

А. Р. Бикташева (ст. преп.) ^а, А. К. Мазитова (д.х.н., проф., зав.каф.) ^б, А. С. Салов (к.т.н., доц.) ^а,
Е. А. Удалова (д.т.н., проф.) ^в, А. А. Габитов (асп.) ^а, М. И. Шаймарданов (магистрант) ^г

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ОБЪЕКТОВ ИНФРАСТРУКТУРЫ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ И НЕФТЕХИМИИ

Уфимский государственный нефтяной технический университет,
^а кафедра «Автомобильные дороги, мосты и транспортные сооружения»,
^б кафедра «Прикладные и естественно-научные дисциплины»
^в кафедра «Физическая и органическая химия»
^г кафедра «Технология нефти и газа»
450064, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1; e-mail: mokko_93@mail.ru

A. R. Biktasheva, A. K. Mazitova, A. S. Salov, E. A. Udalova, A. A. Gabitov, M. I. Shaimardanov

EFFECTIVE OF USING CORROSION INHIBITORS TO INCREASE THE DURABILITY OF OIL REFINING AND PETROCHEMICAL INFRASTRUCTURE FACILITIES

Ufa State Petroleum Technological University
64, Kosmonavtov Str., 450064, Ufa, Russia; e-mail: mokko_93@mail.ru

Получены ингибирующие композиции на основе несимметричных аминотриазинов из доступного нефтехимического сырья. Предложенные составы были испытаны электрохимическим и гравиметрическим методами. Защитная способность полученных соединений и результаты их испытаний показали, что композиции, содержащие несимметричные аминотриазины, перспективны в качестве ингибиторов коррозии на объектах нефтехимической и нефтегазовой промышленности.

Ключевые слова: ингибиторы коррозии; коррозия металла; прогнозирование долговечности; строительные конструкции.

Износ существующих производственных зданий и технических сооружений является одним из негативных факторов, непосредственно влияющих на безопасность эксплуатации оборудования технических установок. В настоящее время значительная часть всего технического комплекса действующих нефтехимических производств в Российской Федерации (построенных в 1960–1970 гг.) уже нуждается в реконструкции ¹.

В 1960–1970-е гг. в результате индустриализации и интенсивного строительства широко внедрялись методы очистки сточных вод, что оказало существенное влияние на состояние и качество

Inhibitors compositions based on unsymmetrical aminotriazines were obtained from available petrochemical raw materials. The proposed compositions were tested by electrochemical and gravimetric methods. The protective ability of the resulting compounds and the results of their tests showed that compositions containing unsymmetrical aminotriazines are promising as corrosion inhibitors in the petrochemical and oil and gas industries.

Key words: corrosion inhibitors; corrosion of metal; durability prediction; building construction

строительных конструкций очистных сооружений. Применение в этих условиях сборных железобетонных конструкций позволило ускорить ввод сооружений в эксплуатацию и решить проблемы очистки сточных вод в соответствии с их стандартами, но, к сожалению, это привело к значительному снижению долговечности сооружений ². Многие ранее построенные очистные сооружения уже непригодны для дальнейшей эксплуатации, поскольку конструкция здания значительно деградировала.

Наиболее серьезное воздействие на работу систем очистки сточных вод оказывают техногенные происшествя на канализационных насосных станциях, приводящие к аварийным ситуациям ³.

Дата поступления 20.08.23

Коррозия металла является одной из важных причин снижения производительности и снижения долговечности технологических конструкций и оборудования⁵.

Причиной коррозии является окислительно-восстановительный процесс, который начинается на поверхности металлов при их химическом или электрохимическом взаимодействии с окружающей средой и приводит к разрушению металлических деталей и конструкций. Наиболее уязвимы с этой точки зрения материалы, состоящие из железа и алюминия и их сплавов.

Чаще всего металлические конструкции контактируют с жидкими средами, содержащими в своем составе различные электролиты, поэтому электрохимическая коррозия является основной причиной разрушения металлов. Для наиболее реальной оценки технического состояния конструкций, подвергшихся коррозии, в первую очередь необходимо определить вид коррозионного разрушения⁶. Это позволит установить связь между коррозионными повреждениями и несущей способностью деталей конструкций и обосновать мероприятия для их усиления и защиты^{7,8}.

Обычно повреждение зданий и сооружений вызывается не одним фактором⁹, а их общим воздействием, при этом заметное влияние одного фактора может привести к усилению воздействия других факторов.

В связи с вышеизложенным, системный анализ факторов, групп и видов коррозии, их воздействия на физико-химические свойства применяемых в конструкциях материалов является актуальной задачей.

Целью настоящей работы стал анализ объектов нефтехимической, нефтегазовой промышленности для выявления типичных дефектов и структурных повреждений в зависимости от степени агрессивности окружающей среды и прогнозирования эффективности использования ингибиторов коррозии для повышения срока службы строительных конструкций.

В качестве объектов исследования представлены очистные сооружения в г. Нефтекамск, очистные сооружения ООО «Газпром нефтехим Салават», сооружения ОАО «Уфахимпром» и очистные сооружения с. Краснохолмский МР Калтасинский район РБ. В результате обследования этих объектов сформирована классификация типичных дефектов (в табл. 1).

Основными мероприятиями, рекомендуемыми для ремонта поврежденных конструкций, являются: торкретирование, антикоррозионное покрытие, восстановление защитного слоя бетона, проникающая гидроизоляция.

На основе анализа физического износа в зависимости от срока службы и условий эксплуатации разработаны ингибиторы коррозии для восстановления металлоконструкций нефтехимических предприятий.

Основой предлагаемых нами ингибиторов коррозии являются производные триазина, получаемые из доступного нефтехимического сырья.

Синтез 4-аминотриазинона-5 **3** был осуществлен в три этапа. На первом этапе был получен этиловый эфир гидразиноксусной кислоты по методике, блок-схема которой представлена на рис. 1.



Рис. 1. Блок-схема получения соединения 1

На втором этапе был синтезирован гидразид гидразиноксусной кислоты **2** по реакции гидразингидрата с этиловым эфиром гидразиноксусной кислоты¹⁰.

Для определения условий гидролиза этилового эфира гидразиноксусной кислоты, при которых выход продукта **2** достигает максимально возможных значений, была проведена серия экспериментов методом «точка-точка» с целью исследования влияния различных факторов на выход гидразида гидразиноксусной кислоты. Так, было установлено, что оптимальным является молярное соотношение реагентов **1** и **2**, равное 1:2. Что касается выбора растворителя (этанол, метанол, водный этанол, диизопропиловый эфир, диметилформамид (ДМФА)), максимальный выход соединения **2** (83%) был достигнут при применении в качестве растворителя ДМФА¹¹. Следует отметить, что изучение зависимости выхода гидразида гидразиноксусной кислоты от температуры показало, что благоприятной является температура 20–25 °С.

**Характерные дефекты железобетонных
и металлических конструкций сооружений предприятий нефтехимпереработки**

Тип сооружения и конструкции	Причины дефектов	Вид воздействия
Железобетон (отстойники, песколовки, шламонакопители, кислые лотки, азротенки, резервуары)	- разрушение основания - обрыв арматуры в трещинах - коррозия закладных элементов - разрушение отмостки - разрушение бетона -отслоение защитного слоя бетона - сквозная фильтрация воды в трещинах днища, стен и покрытия. - трещины под воздействием механических нагрузок, температурно-влажностных деформаций - ускоренное разрушение в условиях знакопеременных температур	- утечка из резервуара воды в грунт - сквозная фильтрация воды в трещинах днища, стен и покрытия - взаимодействие хлора с щелочными компонентами цементного камня (гидроксидом, гидросиликатами и гидроалюминатами кальция) - карбонизация бетона углекислым газом воздуха - солнечная радиация, увлажнение, высушивание - циклическое замораживание и оттаивание - микробиологическая коррозия - карбонизация бетона - ускоренная карбонизация бетона - биологическое поражение - поражение вредителями - взаимодействие растворенной в воде углекислоты с гидроксидом кальция из состава цементного камня с образованием растворимого бикарбоната кальция - взаимодействие хлора с щелочными компонентами цементного камня (гидроксидом, гидросиликатами и гидроалюминатами кальция) - карбонизация бетона углекислым газом воздуха
Металл (песколовки, шламонакопители, кислые лотки)	- снижение несущей способности - коррозия металла - уменьшение площади рабочего сечения	- динамические воздействия - нарушение тепло-влажностного режима

Третьим этапом стала циклизация гидразида гидразиноксусной кислоты в целевой триазин **3** по известной методике ¹² схема реакции представлена на рис. 2.

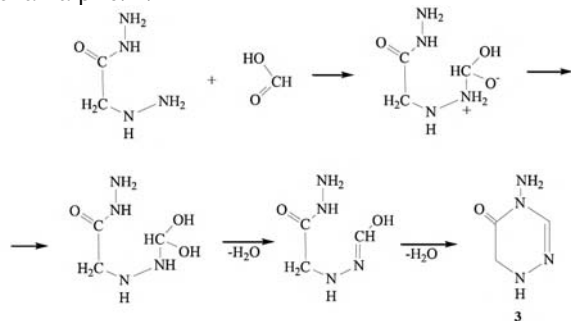


Рис. 2. Образование 4-аминотриазиндиона-5 реакцией циклизации гидразида гидразиноксусной кислоты: мольное соотношение гидразид гидразиноксусной кислоты : муравьиная кислота равно 1:2,5; 3 ч; 105 °C

Наличие химически активной аминогруппы в триазилах позволяет вовлекать их в реакции ацилирования с получением ацилпроизводных и в реакции с альдегидами с получением соответствующих азометинов. Химические превращения аминопроизводных несимметричных триазинов могут расширить диапазон структурных вариаций соединений этого ряда. Используя эту возможность, конденсацией триазина **3** с хлористым бензоилом и уксусным ангидридом нами были получены N-замещенные аминотриазины по общей схеме, представленной на рис. 3.

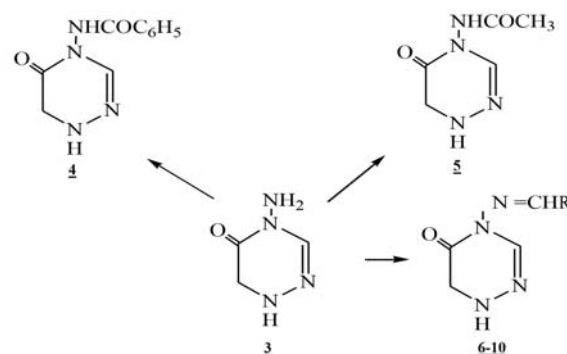


Рис. 3. Химические превращения несимметричных 4-аминотриазинонов-5: R = C₆H₅; CH₃; CH₃CH₂; CH₃(CH₂)₄; CH₃(CH₂)₆

Целевые триазины представляют собой кристаллические вещества желтого и оранжевого цвета, растворимы в ДМФА и в ДМСО (табл. 2).

Полученные производные триазинов были испытаны в качестве ингибиторов коррозии по программе ¹³, включающей два метода.

1. Электрохимический метод – по плотности коррозионного оттока, которая определяется путем экстраполяции тафелевской зоны со значением потенциала коррозии на поляризационной кривой. Испытания проводили на потенциостате типа ПИ-50-1 в электрохимической ячейке с исследуемым электродом из стали Ст20 и хлорсеребряным электродом сравнения, снабженным

Таблица 2

Физико-химические характеристики производных несимметричных 4-аминотриазинонов-5

№	Соед-е	$T_{пл.}, ^\circ\text{C}$	УФ-спектр, нм	Масс-спектр, m/e
4	NHCOC ₆ H ₅	225-226	228, 260	203, 120, 112, 91, 83
5	NHCOCH ₃	216-217	230, 262	112, 83, 58, 29
6	N=CHC ₆ H ₅	230-232	236, 290	187, 158, 118, 69
7	N=CHCH ₃	196-198	240, 280	139, 111, 78, 50

Таблица 3

Состав исследуемых смесей, подготовленных для испытаний

Продукт	Состав, г			Температура смешения, $^\circ\text{C}$
	Активная форма, смесь (№ соединения)	Неонол (марка)	Растворитель (кубовые остатки бутиловых спиртов)	
1	5 (соединение 2)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
2	10 (соединение 2)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
3	6 (соединение 2)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45
4	5 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
5	10 (соединение 3)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
6	6 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45
7	5 (соединение 4)	2.5 (АФ-9-9)	42.5	30-40
8	10 (соединение 3)	2 (АФ-9-10)	42.5	40-45
9	6 (соединение 3)	2.5 (АФ-9-10)	45	40-45

Таблица 4

Защитные свойства производных несимметричных 4-аминотриазинонов-5 по отношению к Ст20

№ соед.	Защитный эффект, %			
	Электрохимический метод		Гравиметрический метод	
3	Модельная среда	Кислая среда	Модельная среда	Реальная пластовая среда
4	90.5	86.4	91.0	92.0
5	93.3	92.5	93.4	95.5

платиновым вспомогательным электродом при концентрации соединений 100 мг/л в модельной и кислой (рН=3) среде ^{14, 15}.

Защитное действие соединений оценивали путем сравнения плотностей, измеренных в неингибированной и ингибированной средах.

2. Гравиметрический метод – определение потери массы металлических образцов за время их пребывания в испытываемой среде. Испытания проводили в аппарате с мешалкой со скоростью течения испытываемой среды 1.0 м/с на образцах из стали марки Ст20 ¹⁶.

Степень защиты от коррозии (%) определяли по формуле:

$$Z = (V_{k0} - V_{ki}) \cdot 100 / V_{k0}$$

где V_{k0} – скорость коррозии образцов в неингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$;

V_{ki} – скорость коррозии образцов в ингибированной среде, $\text{г} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1}$.

При обработке результатов измерений использовали Q -критерий, при этом стандартная ошибка при числе параллельных измерений $n=6$ и коэффициенте Стьюдента $t = 2.57$ составляла 5–10 %.

Состав модельных и реальных смесей для испытаний приведен в табл. 3. Результаты испытаний производных триазинов представлены в табл. 4.

Полученные предварительные данные свидетельствуют о том, что в целом испытанные соединения обладают защитной способностью от 89.0 до 95.5 %. Синтезированные соединения рекомендованы к дальнейшим испытаниям в эксплуатационных условиях.

В табл. 5 представлены результаты испытаний продуктов – ингибиторов коррозии на защитную активность.

Таблица 5

Испытания ингибиторов коррозии на защитную активность (конц-я HCl 23%, дозировка ингибитора 50 мг/л)

№ опыта	Продукт	Степень защиты, %
1	продукт 1	95.4
2	продукт 2	92.4
3	продукт 3	94.0
4	продукт 4	97.1
5	продукт 5	98.2
6	продукт 6	97.5
7	продукт 7	93.1
8	продукт 8	96.0
9	продукт 9	94.1

Таким образом, композиции, содержащие несимметричные аминотриазины, перспективны в качестве ингибиторов коррозии на объектах нефтехимической и нефтегазовой промышленности.

Литература

1. Мастобаев Б.Н., Муталлапов Н.Г., Прохоров А.Д., Коробков Г.Е., Дмитриева Т.В. Развитие системы нефтепродуктообеспечения России. – СПб.: Недра, 2006. – 320 с.
2. Zentsov V.N., Sabitova A.A., Sayfullin R.R., Raizer Yu.S., Nazarov V.N. Enhancement of industrial wastewater treatment process using new generation filters // *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*. 2018. Т. 41. № 2. С. 18-21.
3. Бикташева А.Р., Мухамедзянов Р.Р., Салов А.С., Удалова Е.А., Габитов А.И. Развитие методов усиления и восстановления объектов инфраструктуры нефтепереработки и нефтехимии // *История и педагогика естествознания*. – 2023. – №1. – С.30-33.
4. Bedov A., Gabitov A., Gaysin A., Salov A. Engineering solutions for heart efficient exterior walls in climatic condition of the Republic of Bashkortostan // *E3S Web of Conferences*. – 2019. – V.97. – Art. no.02039.
5. Родин М.В., Афанасьев В.Ю. Методы защиты металлических конструкций от коррозии // *Аллея науки*. – 2018. – Т.3, №6 (22). – С.341-344.
6. Gabitov A.I., Udalova E.A., Salov A.S., Chernova A.R. Outlook in making criteria for assessing progressive collapse of buildings and facilities // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*. – 2020. – P.022085.
7. Троцкий В.А. и др. Развитие ультразвукового контроля в нефтегазовой отрасли // *Техническая диагностика и неразрушающий контроль*. – 2006. – №1. – С.38-42.
8. Казарновский В. С. и др. Техническая эксплуатация зданий и сооружений железнодорожного транспорта. – М.: Маршрут, 2006. – 267 с.
9. Gabitov A.I., Gaisin A.M., Udalova E.A., Salov A.S., Yamilova V.V. Energy efficient technologies for the construction and buildings reconstruction // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*. – 2020. – P.022086.
10. Мазитова А.К., Сухарева И.А., Аминова Г.Ф., Галиева Д.Р. Исследование методов синтеза 1,2,4-аминотриазин // *Баш. хим. ж.* – 2007. – Т.14, №2. – С.25-29.
11. Faizullina S.R., Sadykova D.R., Klyavlin M.S., Rysaev D.U., Mazitova A.K. Synthesis of compounds of the 1,2,4-aminotriazines series // *Сетевое издание «Нефтегазовое дело»*. – 2013. – №6. – С.552-562.
12. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Гоник А.А., Ахияров Р.Ж., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т.4. Теория и практика противокоррозионной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов. – М.: Интер, 2007. – 300 с.
13. ГОСТ Р 9.905-2007 Единая система защиты от коррозии и старения. Методы коррозионных испытаний. – М.: Стандартинформ, 2020. – 20 с.
14. Солоп Г.Р., Шавшукова С.Ю., Бугай Д.Е., Злотский С.С., Габитов А.И. Разработка органических ингибиторов коррозии оборудования нефтяных производств // *Вестник Академии наук Республики Башкортостан*. – 2015. – Т.20, №4 (80). – С.74-82.
15. Бугай Д.Е., Габитов А.И., Махашвили Ю.А. Защита нефтегазового и нефтехимического оборудования от сероводородной коррозии органическими инги-

References

1. Mastobaev B.N., Mutallapov N.G., Prokhorov A.D., Korobkov G.E., Dmitrieva T.V. *Razvitiye sistemy nefteproduktoobespecheniya Rossii* [Development of the oil product supply system for Russia]. St. Petersburg, Nedra Publ., 2006, 320 p.
2. Zentsov V.N., Sabitova A.A., Sayfullin R.R., Raizer Yu.S., Nazarov V.N. [Enhancement of industrial wastewater treatment process using new generation filters]. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 2018, vol.41, no.2, pp.18-21.
3. Biktasheva A.R., Mukhamedzyanov R.R., Salov A.S., Udalova E.A., Gabitov A.I. *Razvitiye metodov usileniya i vosstanovleniya obyekтов infrastruktury neftepererabotki i neftekhimii* [Development of methods for strengthening and restoring oil refining and petrochemical infrastructure facilities]. *Istoriya i pedagogika yestestvoznaniya* [History and pedagogy of natural science], 2023, no.1, pp.30-33.
4. Bedov A., Gabitov A., Gaysin A., Salov A. [Engineering solutions for heart efficient exterior walls in climatic condition of the Republic of Bashkortostan]. *E3S Web of Conferences*, 2019, vol.97, art. no.02039.
5. Rodin M.V., Afanasyev V.Yu. *Metody zashchity metallicheskih konstruktsiy ot korrozii* [Methods for protecting metal structures from corrosion]. *Alleya nauki* [Alley of Science], 2018, vol.3, no.6(22), pp.341-344.
6. Gabitov A.I., Udalova E.A., Salov A.S., Chernova A.R. [Outlook in making criteria for assessing progressive collapse of buildings and facilities]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*, 2020, p.022085.
7. Trotsky V.A. and oth. *Razvitiye ul'trazvukovogo kontrolya v neftegazovoy otrasli* [Development of ultrasonic testing in the oil and gas industry]. *Tekhnicheskaya diagnostika i nerazrushayushchiy kontrol* [Technical diagnostics and non-destructive testing], 2006, no.1, pp.38-42.
8. Kazarnovsky V.S. et al. *Tekhnicheskaya ekspluatatsiya zdaniy i sooruzheniy zheleznodorozhnogo transporta* [Technical operation of buildings and structures of railway transport]. Moscow, Marshrut Publ., 2006, 267 p.
9. Gabitov A.I., Gaisin A.M., Udalova E.A., Salov A.S., Yamilova V.V. [Energy efficient technologies for the construction and buildings reconstruction]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. International Science and Technology Conference «FarEastCon 2019»*, 2020, p.022086.
10. Mazitova A.K., Sukhareva I.A., Aminova G.F., Galieva D.R. *Issledovaniye metodov sinteza 1,2,4-aminotriazinov* [Study of methods for the synthesis of 1,2,4-aminotriazines]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal* [Bashkir Chemical Journal], 2007, vol.14, no.2, pp.25-29.
11. Faizullina S.R., Sadykova D.R., Klyavlin M.S., Rysaev D.U., Mazitova A.K. [Synthesis of compounds of the 1,2,4-aminotriazines series]. *Oil and gas business*, 2013, no.6, pp.552-562.
12. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Gonik A.A., Akhiyarov R.Zh., Kalimullin A.A. *Ingibitory korrozii. T.4. Teoriya i praktika protivokorroziionnoy zashchity neftepromyslovogo oborudovaniya i truboprovodov* [Corrosion inhibitors. V.4. Theory and practice of anti-corrosion protection of oilfield equipment and pipelines]. Moscow, Inter Publ., 2007, 300 p.

- биторами // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ.– 1991.– №9-10.– С. 3.
16. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И., Голубев М.В., Лаптев А.Б., Калимуллин А.А. Ингибиторы коррозии. Т. 1 Основы теории и практики применения.– Уфа: Изд-во «Реактив», 1997.– 296 с.
 13. GOST R 9.905-2007 *Yedinaya sistema zashchity ot korrozii i stareniya. Metody korroziionnykh ispytaniy* [State Standat GOST R 9.905-2007 Unified system of protection against corrosion and aging. Methods of corrosion tests]. Moscow, Standartinform Publ., 2020, 20 с.
 14. Solop G.R., Shavshukova S.Yu., Bugai D.E., Zlotsky S.S., Gabitov A.I. *Razrabotka organicheskikh ingibitorov korrozii oborudovaniya neftyanykh proizvodstv* [Development of organic corrosion inhibitors for oil production equipment]. *Vestnik Akademii nauk Respubliki Bashkortostan* [Bulletin of the Academy of Sciences of the Republic of Bashkortostan], 2015, vol.20, no.4(80), pp.74-82.
 15. Bugai D.E., Gabitov A.I., Makhoshvili Yu.A. *Zashchita neftegazovogo i neftekhimicheskogo oborudovaniya ot serovodorodnoy korrozii organicheskimi ingibitorami* [Protection of oil and gas and petrochemical equipment from hydrogen sulfide corrosion with organic inhibitors]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Neft' i gaz* [News of higher educational institutions. Oil and gas], 1991, no.9-10, p.3.
 16. Rakhmankulov D.L., Bugai D.E., Gabitov A.I., Golubev M.V., Laptev A.B., Kalimullin A.A. *Ingibitory korrozii. T.1. Osnovy teorii i praktiki primeneniya* [Corrosion inhibitors. V.1. Fundamentals of theory and practice of application]. Ufa, Reaktiv Publ., 1997, 296 p.