

УДК 665.6/.7

Фазуллин Д.Д., ведущий инженер, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»;

Маврин Г.В., кандидат химических наук, доцент, Набережночелнинский институт ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет».

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОНЦЕНТРАТА ОТРАБОТАННОЙ ЭМУЛЬСИИ «ИНКАМ-1» В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ

Аннотаци.: Исследован состав концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1», которая образуется в результате мембранного разделения отработанной эмульсии. Основные компоненты концентрата: нефтепродукты, жиры, НПАВ. Проведены исследования физико-химических свойств концентрата: водородный показатель, плотность, растворимость. Проведены коррозионные испытания для стали марки «Сталь 20», с использованием концентрата отработанной эмульсии Инкам-1 в качестве ингибитора коррозии. Определена скорость коррозии, степень защиты стали и оптимальная концентрация ингибитора коррозии. Проведены сравнительные коррозионные испытания с ингибиторами коррозии марок: «Амфикор-Н» и «СНПХ». В связи с положительными результатами испытаний, возможно использование в качестве ИК концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1».

Ключевые слова: эмульсия, ингибитор коррозии, скорость коррозии, нефтепродукты, сталь.

Основным назначением ингибиторов коррозии является снижение агрессивности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. Это достигается путем введения ингибитора в коррозионную среду, в результате чего резко уменьшается сольватационная активность ее ионов, атомов и молекул. Кроме того, падает и их способность к ассимиляции электронов, покидающих поверхность металла в ходе его поляризации. На металле образуется моно- или полиатомная адсорбционная пленка, которая существенно ограничивает площадь контакта поверхности с коррозионной средой и служит весьма надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения. При этом важно, чтобы ингибитор обладал хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной

способностью как на ювенильной поверхности металла, так и на образующихся, на нем пленках различной природы.

По механизму действия ингибиторы делятся на адсорбционные и пассивационные. Ингибиторы-пассиваторы вызывают формирование на поверхности металла защитной пленки и способствуют переходу металла в пассивное состояние. Наиболее широко пассиваторы применяются для борьбы с коррозией в нейтральных или близких к ним средах, где коррозия протекает преимущественно с кислородной деполяризацией. Механизм действия таких ингибиторов различен и в значительной степени определяется их химическим составом и строением. Различают несколько видов пассивирующих ингибиторов, например, неорганические вещества с окислительными свойствами (нитриты, молибдаты, хроматы).

Наиболее широко распространенными являются ингибиторы на основе азотсодержащих соединений. Защитный эффект проявляют алифатические амины и их соли, аминокислоты, азометины, анилины, гидразиды, имидазы, акрилонитрилы, имины, азотсодержащие пятичленные (бензимидазолы, имидазолины, бензотриазолы и т.д.) и шестичленные (пиридины, хинолины, пиперидины и т.д.) гетероциклы [1].

Предложена классификация ИК, как ПАВ с делением их на водорастворимые (ВИК), водомаслорастворимые (ВМИК) и маслорастворимые (МИК). ВИК, ВМИК и МИК всех типов являются ПАВ, которые по олеофильно-гидрофильному или гидрофильно-липофильному балансу и критической концентрации мицеллообразования в полярной или малополярной среде делятся на пять групп.

По механизму действия ВМИК и МИК в неполярных (углеводородных средах) согласно предложенной классификации делятся на ИК хемосорбционного типа доноры или акцепторы электронов, на ИК адсорбционного (экранирующего типа) и на быстродействующие, водовытесняющие вещества [2].

В настоящее время применяются такие ИК, как «Амфикор», «СНПХ-1004». Данные реагенты зарекомендовали себя положительно, но недостатком является высокая стоимость реагентов. Встает вопрос о разработки новых химических реагентов, не уступающих защитным свойствам современных ингибиторов коррозии (ИК) и обладающие низкой стоимостью.

В связи с этим целью настоящей работы заключается в снижение техногенной опасности на нефтепромысловом оборудовании, путем использования концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1», полученного мембранным разделением в качестве ИК.

Отработанные СОЖ, представляют собой 3-10 % -ные растворы эмульсолов, в состав которых входят индустриальные масла, асидол, этиленгликоль, нитрит натрия и другие вещества [3, 4]. На машиностроительных предприятиях используются СОЖ с коротким сроком эксплуатации, так и достаточно стойкие со сроком использования несколько месяцев. Наиболее потребляемым заводами ПАО «КАМАЗ» является СОЖ марки «Инкам-1» более 4000 т/год, остальные виды СОЖ используются менее 1000 т/год. Поэтому в качестве объекта исследования выбрана эмульсия марки «Инкам-1».

Эмульсия марки «Инкам-1» – система, включающая в себя минеральное масло, эмульгаторы, ингибитор коррозии, бактерицидную добавку и воду. Применяется для обработки чугуна, цветных металлов, алюминиевых сплавов, сталей в концентрации 3-15 % масс. Эмульсия с содержанием концентрата 3 % (масс.) выдерживает испытания на коррозионную агрессивность методом контактных пар в течение 168 часов. Обладает стабильным запасом щелочности, эмульгируемости, биостойкости, антикоррозионной защиты при высоких смазочных свойствах. Производитель – ООО "Иниш", г. Смоленск [5].

После очистки по технологической схеме на основе мембранных методов очистки проведены испытания по очистке отработанной эмульсии

марки «Инкам-1» [6]. Концентрат эмульсии, полученный после мембранного разделения предложено использовать в качестве ингибитора коррозии. Для дальнейшего использования определен его компонентный состав, результаты представлены в рисунке 1.

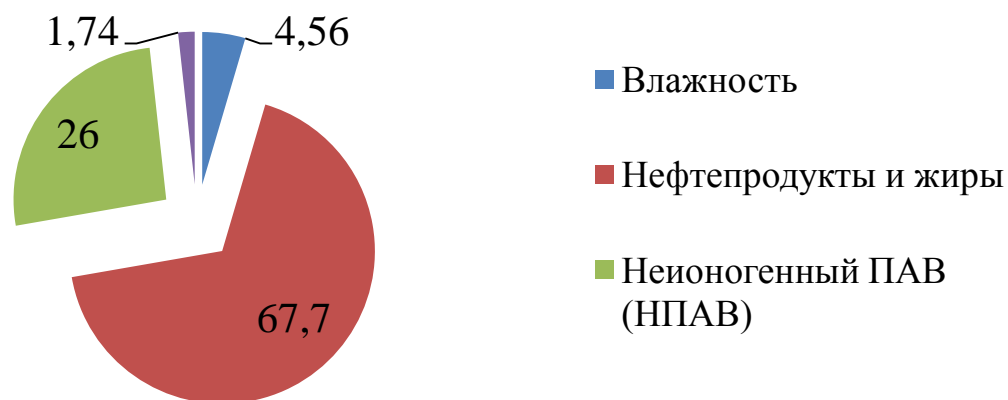


Рис.1.

Компонентный состав концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1»

Из рисунка 1 следует, в составе концентрата отработанной СОЖ Инкам-1 основные компоненты НП и НПАВ, также в составе присутствует вода и механические примеси.

Используемые в настоящее время ИК состоят в основном из НПАВ – четвертичные аммониевые основания; фосфиты и фосфаты; диалкил- и диарилдифосфаты цинка и других металлов, нитрованные масла, окисленный петролатум, полные и неполные (кислые) сложные эфиры, продукты оксиэтилирования и оксипропилирования [7].

Для сравнения свойств концентрата отработанной СОЖ «Инкам-1» с серийно выпускаемыми ИК провели исследования физико-химических свойств: водородный показатель, плотность, исследование растворимости.

Значения водородного показателя (рН) концентрата определили согласно методики [8] для твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом.

Для определения плотности ингибитора использовали методику, основанные на ГОСТ 3900. «Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности». Сущность метода заключается в погружении ареометра в испытуемую жидкость, снятии показания по шкале ареометра при температуре определения и пересчете результатов на плотность при температуре 20° С.

Так же определили растворимость концентрата следующим способом. Испытания для определения и растворимости, и диспергируемости провели в стеклянной прозрачной химической посуде с пробкой при комнатной температуре. В них готовили смеси ингибитора в исследуемом растворителе различных концентраций (от 0 до 50%). Смеси интенсивно перемешивали встряхиванием. При этом ингибитор должен либо растворяться, либо диспергируясь, образовывать эмульсию. Для практики имеет значение устойчивость возникшего состояния. Оба показателя оцениваются визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете периодически в течение интервала времени от 1 ч до 7 сут. [9].

Результаты исследований физико-химических свойств сравнены с наиболее часто применяемыми в нефтедобыче ИК (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства ингибиторов коррозии

Ингибитор коррозии	Показатель		
	pH, ед pH	Плотность, г/см ³	Растворимость
Концентрат отраб. «Инкам-1»	6,9±0,1	0,940 ± 0,047	Образует эмульсию в воде
«СНПХ-1004»	6 – 9	0,880 ± 0,044	Растворим в воде, спиртах
«НАПОР-1007»	6 – 9	0,890 ± 0,045	Растворим в ароматических углеводородах, спиртах, в воде диспергирует
«Амфикор»	5,5 – 7	-	Растворим в воде и спиртах В нефти растворяется ограниченно

По результатам исследованных показателей концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1» ближе по свойствам с ИК марки «НАПОР-1007». Вследствие схожести физико-химических свойств, концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1», использовали концентрат в качестве ИК и провели испытания на защитные свойства от коррозии.

Проведены испытания в коррозионной среде для стали марки «Сталь 20» гравиметрическим методом по ГОСТ 9.506-87 («Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах»). В качестве металлических образцов использовали металлические пластины прямоугольной формы размером 70x35x0,5 мм из стали марки «Сталь 20», из которой изготавливаются трубопроводы для нефтепромысла. Для активации поверхности перед испытанием образцы погружали на 1 минуту в раствор 15%-ной соляной кислоты (HCl), затем тщательно промывали проточной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой. Непосредственно перед испытанием образцы взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г. Образцы навешивали на подвеску, помещали в стеклянный стакан. Для создания динамических условий в растворы перемешивали с помощью магнитных мешалок. В качестве испытываемой среды использовали ингибированные и неингибированные модельные пластовые воды, приготовленные согласно ГОСТ 9.506-97, объемом по 130 см³. В качестве ИК добавляли концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1» [11].

Для определения потери массы образцов поверхность очищали от продуктов коррозии бензином, спиртом и мягкой антикоррозионной резинкой, тщательно промывали водопроводной и дистиллированной водой, высушивали фильтровальной бумагой. И взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Результаты испытаний в коррозионной среде представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии и степени защиты стали (марки «Сталь 20») от концентрации ИК

Коррозионная среда	Дозировка ИК	Средняя скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
Пластовая вода без добавок	-	0,1465	-
+ 0,2 см ³ конц. Инкам-1	1,5 г/дм ³	0,1010	22,1
+ 0,5 см ³ конц. Инкам-1	3,8 г/дм ³	0,1065	27,3
+ 1 см ³ конц. Инкам-1	7,7 г/дм ³	0,1095	25,3
+ 5 см ³ конц. Инкам-1	38,5 г/дм ³	0,1282	12,4

Результаты исследований показали, что при использовании в качестве ИК концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1» скорость коррозии снижается. Оптимальной концентрацией, ИК при которой достигается максимальная степень защиты в 27,3%, определена концентрация 3,8 г/дм³.

Так же проведены коррозионные испытания с добавлением серийно выпускаемых ингибиторов коррозии.

Таблица 3

Результаты испытаний на скорость коррозии и степени защиты стали (марки «Сталь 20»)

Коррозионная среда	Дозировка ИК	Средняя скорость коррозии, мм/год	Степень защиты, %
Пластовая вода без добавок	-	0,1109	-
«СНПХ-1004»	3,8 г/дм ³	0,0173	84,4
«Амфикор»-Н		0,0518	53,3
Конц. «Инкам-1»		0,0794	28,4

Из таблицы 3 видно, что при одинаковых условиях испытаний высокую степень защиты среди представленных показал ИК марки «СНПХ-1004». Худшими показателями степени защиты стали обладает ИК – концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1». Но так как серийно выпускаемые ИК дорого стоят, а концентрат отработанной эмульсии образуется как отход от очистки водомасляных эмульсий. Поэтому возможно использование в

качестве дешевого ИК концентрат отработанной эмульсии «Инкам-1» полученный после мембранного разделения.

Литература

1. Хайруллина Э.Р. Опыт и перспективы ингибиторы защиты нефтепромыслового оборудования // Нефтегазовое дело. - 2004
2. Тронов В.П. Вопросы подготовки нефти, газа и воды за рубежом. - М.: ВНИОЭНГ, 1974.
3. Костюк В.И. Очистка сточных вод машиностроительных предприятий : для инженеров и учащихся втузов. – Киев: Техника, 1990.
4. Евдокимов, А.Ю. Экологические проблемы рационального использования отработанных смазочных материалов: автореферат дисс, ... докт. техн. наук. - М., 1997..
5. ПНД Ф 14.1:2.98-97 Количественный химический анализ вод. Методика выполнения измерений жесткости в пробах природных и очищенных сточных вод.
6. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В. Технология очистки водоземulsionных сточных вод с доочисткой мембранными и сорбционными методами // Технологии нефти и газа. – 2014. - №4(93).
7. Ключников Н.Г. В кн.: Ингибиторы коррозии металлов. - М.: Судостроение, 1965.
8. ПНД Ф 16.2.2:2.3:3.33-02 — Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений значения водородного показателя (рН) твердых и жидких отходов производства и потребления, осадков, шламов, активного ила, донных отложений потенциометрическим методом.
9. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности. – М.: РАО "Газпром", ВНИИГАЗ, 1996.
10. Виноградов С.Н., Волчихин В.И., Ширина Е.В., Мещерская А.С. Исследование коррозионной стойкости конструкционных сталей в пластовой воде // Технические науки. Машиностроение и машиноведение – 2008. - №4.

11. Фазуллин Д.Д., Маврин Г.В., Шайхиев И. Г. Исследование свойств концентрата отработанной эмульсии «Инкам-1» в качестве ингибитора коррозии // Вестник технологического университета. – 2015. - №15. – Т.18.

Fazullin D.D. Lead Engineer, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University

Mavrin G.V. candidate of chemistry Sciences, assistant professor, Naberezhnye Chelny Institute of Kazan (Volga region) Federal University

THE STUDY OF THE PROPERTIES OF THE CONCENTRATE WASTEWATER EMULSIONS "INKAM-1" AS A CORROSION INHIBITOR

Abstract: We Investigated the composition of the concentrate wastewater emulsions "Inkam-1", which is formed by membrane separation of the waste emulsion. The main components of the concentrate: oil products, fats and nonionic surfactants. Conducted study of the physicochemical properties of the concentrate: pH, density, solubility. Conducted corrosion tests for steel "Steel 20", using a concentrate waste emulsion Inkam-1 as a corrosion inhibitor. Determined the corrosion rate, the degree of protection of steel and the optimum concentration of the corrosion inhibitor. Comparative corrosion tests with the corrosion inhibitors brands: "Amphicor-N" and "CNPH". In connection with positive test results, can be used as corrosion inhibitor concentrate wastewater emulsions "Inkam-1".

Key words: emulsion, corrosion inhibitor, corrosion, oil products, steel.