

УДК 620.197.3

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ИНГИБИТОРА КИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ ПОЭТАПНЫХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

В. И. Мишуров, Е. Ю. Вишневецкая, Е. Д. Макуха, К. Р. Фоменко

Донской государственной технической университет (г. Ростов-на-Дону, Российская Федерация)

Применение ингибиторов коррозии металлов на основе различных отходов химических производств экономически и экологически оправданно. Известным и распространенным технологически важным побочным продуктом различных производств является масло ПОД (продукт окисления и дегидрирования). На основе продуктов его синтетической модификации предложен эффективный ингибитор кислотной коррозии марки ВНПП-2В. Цель статьи — дать краткую характеристику процессов его получения, проанализировать некоторые исследовательские задачи, возникшие в ходе применения ингибитора на реальных объектах.

Ключевые слова: низкоуглеродистая сталь, кислотная коррозия, ингибитор, масло ПОД, ВНПП-2В.

EXPERIENCE IN THE DEVELOPMENT OF ACID CORROSION INHIBITOR BASED ON gradual WASTE OF CAPROLACTAM PRODUCTION

V. I. Mishurov, E. Yu. Vishnevetskaya, E. D. Makukha, K. R. Fomenko

Don State Technical University (Rostov-on-Don, Russian Federation)

The use of metal corrosion inhibitors based on various wastes of chemical production is economically and environmentally reasonable. A known and common technologically important by-product is the oil POD (Product of Oxidation and Dehydrogenation). Based on products of its synthetic modification, an effective acid corrosion inhibitor of the brand VNPP-2V has been proposed. The article provides a brief description of the process to obtain it. In addition, some research problems arising in the course of its application on real objects are considered.

Keywords: mild steel, acid corrosion, inhibitor, oil POD, VNPP-2V.

Введение. Защита металлов от коррозии с использованием ингибиторов успешно применяется в различных отраслях промышленности. Эффективными ингибирующими добавками могут выступать отходы различных химических производств [1–3].

Одним из важнейших исходных компонентов для получения пластмасс и искусственных волокон является капролактама [4]. Более 95% предприятий по производству капролактама выбирают бензольный или фенольный процессы получения готового продукта. Оба они являются многостадийными и сопровождаются образованием побочного продукта — масла ПОД (продукт окисления и дегидрирования). Данные отходы представляют собой смесь высококипящих продуктов окисления циклогексана и дегидрирования циклогексанола.

Известно, что масло ПОД обладает ингибирующим действием, в том числе по отношению к стали в солянокислых растворах [5]. Авторами [6] показано, что в большей степени защитные свойства продукта определяются содержанием в нем димеров и олигомеров циклогексанона. В зависимости от состава масла ПОД могут быть достигнуты защитные эффекты до 85–90% (в 20% соляной кислоте при концентрации 1 масс.%).

Синтез активного компонента ингибитора. Увеличение защитных функций масла ПОД возможно при его модификации путем замены у основных компонентов смеси карбонильных групп на amino- и иминогруппы. Одновременно с этим в ходе синтетических превращений увеличивается содержание димерных компонентов за счет протекания реакции конденсации [7–8]. Подобный принцип был применен при разработке промышленного ингибитора кислотной коррозии ВПП-2В на предприятии «Инкормет», г. Ростов-на-Дону. Синтетическая обработка масла ПОД при этом осуществляется в среде формалина. В качестве аминирующего реагента используется уротропин, который берется в соотношении 1:4 по отношению к загрузке масла ПОД. Модификация осуществляется в ходе синтеза в среде формалина. Степень разложения уротропина и глубина реакции регулируются температурным режимом и временем синтеза.

Выделение активного компонента ингибитора. Конечный выделяемый продукт синтеза должен легко взаимодействовать с водными растворами, для чего в реакционную смесь также вносятся растворители-экстрагенты. В качестве подобных растворителей могут быть использованы соединения гликолевого ряда. По окончании обработки масла ПОД и после расслоения удается отделить 70–80% водорастворимой части (добавка «Низ»), наиболее богатой ингибирующими компонентами. Степень защиты добавки «Низ» составляет в среднем 99,8% в 27% соляной кислоте при концентрации 5–20 г/л. Наилучшие результаты как по степени выделения продукта, так и по ингибирующей функции были получены при использовании технического диэтиленгликоля. Сравнительные характеристики степени извлечения добавки «Низ» и ее ингибиторные свойства (степень защиты, %) в зависимости от применяемого для расслоения растворителя представлены в табл. 1.

Таблица 1

Ингибирующая способность добавки «Низ» по отношению к коррозии стали ст3 при температуре 100 °С в 27% соляной кислоте

Экстрагент	Степень извлечения, %	Степень защиты, %, в зависимости от концентрации добавки		
		5 г/л	10 г/л	20 г/л
Пылеподавитель	80,00	99,72	99,80	99,84
Диэтиленгликоль	80,00	99,77	99,86	99,88
Триэтиленгликоль	77,00	98,53	98,70	99,61

Составы ингибирующей композиции. Для приготовления ингибитора ВПП-2В добавку «Низ» разбавляют водно-гликолевым растворителем практически в два раза. Для поддержания заданной защитной функции в состав также вводят до 5 масс.% уротропина. Готовая композиция обеспечивает степень защиты до 99,9% при концентрации 20 г/л.

Составы ингибитора довольно гибкие и допускают введение вспомогательных компонентов, например, гидрофобизатора (катаПАВ), эмульгатора (оксиПАВ), биоцида (катасол). Содержание указанных реагентов не превышает 1%. Получая новые физико-химические свойства, композиция ингибитора не теряет своих защитных функций, а в некоторых случаях они наоборот немного улучшаются. Сравнение защитных свойств чистого состава ВПП-2В и в присутствии отдельных добавок приведено в табл. 2.

Ингибирующая способность ВНПП-2В по отношению к коррозии стали ст 3 при температуре 100 °С в 27% соляной кислоте

Состав композиции ингибитора	Степень защиты, %, в зависимости от концентрации добавки		
	5 г/л	10 г/л	20 г/л
ВНПП-2В	99,75	99,81	99,91
ВНПП-2В + катаПАВ	99,57	99,80	99,85
ВНПП-2В + катасол	99,80	99,83	99,84
ВНПП-2В + пропаргиловый спирт	99,88	99,88	99,88

Что касается высокоэффективных промышленных ингибиторов кислотной коррозии, то увеличение степеней защиты даже на доли процента делает их более конкурентоспособными. В этой связи важной исследовательской задачей является поиск компонентов-синергетиков, добавление которых в состав композиции приведет к заметному повышению защитных свойств. Исследования, проводимые в этом направлении, показали, что в качестве подобного компонента возможно использование пропаргилового спирта технической чистоты. При введении в состав ингибитора до 10% пропаргилового спирта наблюдается стабилизация его защитных свойств (см. табл. 2).

При длительном хранении готового ингибитора в жаркий летний период наблюдался процесс коррозии железных емкостей и железнодорожных цистерн, используемых для его транспортировки. В ходе лабораторных испытаний было установлено, что составы ингибитора обладают кислотными свойствами ($\text{pH} \approx 5$), которые усиливаются со временем экспозиции. Для решения данной проблемы предложено введение в готовый состав композиции до 0,5% гидроксида калия, что позволяет добиться начального уровня кислотности около 8–9 единиц, который со временем снижается, но остается в диапазоне нейтральных значений. Защитные свойства подобных составов ингибитора при этом не снижаются.

Заключение. Ингибитор ВНПП-2В применяется в нефтедобывающей промышленности, проявляет высокие защитные свойства в 15–27% соляной кислоте, а также смеси соляной и фтористоводородной кислот, в том числе и при высоких температурах. Важным его свойством является сохранение стабильности и высоких защитных характеристик при длительной экспозиции в концентрированных солянокислых растворах. Простота базового состава ингибирующей композиции позволяет варьировать свойства готового продукта путем внедрения дополнительных компонентов, тем самым удается выполнить пожелания конкретного заказчика и сохранять высокую конкурентоспособность готового продукта.

Библиографический список

1. Изучение влияния поэтапных отходов производства поливинилпирролидона на кислотную коррозию ряда металлов / Н. А. Белоусова, Н. А., В. П. Григорьев, Е. В. Плеханова, С. П. Шпанько // Коррозия: материалы, защита. — 2015. — № 8. — С. 13–17.
2. Ингибитор коррозии нефтепромысловых сред на основе азотсодержащих соединений и отходов хлорорганического производства / Г. Р. Хайдарова, А. А. Исламутдинова, Ю. К. Дмитриев [и др.] // Нефтегазовое дело. — 2015. — Т. 13, № 4. — С. 163–168.
3. Продукты конверсии биомассы как ингибиторы коррозии стали / В. И. Мишуров, Е. Н. Шубина, В. А. Клушин [и др.] // Журнал прикладной химии. — 2019. — Т. 92, № 5. — С. 585–589.

4. Производство капролактама / под ред. В. И. Овчинникова, В. Р. Ручинского. — Москва : Химия, 1977. — 263 с.

5. Остапенко, Г. И. Исследование отходов производства капролактама в качестве ингибитора коррозии сталей в соляной кислоте / Г. И. Остапенко, П. А. Глухов, С. Я. Садивский // Коррозия: материалы, защита. — 2009. — № 12. — С. 14–20.

6. Ингибирующая активность масла ПОД / В. С. Писарева, П. А. Глухов, В. В. Бекин [и др.] // Башкирский химический журнал. — 2011. — Т. 18, № 4. — С. 41–45.

7. Писарева, В. С. Влияние модифицирующих добавок на защитный эффект ингибирующих композиций на основе масла ПОД / В. С. Писарева, П. А. Глухов, Е. И. Хмелевская // Башкирский химический журнал. — 2012. — Т. 19, № 1. — С. 30–34.

8. Получение и исследование продукта конденсации и аминирования циклогексанона как ингибитора коррозии сталей в кислой среде / Г. И. Остапенко, П. А. Глухов, А. С. Бунев [и др.] // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. — 2012. — № 4 (22). — С. 107–111.

Об авторах:

Мишуров Владимир Игоревич, доцент кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), кандидат химических наук, yimishurov@gmail.com

Вишневецкая Евгения Юрьевна, магистрантка кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), ev.vishnevetskaya@gmail.com

Макуха Екатерина Дмитриевна, магистрантка кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), ekaterinamakuha2980@gmail.com

Фоменко Кристина Романовна, магистрантка кафедры «Химические технологии нефтегазового комплекса» Донского государственного технического университета (344003, РФ, г. Ростов-на-Дону, пл. Гагарина, 1), fomenko-kristya@yandex.ru