

Новые консервационные составы с безопасным ингибитором коррозии

В.И. Трусов

доктор технических наук, профессор,
заведующий кафедрой химии¹;
Vtrui2008@mail.ru

Р.С. Крымская

соискатель²
rysonok@mail.ru

Бать Тхи Ми Хьен

кандидат технических наук, преподаватель³
vietnam2009@mail.ru

¹Санкт-Петербургский государственный морской технический университет,
Санкт-Петербург, Россия

²Университет промышленности им. Хошимина,
Хошимин, Вьетнам

Противокоррозионная защита актуальна при разработке методов проектирования, сооружения и эксплуатации сухопутных и морских нефтегазопроводов, нефтебаз и газонефтехранилищ и направлена на минимизацию рисков отказа. Задачи временной защиты от коррозии (консервации) наиболее успешно решаются с помощью контактных и летучих ингибиторов атмосферной коррозии. К сожалению, большинство ингибиторов являются производными аминов и нитритов, а это чрезвычайно опасные химические вещества, как для человека, так и окружающей среды. Они не удовлетворяют современным требованиям промышленной экологии. Поэтому необходимо вести разработку менее опасных средств консервации.

В ингибиторе коррозии «ФМТ» нами использованы в качестве основы жирные кислоты таллового масла (ЖКТМ), а взамен высокотоксичных аминов — также азотсодержащие, но нетоксичные производные хлорофилла. ЖКТМ обладают защитными свойствами и применяются в различных ингибирующих композициях. Для усиления защиты их нейтрализуют, этерифицируют и т.д. В нашем случае эту роль выполняют медные производные хлорофилла (МПХ) в составе веществ хвои. Центральный атом молекулы хлорофилла магний замещён на медь (II) [1]. Групповой состав ингибитора приведён в табл. 1.

О механизме действия ингибитора — прежде всего о его способности сорбироваться на стали, позволяет судить «барьерный» эффект. В молекуле МПХ четыре атома азота, образующих прочные донорно-акцепторные связи с железом (торможение анодного процесса коррозии), а плоская структура молекулы эффективно тормозит доступ атмосферного кислорода (торможение катодного процесса). Данные по барьерному эффекту на рисунке косвенно подтверждают предложенный механизм, в котором важная роль отведена эффекту хелатирования при адсорбции МПХ на стали.

Для подтверждения защитных свойств «ФМТ» проведены ускоренные коррозионные испытания консерванта на основе индустриального масла. Результаты приведены в табл. 2.

В условиях полного погружения защищаемой конструкции в раствор ингибитора, например, в дизельное топливо, срок защитного действия не ограничен, на поверхности металла постоянно находится защитный адсорбционный слой. Раствор «ФМТ» в дизельном топливе с концентрацией 1% рекомендован для защиты линз двойного дна нефтехранилищ [2].

Далее нами была изучена возможность использования нового состава с «ФМТ» для защиты от коррозии внутренних поверхностей оборудования заполнением консервантом с последующим его сливом. О возможности реализации такого метода защиты

свидетельствуют результаты сравнительных испытаний, приведенные в табл. 3.

Ингибитор атмосферной коррозии должен также проявлять фунгистатическую активность по отношению к плесневым грибам. В табл. 4 представлены полученные нами результаты микробиологического исследования. Они подтверждают высокую активность «ФМТ» по отношению к основным видам плесневых грибов [3].

Наконец, в табл. 5 представлены результаты испытаний «ФМТ» в составе защитного водовытесняющего состава. Сравнивались различные составы на основе дизельного топлива с добавлением минеральных и растительных масел, ингибиторов коррозии (сульфонат кальция, Н-М-1, ФМТ и др.), оценивалось также вытеснение агрессивного электролита — 3% NaCl и пропитывающие свойства на Fe₂O₃, то есть способность защищать «ржавые» поверхности. Лучшие результаты достигнуты с «ФМТ». Состав с его участием не уступает американскому аналогу Eazy 40 (табл. 5).

Итоги

Ингибитор коррозии «ФМТ» совместим с различными основами консервационных составов и может в невысоких концентрациях эффективно работать в маслах и топливах, а также в воде, где он образует стойкую эмульсию.

Ингибитор «ФМТ» является практически безопасным веществом IV класса токсичности для человека и при этом активно подавляет жизнедеятельность плесневых грибов. Такое необычное свойство связано с особенностями его химического состава: он содержит комплексы меди и смоляные кислоты (канифоль).

Выводы

Ингибитор атмосферной коррозии «ФМТ» эффективно защищает сталь от электрохимической и микробиологической «грибной» коррозии и может использоваться в качестве безопасной для человека и окружающей среды универсальной присадки ко всем типам основ консервантов.

Компонент 1 (основа) — ЖКТМ	Мас.% в компоненте
Насыщенные жирные кислоты C ₁₂ –C ₂₆	6–19
Олеиновая кислота	28–51
Линолевая кислота и др.	37–64
Компонент 2 — концентрат хвойный натуральный (КХН)*	
Производные хлорофилла	0,4–4,5
Фитостерины, полипенолы, сквален	2–4,3
Макро- и микроэлементы	5–7
Натриевые соли жирных, смоляных, двухосновных, оксо- и оксикислот	44–60
Воскообразные вещества	5–8
Эфирные масла	1–1,2

* — данные для омыленного продукта

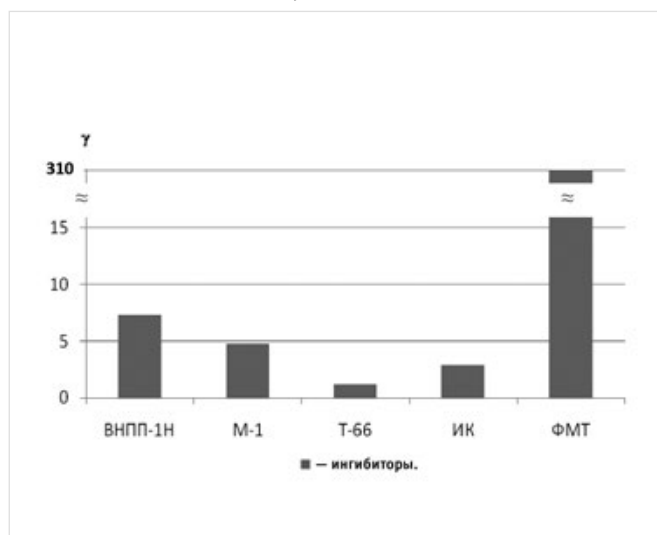


Рис. 1 — «Барьерный» эффект (γ) при адсорбции на стали ингибиторов коррозии в дизтопливе (ДТ), 1%

Таб. 1 — Химический (групповой) состав «ФМТ»

По результатам экспериментальных исследований «ФМТ» рекомендован для решения целого ряда практических задач консервации оборудования хранения, транспорта нефти и газа, а также оборудования машиностроения, теплоэнергетики, нефтепереработки и других металлоемких отраслей современной техники.

Список используемой литературы

1. Трусов В.И., Безродных Е.А., Назаров Е.А., Лебедева С.А. Ингибитор коррозии с медными производными хлорофилла // Коррозия:

материалы, защита. 2004. №10. С. 29–30.

2. Крымская Р.С., Крымская Р.С., Трусов В.И. Консервационный состав для оборудования хранения и переработки нефти // Естественные и технические науки. 2012. №1 (57). С. 229–233.

3. Крымская Р.С., Крымская Р.С., Гармашова И.В., Ананьева Е.Н., Трусов В.И. Особенности фунгистатической активности ингибиторов атмосферной коррозии по отношению к плесневым грибам // Естественные и технические науки. 2011. № 6 (56). С. 323–328.

Концентрация «ФМТ» в масле, % масс.	Оценка коррозионного состояния металлических образцов через цикл, % коррозионного поражения		
	6	11	15
1	1,4	2,85	7,22
3	0,00	0,91	4,63

Таб. 2 — Коррозионные испытания растворов ингибитора «ФМТ» в масле И-20А по ГОСТ 9.054 (метод 1) на стали Ст3 в камере тепла и влаги

Ингибитор	Концентрация ингибитора в ДТ, %масс.	Площадь коррозионных поражений, %, через циклы		Скорость коррозии, мм/год
		6	14	
ВНПП-1Н	1,0	63	87	0,161
М-1	1,0	25	86	0,105
ФМТ	0,5	3,1	12	0,055
ФМТ	1,0	0,6	10	0,028
ДТ без ингибитора (контроль)	-	100	100	0,274

Таб. 3 — Коррозионные испытания ингибитированного ДТ. Время контакта образцов стали Ст3 с раствором и время сушки на воздухе — 60 мин

Исследуемый состав	Грибы				
	Clostridium resinae	Aspergillus oryzae	Trihoderma viridae	Penicillium expansum	Aspergillus niger
Индустриальное масло И-20А	+	+	+	+	+
Дизельное топливо ДТ	+	—	+	+	+
1% ФМТ в ДТ	—	—	—	+	—

Таб. 4 — Активность консерванта на основе дизельного топлива с ФМТ. «+» — типичный рост культуры, «—» — отсутствие роста

Концентрация ингибитора коррозии, % мас. в дизельном топливе	Пропитка Fe ₂ O ₃ , мм	Защитные свойства на пластинках Ст.10 по ГОСТ 9.054, цикл		Площадь поверхности, поврежденной коррозией в камере СТ, %	Вытеснение NaCl, мм	
		Гигростат Г — 4	Камера солевого тумана СТ		d	% повреждения
5% ФМТ, 10% базовое масло SN150, 5% хлопковое масло, 80% дизтопливо DO	22	27	2	25	32	0
Состав сравнения — Eazy 40 (США)	23	24	2	25	38	0
Защитный водовытесняющий состав «ЗВВС-комплекс»	14	25	2	100	34	0

Таб. 5 — Свойства защитного водовытесняющего состава с ФМТ

Предложен ингибитор коррозии «ФМТ» четвертого класса опасности, основным действующим веществом которого являются медные комплексы хлорофилла хвои. Приведены результаты исследований противокоррозионных и фунгистатических свойств новых консервационных составов с «ФМТ» для защиты стали от атмосферной и микробиологической «грибной» коррозии.

Материалы и методы

1. Для предварительной оценки защитных свойств использовался метод осаждения на стали ионов меди из растворов ее солей, так называемый «барьерный» эффект. Защитная способность оценивалась по формуле

$$\gamma = \tau / \tau^{\circ}$$

где γ — коэффициент торможения процесса выпадения меди на стали; τ — время до выпадения меди на поверхности ингибитированной стали; τ° — то же для неингибитированной поверхности.

2. Для изучения защитных возможностей консервантов использованы методы ускоренных коррозионных испытаний по ГОСТ 9.054 в гигростате Г-4 и камере солевого тумана.

3. Для исследования фунгистатических свойств ингибитора «ФМТ» по отношению к плесневым грибам выбран дискосиффузионный метод.

Ключевые слова

безопасный ингибитор атмосферной коррозии для масел, топлив, воды, консервационные составы

New conservation structures with safe corrosion inhibitor

Authors:

Valery I. Cowards — doctor of technical sciences, professor, head of department of chemistry¹; vtrui2008@mail.ru

Renata S. Crimean — competitor²; rysonok@mail.ru

Bach Mi Thi Hien — ph.d., professor²; vietnam2009@mail.ru

¹St. Petersburg State Marine Technical University, St. Petersburg, Russian Federation

²Ho Chi Minh University of Industry, Ho Chi Minh City, Vietnam

Abstract

Corrosion protection is relevant in developing methods for the design, construction and operation of onshore and offshore oil and gas pipelines, tank farms and oil pipelines and aimed at minimizing the risk of failure. Temporary corrosion protection tasks (conservation) successfully solved with the help of contact and volatile atmospheric corrosion inhibitors.

Unfortunately, most inhibitors are derivatives of amines and nitrites, which are extremely dangerous chemicals for humans and the environment.

It does not meet the modern requirements of the industrial environment. Therefore it is necessary to lead the development of less hazardous means of preservation.

We propose a corrosion inhibitor "FMT" fourth class of danger, the main active ingredient of which is copper complexes of chlorophyll needles.

The results of studies of anti-corrosion and fungistatic properties of new compounds with conservation "FMT" to protect the steel from atmospheric and microbiological "mushroom" corrosion.

Material and methods

1. For preliminary evaluation of the protective properties of the method used for the deposition of copper ions have its salts from solutions, so-called "barrier" effect. The protective ability was evaluated by the formula

$$\gamma = \tau / \tau^0,$$

where γ - braking rate of the process of deposition of copper on steel; τ — time to loss of copper on the surface of the steel ingibitirovannoy; τ^0 — the same for neingibitirovannoy surface.

2. To study the protective capabilities of preservatives used methods of accelerated corrosion tests in accordance with GOST 9.054 humidistat in G-4 and salt fog chamber.
3. To study the properties of the fungistatic inhibitor "FMT" in relation to molds selected disk diffusion method.

Results

FMT corrosion inhibitor is compatible with various bases conservation compositions and may low concentrations to work efficiently in oils and fuels, as well as in water, where it forms a stable emulsion.

FMT inhibitor is practically safe substance of class IV toxicity to humans and thus suppresses the ability of vital activity of fungi. This unusual property is connected with the peculiarities of its chemical composition: it contains complexes of copper and resin acids (rosin).

Conclusions

FMT atmospheric corrosion inhibitor effectively protects the steel from electrochemical and microbiological "mushroom" corrosion and can be used as safe for humans and the environment of the universal additive for all types of foundations preservatives. In an experimental investigation, "FMT" is recommended for a wide range of practical problems of conservation storage equipment, transportation of oil and gas, as well as equipment engineering, power engineering, oil refining and other metal-intensive industries of modern technology.

Keywords

safe atmospheric corrosion inhibitor for oil, fuel and water. Preservative compositions.

References

1. Cowards V.I., Bezrodnikh E.A., Nazarov E.A., Lebedev S.A. *Ingibitor korrozii s mednymi proizvodnymi khlorofilla* [The corrosion inhibitor of copper chlorophyll derivatives]. Corrosion: Materials, protection, 2004, issue 10, pp. 29–30.
2. Crimean R.S., Crimean R.S., Cowards V.I. *Konservatsionnyy sostav dlya oborudovaniya khraneniya i pererabotki nefti* [Preservative composition for equipment storage and processing of oil]. Natural and Technical Sciences, 2012, issue 1 (57), pp. 229–233.
3. Crimean R.S., Crimean R.S., Garmashova I.V., Anan E.N., Cowards V.I. *Osobennosti fungisticheskoy aktivnosti ingibitorov atmosferynoy korrozii po otnosheniyu k plesnevym gribam* [Features fungistatic activity of inhibitors of atmospheric corrosion in relation to molds]. Natural and Technical Sciences, 2011, issue 6 (56), pp. 323–328.

ОБОРУДОВАНИЕ - НЕФТЬ. ГАЗ. ХИМИЯ.

ВЫСТАВКА-КОНФЕРЕНЦИЯ

16-я специализированная выставка оборудования, материалов, технологий для нефтяной, газовой промышленности, нефтеперерабатывающего комплекса.

БИОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

ЭКО-ПЕРЕРАБОТКА И УТИЛИЗАЦИЯ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

Волгоград

Дворец Спорта профсоюзов

10-12 декабря

2013

ГЕНЕРАЛЬНЫЙ ПАРТНЕР: ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА

НЕФТЬ ГАЗОВАЯ ВЕРТИКАЛЬ

Нефть.Газ.Новости

Газовая

NEFT-GAZ

КОМПЕТЕНЦИОННЫЙ ЦЕНТР ГАЗОМ ПРЕСС

ГеоИнжиниринг

ПРОМЫШЛЕННОЕ ОБОРУДОВАНИЕ 13

Нефть

МкспоМаркет

Neftegaz RU

ТЕРРИТОРИЯ НЕФТЕГАЗ

GasWeek

ЭНЕРГОЭФИЦИЕНТ

НЕФТЬ ГАЗ

ДООБРАЗОВАНИЕ

Волгоградский Выставочный Центр "Регион" 400007, Волгоград, а/я 3400

тел./факс: (8442) 26-61-70, 24-26-02, 26-51-86

e-mail: ngch@regionex.ru www.regionex.ru