

О. О. Романчук, П. І. Топільницький, В. В. Романчук, М. І. Зарічанська  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу  
petro.i.topilnytskyi@lpnu.ua

## ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ ЗА ДОПОМОГОЮ ІНГІБІТОРІВ З ВІДНОВЛЮВАЛЬНОЇ СИРОВИНИ. ОГЛЯД

<https://doi.org/10.23939/ctas2024.01.042>

Наведено інформацію стосовно проблем корозії у нафтопереробній промисловості та масштабів втрат, пов'язаних з нею. Вказано причини корозії, пов'язані з наявністю в нафті сполук сірки, соляної кислоти та хлоридів, нафтових кислот тощо. Наведено комплекс методів, спрямованих на зменшення корозійного впливу цих компонентів. Застосування інгібіторів – один з найефективніших та найпоширеніших методів. Використання інгібіторів корозії з відновлюваної сировини стає все популярнішим. Наведено огляд літературних джерел, пов'язаних із дослідженням “зелених” інгібіторів корозії.

**Ключові слова:** корозія; захист від корозії; інгібітори.

### Вступ

Сучасна нафтопереробна промисловість характеризується використанням установок великої потужності та технологічних середовищ із високою корозійною агресивністю. Тривалість міжремонтних пробігів установок значною мірою визначається корозійною стійкістю устаткування. Через корозію сталей здебільшого відбуваються позапланові зупинки, аварії і, як наслідок, втрати сировини, металу, напівфабрикатів та готової продукції.

Високий рівень втрат від корозії характерний для нафтопереробної та нафтохімічної промисловості всіх країн. Глобальну вартість втрат від корозії оцінювали в 2013 р. в 2,5 трильйона доларів США, що становить 3–4 % світового ВВП [1]. Сполучені Штати мають найбільші у світі нафтопереробні потужності, виробляючи понад 18 мільйонів барелів нафтопродуктів за добу [2]. За даними Національної асоціації інженерів з корозії (NACE), щорічні витрати на корозію на нафтопереробних заводах США становлять понад 3,7 мільярда доларів [3,4].

Хімічна та нафтохімічна промисловість США за рівнем втрат від корозії, що досягають 3492,3 млн \$/рік, посідає третє місце серед галузей промисловості [1]. На хімічних заводах Японії [6]

близько 50 % усіх аварій відбувається через корозійне руйнування металу, з них 33 % спричинені загальною корозією, 19 % – корозійним розтріскуванням і 11 % – корозійною втомою. У нафтохімічній промисловості Японії витрати на захист обладнання від корозії становлять 575 млн \$/рік, їх витрати на захист від корозії нових установок – 340 млн \$ (60 %), на захист раніше побудованих установок – 235 млн \$ (40 %) [5, 6].

У хімічній та нафтохімічній промисловості Англії прямі та непрямі втрати від корозії, додаткові експлуатаційні витрати та витрати на реконструкцію, спричинені корозією, становлять 440 млн \$/рік [3–6].

Розроблення методів боротьби з корозією повинно ґрунтуватися на глибокому вивченні тих об'єктів, корозійні руйнування яких призводять до найбільших втрат. Це особливо актуально у зв'язку з інтенсифікацією та будівництвом нових високопродуктивних установок великої одиничної потужності.

**Мета роботи** – огляд причин корозії в нафтопереробній промисловості та методів запобігання їй, аналіз останніх досліджень найефективніших інгібіторів корозії, вироблених з відновлюваної сировини.

Особливу увагу доцільно звернути на процес первинної переробки нафти, що є одним з найметаломісткіших на кожному нафтопереробному заводі (НПЗ). За кордоном тривалість міжремонтних пробігів установок первинної переробки нафти становить 3–5 років. Внаслідок корозійних пошкоджень виконують понад 20 позапланових ремонтів установок первинної переробки нафти на рік. Простий ремонт лише однієї установки ЕЛОУ-АВТ-6 протягом 1 доби обходиться підприємству не менше ніж у 389 тис. \$ [1], що значною мірою спричинено корозійним руйнуванням металу обладнання внаслідок незадовільного використання хіміко-технологічних методів захисту, недостатнього знесолення та зневоднення нафти. Під час перероблення нафти із вмістом солей 50–60 мг/л та води 0,2–0,3 % витрати на ремонт перевищують 1,9 млн \$ на 1 млн т сировини, додаткова витрата металу становить 600–950 т на 1 млн \$. вартості ремонтних робіт [5–7].

### Причини корозії в нафтопереробці

1. Корозія через дію соляної кислоти HCl [5].

Сира нафта, яка надходить на нафтопереробний завод, зазвичай містить від 0,2 до 2 % води з розчиненими в ній солями, переважно хлоридами кальцію та магнію. Під час нагрівання сирової нафти утворюється агресивний хлористий водень у результаті гідролітичного розщеплення хлоридів. Помітний гідроліз розчиненого у воді MgCl<sub>2</sub> починається за температури близько 100 °C і відбувається за реакцією:



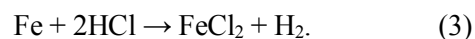
Гідроліз посилюється зі зростанням температури. За температури понад 550 °C відбувається гідроліз під дією водяної пари з отриманням MgO та HCl.

Розчини CaCl<sub>2</sub> піддаються гідролітичному розщепленню значно менше – на 3,5–10 % (тоді як MgCl<sub>2</sub> за цих самих умов гідролізує на 35–50 %) за схемою:



Наявні в нафті хлорорганічні сполуки так само розкладаються за певних умов з утворенням HCl. Хлороводень в умовах конденсації вологи за 70–130 °C утворює соляну кислоту, яка спричиняє

інтенсивну електрохімічну корозію вуглецевої сталі:



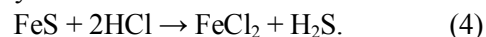
Хлориди, хлороводень, наявні у водній фазі, спричиняють рівномірну та виразкову корозію вуглецевих та хромистих сталей. Найнебезпечніші хлориди для аустенітних сталей: вони спричиняють пітинг, корозійне розтріскування.

2. Корозія, спричинена сірководнем та сірковмісними сполуками.

Ці корозійні компоненти містяться в сирій нафті або утворюються в результаті розкладання сірковмісних компонентів під час процесу. Тут корозія залежить від присутності сірковмісних компонентів і температури процесу.

2.1. Низькотемпературна сірчаноокисла корозія.

За сумісної дії HCl та H<sub>2</sub>S корозійний процес різко інтенсифікується, а захисна плівка сульфиду заліза, яка утворилась на поверхні металу, руйнується:



При цьому хлорид заліза (II) переходить у розчин, а H<sub>2</sub>S, який вивільнився, знов реагує з металом.

Руйнування вуглеводневої, низьколегованої сталі та чавуну у сірководневих розчинах – специфічні роз'їдання у вигляді дрібних виразок із плоским дном [8, 9].

2.2. Високотемпературна сірчана корозія.

Високотемпературна сірчана корозія – це вид корозії, яка виникає унаслідок взаємодії металевих поверхонь з сірчаними газами або сіркою за підвищених температур.

Цей тип корозії виникає за високих температур, зазвичай в діапазоні 400–1000 °C. Високотемпературна сірчана корозія спричинена переважно взаємодією з сірчаними газами, такими як SO<sub>2</sub> (діоксид сірки) і H<sub>2</sub>S (сірководень). Метал реагує з сіркою, утворюючи сульфід металу (наприклад, FeS, NiS), які можуть мати тенденцію кристалізуватися, створюючи шари на поверхні металу. Утворення сульфідів іноді спричиняє зменшення міцності металу та інших механічних властивостей, що може призвести до руйнівного впливу на матеріали.

За температури понад 500 °C корозія зменшується завдяки утворенню коксу, що діє як захисне покриття на металевій поверхні.

2.3. Високотемпературна сірчана корозія у присутності водню.

Наявність водню, наприклад, у процесах гідроочищення і гідрокрекінгу, підсилює дію високотемпературної сульфідної корозії. І майже всі сірка перетворюється на  $H_2S$ , а корозія у цьому випадку залежати від парціального тиску та концентрації  $H_2S$ .

### 3. Корозія через дію $CO_2$

$CO_2$  з'єднується з водою і спричиняє корозію. Вуглекислий газ утворюється в результаті розкладання бікарбонату або пари, які використовують для покращення дистиляції. Корозія під дією  $CO_2$  має дуже серйозні наслідки, які спричиняють пошкодження металу, зернисту та міжкристалітну корозію.

4. Корозія внаслідок розчиненого кисню та води.

Волога і кисень можуть надходити в резервуари разом з нафтою. Велика частина вологи затягується "диханням" під час перепадів температур і закачування нафти.

Кількість вологи і кисню, а отже, швидкість корозії, пропорційна до кількості змін температури і кількості закачувань. Волога конденсується на даху та оболонці резервуара, корозія також відбувається у паровому просторі.

### 5. Корозія внаслідок дії органічних кислот.

Органічні кислоти не дуже корозійні за низької температури. Однак за їх температур кипіння ці кислоти дуже їдкі, найважча форма зазвичай виникає під час конденсації.

### 6. Корозія, спричинена сполуками азоту.

Органічні сполуки азоту в сирій нафті самі по собі не сприяють корозії, якщо не перетворюються на аміак або ціаністий водень. Це відбувається передовсім на установках каталітичного крекінгу, гідроочищення та гідрокрекінгу, де аміак і ціаністий водень в поєднанні з  $H_2S$  та іншими компонентами стають сильнокорозійними для вуглецевої сталі, а також спричиняють отруєння каталізатора.

7. Корозія через хімічні речовини, які використовують під час переробки.

Корозія, спричинена хімікатами, які використовують в процесі перероблення сирої нафти – це сірчана кислота, каустик, аміак і хлор. Сірчана кислота за низьких концентрацій (нижче ніж 85 %) спричиняє значний корозійний вплив на вуглецеву сталь. Їдкий натр і аміак використовують переважно на нафтопереробних заводах

для нейтралізації кислотних компонентів, але надмірне їх дозування спричиняє втрату металу або розтріскування вуглецевої сталі під напругою.

## Методи запобігання корозії

1. Зневоднення та знесолення нафти із застосуванням деемульгаторів.

Існують різні методи деемульгування, що використовують для розділення емульсій традиційної сирої нафти. В літературі є кілька оглядових робіт [10–15], які описують ці методи зневоднення нафти з відповідними перевагами та недоліками.

Процес деемульгування нафтових емульсій покладено в основу обох процесів підготовки нафти до переробки – зневоднення та знесолення, які реалізують за допомогою поєднання різних способів руйнування емульсій: механічного (фільтрація, центрифугування, оброблення ультразвуком), термічного (підігрівання та відстоювання за атмосферного тиску), електричного (оброблення в електричному полі змінного або постійного струмів), хімічного (додавання до емульсії реагентів-деемульгаторів). Поєднання електричного способу руйнування емульсій з використанням деемульгаторів набуло найбільшого поширення під час підготовки нафти внаслідок високої ефективності. Більшість нафт надходять на НПЗ у вигляді емульсії, утвореної крапельками води, з переважним діаметром 2–5 мкм. На поверхні крапельок з нафтового середовища адсорбуються смолисті речовини, асфальтени, органічні кислоти та їх солі, розчинні в нафті, а також вискодисперсні частинки тугоплавких парафінів, мулу та глини, що добре змочуються нафтою. З часом товщина адсорбційної плівки збільшується, зростає її механічна міцність, відбувається старіння емульсії. Для запобігання цьому явищу на багатьох промислах у нафту вводять деемульгатори. Деемульгатори використовують під час і термохімічного, й електрохімічного зневоднення нафт. Витрату деемульгаторів кожної нафти визначають експериментально – 0,002–0,005 % (мас.) на 1 т нафти [15].

Руйнуючи поверхневу адсорбційну плівку, деемульгатори сприяють злиттю (коалесценції) крапельок води у великі краплі, які під час відстоювання емульсії відокремлюються швидше. Цей процес пришвидшується за підвищених

температур (зазвичай 80–120 °С), оскільки розм'якшується адсорбційна плівка і підвищується її розчинність у нафті, збільшується швидкість руху крапельок і знижується в'язкість нафти, тобто покращуються умови для злиття та осідання крапель. Зазначимо, що за температури понад 120 °С в'язкість нафти змінюється мало, тому ефект дії деемульгаторів збільшується незначно.

Найстійкіші дрібнодисперсні нафтові емульсії руйнують електричним струмом.

## 2. Залугування сировини [15].

Додавання лужних речовин може знизити кислотність нафти. Кислотні компоненти здатні кородувати обладнання та трубопроводи, тому залугування може допомогти захистити їх від корозії. Як лужний агент використовують розчин NaOH. Практична доза каустичної речовини становить близько 0,66–0,32 кг NaOH / 1000 барелів сировини [2].

Проте треба уникати передозування, оскільки це призводить до загальної корозії вуглецевої сталі, корозійного розтріскування під напругою.

## 3. Додавання нейтралізатора [16]

Для регулювання рН і нейтралізації надлишкової кількості соляної кислоти в нафтопереробці використовують нейтралізатори.

Застосовуючи хіміко-технологічні методи антикорозійного захисту, особливу увагу необхідно приділяти стабільності процесу нейтралізації, тому що навіть тимчасове припинення подавання реагентів призводить до катастрофічного збільшення кількості соляної кислоти та відповідно швидкості корозії конденсаційно-холодильного устаткування.

Як нейтралізувальні агенти використовують продукти з різними кількостями атомів нітрогену: аміак, морфолін, етаноламін, диетаноламін, триетаноламін та суміші етаноламінів, циклогексиламін, β-оксєтилендіамін.

Найпоширенішим нейтралізувальним агентом є аміак унаслідок сильної нейтралізувальної здатності, недефіцитності й порівняно низької вартості. Основний недолік нейтралізації за допомогою аміаку – складно підтримувати значення рН в оптимальному діапазоні. Аміак леткий і характеризується дуже крутим ходом кривої титрування, особливо в інтервалі рН від 5,0 до 7,5. Тому навіть невеликі зміни швидкості введення аміаку або

вмісту хлороводню і сірководню у нейтралізувальних середовищах супроводжуються істотними відхиленнями рН від заданого діапазону.

Товарні форми нейтралізаторів, як правило, 20–50 % розчини активних речовин у воді або вуглеводневих розчинниках.

## 4. Використання інгібіторів корозії.

Інгібітори корозії – від латинського слова *inhibere* (стримувати, зупиняти, запобігати) – органічні та неорганічні хімічні речовини, які впливають на фізико-хімічні процеси в корозійній системі і здатні запобігати корозії, стримувати її або зупиняти, зменшувати шкоду, яку вона заподіює, тобто речовини, здатні зберігати або покращувати функціональні властивості металу. Метод інгібування, як правило, відрізняється високою економічністю, легкістю виробничого впровадження без зміни раніше прийнятого технологічного режиму, і звичайно, його реалізація не потребує спеціального додаткового устаткування.

Складність розроблення і впровадження ефективних інгібіторів корозії полягає у тому, що інгібітори повинні задовольняти численні вимоги: забезпечувати визначений максимум захисної дії за доволі малої концентрації; бути технологічними (не порушувати нормальний технологічний режим роботи установки, не погіршувати якість продуктів і роботу каталізаторів вторинних процесів); бути економічними; стійкими до окиснювання і відновлення; не впливати токсично на обслуговуючий персонал і не створювати загрози забруднення навколишнього середовища [5].

Як інгібітори корозії використовують різні органічні сполуки, що містять -N, -S, -O, -P, -Si або інші речовини. На нафтопереробних підприємствах переважно використовують азотвмісні сполуки, такі як солі амінів та амонію, солі четвертинного амонію, імідазолін та їх похідні [17, 18].

Оскільки на ринку так багато інгібіторів корозії, важливо визначити, який з них використовувати, залежно від корозійного та робочого середовища. Коли корозія стає проблемою, деякі органічні інгібітори корозії ефективні за температур понад 200 °С. Кислотні інгібітори корозії, такі як алкілфенол, органічний полісульфід, амін жирної кислоти, тіазолідин і тіофосфат, вважаються ефективними на нафтопереробних заводах [19].

Хоча високотемпературні кислотні інгібітори корозії успішно використовують у нафто-

переробці, проте вони можуть дезактивувати каталізатор.

Неорганічні інгібітори корозії містять солі міді, цинку, миш'яку, нікелю та інших металів, причому найчастіше використовують сполуки миш'яку. Переваги неорганічних інгібіторів полягають у тому, що вони надзвичайно добре працюють за високих температур протягом тривалішого періоду та дешевші, ніж органічні інгібітори. Неорганічні інгібітори, швидше за все, втраять ефективність у кислотних розчинах, які є сильнішими за 17 % HCl і можуть вивільнити токсичний газ арсин як побічний продукт корозії [18].

Полімерні (природні та синтетичні) матеріали, як правило, є центром дослідження в пошуках ідеальної альтернативи неорганічним інгібіторам корозії. Полімери складаються з довгих ланцюгів мономерів, структури яких різняться, містять лінійні ланцюги, розгалужені, гіперрозгалужені, ротаксани, гребінчасті, дендримерні поперечні зв'язки тощо. Полімери характеризуються кращою плівкоутворювальною здатністю, багатofункціональністю, розчинністю, гнучкою в'язкістю, збільшеною кількістю точок прив'язки до металевих поверхонь, економічною ефективністю та екологічністю порівняно із ширше використовуваними маломолекулярними інгібіторами корозії, до того ж вони стабільніші [20, 21].

Традиційні органічні інгібітори корозії мають такі недоліки:

– більшість традиційних інгібіторів корозії синтезують із використанням токсичних і дорогих хімічних речовин, розчинників і каталізаторів за допомогою багатоступінчастих реакцій під час звичайного нагрівання. Синтез і викид цих сполук створюють величезні екологічні проблеми та проблеми безпеки;

– недостатній захист поверхні: через молекулярну природу та порівняно менший розмір традиційні інгібітори корозії не забезпечують достатнього покриття металевої поверхні, що знижує їхній антикорозійний потенціал;

– мінімізована кількість місць адсорбції: більшість традиційних інгібіторів корозії містять порівняно менше центрів адсорбції (полярних замісників і кратних зв'язків) у своїх молекулярних структурах. Тому ці сполуки стають ефективними лише за їх вищої концентрації;

– традиційні інгібітори корозії демонструють обмежену розчинність у полярних електролітах, що обмежує їх застосування як інгібіторів корозії у водній фазі;

– традиційні інгібітори корозії здебільшого синтезують, вони дорогі та важкодоступні [22].

Використання інгібіторів корозії з відновлюваної сировини, або "зелених" інгібіторів, стає все популярнішим. Оскільки їх необхідно оцінювати з погляду безпеки, охорони здоров'я та навколишнього середовища, немає чіткого та прийняттого визначення "зелених" інгібіторів корозії. Інгібітори корозії повинні мати низьку токсичність (бажано нетоксичні), бути біологічно розкладаними, не містити шкідливих елементів і речовин. Тобто інгібітори корозії, які нині використовують, повинні відповідати всім вимогам безпеки та ризику обладнання, а також оцінкам надійності та гарантіям якості [23].

### **"Зелені" інгібітори корозії**

"Зелені" інгібітори корозії – це рослинні екстракти. Виявлено, що деякі природні сполуки, отримані з рослин, мають властивості інгібувати корозію. Останнім часом рослинні екстракти стали важливими як екологічно прийнятне, легкодоступне та відновлюване джерело широкого спектра необхідних інгібіторів. Рослинні екстракти розглядають як природні синтезовані хімічні сполуки, які можна видобути простими методами із невеликими витратами. Натуральні продукти застосовували як інгібітори корозії в різних сферах [23–28]. Для зниження швидкості кислотної корозії використовують екстракт опунції, лавсонії, листя алое вера, люфи циліндричної, шкірку апельсина або авокадо, тютюн, чорний перець, гранат, насіння рицини, аравійську камідь, лігнін, коріандр, гібіскус тощо [23–49]. Тема "зелених" інгібіторів все ще є предметом дебатів, незважаючи на велику кількість експериментальних робіт.

Наприклад, виявлено інгібувальну дію на алюміній екстракту *Piper longum* [32] як інгібітора "зеленої" корозії в розчині 1M NaOH у разі застосування потенціодинамічної поляризації та імпедансної спектроскопії (EIS), а також вимірювання втрати ваги. Результати свідчать, що екстракт *P. longum* був ефективним інгібітором. Використання потенціодинамічної поляризації по-

казало, що екстракт працює як інгібітор змішаного типу для алюмінію у лужному розчині, гальмуючи анодні й катодні реакції на поверхні металу.

Аналіз інгібування корозії та адсорбційну поведінку екстракту кореня *Valeriana wallichii* [33] для м'якої сталі в 0,5 М розчині  $H_2SO_4$  досліджено за допомогою втрати ваги, електрохімічної спектроскопії опору (EIS), потенціодинамічної поляризації, УФ-видимої спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків. Як електрохімічні оцінки, так і оцінки втрати ваги показали, що екстракт кореня *Valeriana wallichii* демонструє чудову ефективність інгібування до 93,47 % для м'якої сталі за концентрації 500 мг у 0,5 М розчині  $H_2SO_4$  за 298 К. Нафтоїна кислота, іридоїд є основними фітохімічними компонентами в екстракті *Valeriana wallichii*, які містять атоми кисню (електрони неподіленої пари) і  $\pi$ -електрони, що полегшують адсорбцію на поверхні металу. Адсорбція цього екстракту підпорядкована ізотермі адсорбції Ленгмюра. Поляризаційні дослідження підтвердили, що екстракт кореня *Valeriana wallichii* діє як інгібітор змішаного типу.

Автори [34] досліджували амінокислоти, які зменшували швидкість корозії магнію у водних розчинах хлориду натрію. Послідовність ефективності інгібування (%) така: аланін < аргінін < гістидин < лізин < пролін. Зсув потенціалу розімкненого ланцюга щодо бланка становив менше ніж 0,085 VSCE. Це свідчить, що амінокислоти є інгібіторами корозії змішаного типу. Крім того, ступінь захисту амінокислот був обернено пропорційним до молекулярної маси. Отримані результати вказують на те, що амінокислоти можуть слугувати стійкими екологічно чистими інгібіторами корозії для магнію з найкращою ефективністю інгібування, яку приписують проліну із ефективністю 85,1 %.

1. Біорозкладні полімери: такі біополімери, як хітозан і крохмаль, можуть діяти як ефективні інгібітори корозії. Ці полімери отримують з відновлюваних ресурсів, вони є біологічно розкладаними, що робить їх екологічно чистими альтернативами [22].

Хітозан – природний полімер, який легко вилучити з панцирів ракоподібних. Структурно це N-деацетильований продукт хітину, полісахарид,

який складається з  $\beta$ -d-глюкозаміну та N-ацетил- $\beta$ -d-глюкозаміну із 1,4-зв'язком [35]. Анतिकорозійна поведінка хітозану пояснюється наявністю гідроксильних та аміногруп. Його антикорозійний ефект підвищували, додаючи галогени, які проявляли синергічний ефект інгібування.

Потрійний прищеплений співполімер крохмалю маніоки з прищепленим співполімером алілсульфонат натрію та акриламід (CS-SAS-AAGC) був синтезований за допомогою крохмалю маніоки (CS), хімічно модифікованого прищепленням двох мономерів алілсульфонату натрію (SAS) й акриламід (AA) одночасно. Ефективність інгібування CS-SAS-AAGC на холоднокатаній сталі (CRS) у 1,0 М розчині HCl експериментально вивчено за допомогою втрати ваги, електрохімічних методів та аналізу поверхні, а його адсорбцію було теоретично досліджено як квантово-хімічним розрахунком, так і молекулярною динамікою (MD) моделювання. Результати свідчать, що CS-SAS-AAGC демонструє оптимальну ефективність інгібування до 97,2 % за витрати 50 мг, і його інгібувальна здатність виявляється сильнішою, ніж у CS, SAS або AA. CS-SAS-AAGC поводить як інгібітор змішаного типу [36].

Інгібування корозії м'якої сталі в 0,1 М  $H_2SO_4$  у присутності крохмалю (полісахариду) вивчали за допомогою вимірювання втрати маси та потенціодинамічної поляризації в діапазоні температур 30–60 °C. Крохмаль істотно знижує швидкість корозії м'якої сталі; максимальна ефективність інгібування становить 66,21 % за 30 °C у присутності концентрації крохмалю 200 ppm. Вивчено також вплив додавання дуже малої концентрації додецилсульфату натрію та броміду цетилтриметиламонію на інгібування корозії крохмалем. Ступінь захисту крохмалю значно підвищився в присутності обох поверхнево-активних речовин. Вплив поверхнево-активних речовин на поведінку крохмалю щодо інгібування корозії синергетичний за природою [37].

Похідні полівініламіду, поліамінокислоти, поліаніліни, полікарбоксилати/полікарбонові кислоти, полісульфіди та полісахариди (наприклад, гідроксиетилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, гуарова камедь та полігалактоманнани) – приклади полімерів, що використовують як інгібітори корозії в нафтовій і газовій промисловості. Ці

полімери також можна модифікувати та використовувати як інгібітори корозії на нафтопереробному заводі.

2. “Зелені” інгібітори з відходів. Деякі дослідники зосереджуються на використанні відходів для розроблення інгібіторів корозії. Наприклад, екстракти сільськогосподарських відходів або промислових побічних продуктів можуть бути ефективними для запобігання корозії та водночас допомагати в утилізації відходів.

Пиретрум – багаторічна трав’яниста рослина, дуже поширена в Азії, Америці та Європі [38]. Він містить багато сесквітерпенових лактонів і має переваги для лікування головного болю, використовується у протиракових і протизапальних засобах тощо [39].

Повідомлялося, що партенолід є основним діючим інгредієнтом екстракту пиретруму [40]. Однак застосування пиретруму в садівництві та медицині часто змушує ігнорувати його цінність як інгібітора корозії. У роботі [39] відпрацьований корінь пиретруму отримували методом водної екстракції. Екстракт кореня пиретруму (FRE) вперше використано як інгібітор “зеленої” корозії для вуглецевої сталі в розчині  $H_2SO_4$ . Для визначення ефективності використовували метод втрати ваги та електрохімічні випробування. Результати показали, що оптимальне інгібування корозії може досягати 98,1 % за 400 мг/л і зберігатися понад 91 % протягом 96 год [40].

Автори [41] досліджували ефективність інгібування метанольним екстрактом лушпиння червоної цибулі корозії м’якої сталі в соляній кислоті, вимірюючи втрати ваги. Дослідження передбачало занурення зразка з м’якої сталі в 1,0 М розчин HCl без і з наявністю екстрактів лушпиння червоної цибулі (ROPE) (0,5–2,0 г/л) і за різних температур (303–333 К) протягом семи днів. Результати дослідження свідчать, що екстракт лушпиння червоної цибулі (ROPE) успішно гальмує корозію сталі в розчині соляної кислоти. Завдяки взаємодії на поверхні металу утворюється захисна плівка між активним центром поверхні металу та неподіленою парою електронів атома кисню та/або ароматичного кільця. Ці хімічні зв’язки виявлено в екстракті лушпиння червоної цибулі, проаналізованого за допомогою спектроскопії. Ефективність інгібування становила

90 % інгібітором ROPE із витратою 2,0 г/л інгібітора за 303 К.

У роботі [42] вивчали корозійну поведінку м’якої сталі та її пом’якшення у розчині HCl 1 М з новим інгібітором відходів рисового лушпиння за 298 К. Інгібітор синтезували та готували з відходів рисового лушпиння за допомогою пірометалургії. Ефективність інгібування становила 97,73 % розчину за витрати 80 ppm з приблизною ефективністю інгібування протягом 17 днів.

3. “Зелений” синтез наночастинок. Наночастинки, отримані методами “зеленого” синтезу з використанням рослинних екстрактів або мікроорганізмів, можуть демонструвати чудові властивості інгібування корозії. “Зелений” синтез передбачає екологічно чисті методи, без використання токсичних хімікатів [43].

4. Іонні рідини – це солі, які існують у рідкому стані за низьких температур. Деякі іонні рідини виявились перспективними як інгібітори “зеленої” корозії завдяки низькій токсичності та здатності утворювати захисні плівки на металевих поверхнях.

За останні два десятиліття інгібування корозії за допомогою іонних рідин (IR) набуває поширення. Є численні приклади інгібування корозії, ефективно виконаного в різних корозійних середовищах. Незважаючи на те, що традиційні леткі сполуки найширше використовують як інгібітори корозії в кількох галузях промисловості, проте більшість із них токсичні для живих істот і навколишнього середовища. Зважаючи на це, останніми роками активно використовують іонні рідини (IR). Іонні рідини мають декілька переваг, зокрема фізико-хімічні властивості, зокрема нетоксичність, високу провідність, негорючість, а також високу термічну та хімічну стабільність. Однією із найважливіших характеристик іонних рідин є їхня екологічність і нешкідливість через незначний тиск пари. На відміну від традиційних летких інгібіторів корозії, завдяки надзвичайно низькому тиску пари ці сполуки не випаровуються і не забруднюють навколишнє середовище [44].

Подібно до більшості органічних інгібіторів корозії, іонні рідини (IR) пригнічують металеву корозію, блокуючи анодні та катодні ділянки, наявні на поверхні металу. Отже, інгібування металеві корозії в присутності іонних рідин передбачає блокування анодного окисного роз-

чинення металу, а також реакцій катодного виділення водню.

У статті [44] автори повідомляють про антикорозійний вплив іонної рідини 1-бутил-1-метилпіролідиній трифторметилсульфонат (TfO). Результати показують, що використана іонна рідина проявляє інгібувальну дію на корозію м'якої сталі в 3,5 % розчинах NaCl. Результати потенціодинамічної поляризаційної та імпедансної спектроскопії вказують на антикорозійний вплив використаної іонної рідини. Концентрація близько 100 ppm TfO може ефективно пригнічувати корозію м'якої сталі з ефективністю понад 80 %. Вплив TfO на інгібуння корозії пояснюється адсорбційною взаємодією іонної рідини із поверхнею м'якої сталі та утворенням захисного шару від корозійного впливу

### Висновки

У статті наведено огляд причин корозії в нафтопереробній промисловості, а саме через дію соляної кислоти та хлоридів, сірководню та сірковмісних сполук, дію CO<sub>2</sub>, органічних кислот, води тощо. Описано методи захисту від корозії: зневоднення та знесолення нафти із додаванням деемульгаторів, залуговування сировини, використання нейтралізаторів та інгібіторів корозії.

Показано, що використання інгібіторів корозії з відновлюваної сировини є перспективним напрямом досліджень щодо захисту від корозії нафтопереробного обладнання. Дослідження свідчать, що "зелені" інгібітори демонструють високу ефективність інгібуння корозії в різних середовищах, зокрема кислотних та лужних розчинах. Серед цих сполук – рослинні екстракти, біорозкладні полімери, інгібітори корозії, отримані з відходів, наночастинки, синтезовані із використанням рослинних екстрактів, іонні рідини. Їх ефективність пояснюється наявністю активних функціональних груп, таких як гетероциклічні сполуки азоту, сірки та кисню, які адсорбуються на поверхні металу та утворюють захисні шари. Крім того, екстракти рослин демонструють низьку токсичність і здатність до біологічного розкладання, що робить їх екологічними інгібіторами корозії.

Розроблення нових складів і систем доставки інгібіторів корозії на основі відновлюваної сировини має вирішальне значення для їх прак-

тичного застосування в умовах захисту від корозії нафтопереробного обладнання.

### References

1. *Impact.NACE.Org* (Accessed 13 Mar 2020). Retrieved from <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>
2. Brongers, M. P. H., Koch, G. H., Payer, J. H., Thompson, N. G., & Virmani, Y. P. (2002). Corrosion costs and preventive strategies in the United States Summary. *NACE*, 1–12.
3. Akande, O. S., Fayomi, I., & Odigie, S. (2019) Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. *Journal of Physics: Conference Series*, 1378, 022037. IOP <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1378/2/022037>
4. Groysman, A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a Ochrana Materialu*, 61, 100–117. <https://doi.org/10.1515/kom-2017-0013>
5. Aisha H. Al-Moubaraki & Ime Bassey Obot (2021). Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. *Journal of Saudi Chemical Society*, 25 (12), 101370. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2021.101370>
6. Ana L., Vetere A., & Lorezo Van W. (2013). *Corrosion-Related Accidents in Petroleum Refineries. Lessons learned from accidents in EU and OECD countries*. Luxembourg: Publications Office of the European Union, 100 pp. DOI: 10.2788/37909
7. Sarpong, K.O., & Wills K. A. (2019). *Survey on crude unit overhead corrosion control practices*. In: Corrosion, Paper No. 13109. NACE International.
8. Chambers, B., Srinivasan, S., Kwei Meng Yap, & Yunovich, M. (2011). Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review. *NACE*, Paper No. 11360.
9. Elnour, M. M., Ahmed I, M., & Ibrahim, M. T. (2014). Study the Effects of Naphthenic Acid in Crude Oil Equipment Corrosion. *Journal of Applied and Industrial Sciences*, 2 (6), 255–260.
10. Adilbekova, A., Kujawski, W., Mirzaeian M., & Faizullayev, S. (2022). Recent demulsification methods of crude oil emulsions. Brief review, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 215, (B), 110643. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.110643>
11. Abdulredha, M. M., Aslina, H. S., & Luqman, C. A. (2020). Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 13, Iss. 1, 3403–3428. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2018.11.014>
12. Abed, S. M., Abdurahman, N. H., Abdulbari, H. A., Akbari, S., & Yunus, R. M. (2019). Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry – A review. *IOP*



Conference Series: Materials Science and Engineering, 702, 012060. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/702/1/012060>

13. Abubakar Umar, Aliyu Adebayo Sulaimon, Ismail Bin Mohd Saaid, & Rashidah Bint Mohd Pilus (2018). A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, 673–690. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>

14. Abdurahman, N. H., Awad, O. I., Kamil, M., Saad, M. A., & Yunus, R. M. (2019). An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Processes*, 7:470. DOI: 10.3390/pr7070470

15. Boichenko S., Golych, Y., Romanчук, V., & Topilnytsky P. (2014). Physico-chemical properties and efficiency of demulsifiers based on block copolymers of ethylene and propylene oxides. *Chemistry and Chemical Technology*, 8(2), 211–218. DOI: 10.23939/chcht08.02.211

16. Eric Vettters. (2021). *Neutralising amine selection for crude units. Digital refining. Processing, operations & maintenance*. Retrieved from <https://www.digitalrefining.com/article/1002636/neutralising-amine-selection-for-crude-units>

17. Brzeszcz, J., & Turkiewicz, A. (2015). Corrosion inhibitors – application in oil industry. *Nafta-Gaz*, 2, 67–75. Retrieved from <http://archiwum.inig.pl/INST/nafta-gaz/nafta-gaz/Nafta-Gaz-2015-02-01.pdf>

18. Husin, H. & Tamalmani, K. (2020). Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues. *Appl. Sci.*, 10(10), 3389, 1–16. <https://doi.org/10.3390/app10103389>

19. Yahya T. Al-Janabi. (2020). Corrosion Inhibitors for Refinery Operations. *Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry*, 1–39. <https://doi.org/10.1002/9783527822140.ch9>

20. Solomon, M. M., & Umoren, S. A. (2014). Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors-a review. *Open Mater. Sci. J.*, 8 (1), 39–54. <https://doi.org/10.2174/1874088X01408010039>

21. Advincola, R. C., & Tiu, B. D. B., (2015). Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism. *React. Funct. Polym.*, 95, 25–45, <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.08.006>

22. Alfantazi, A., Chandrabhan, V., Kyong Yop Rhee, & Quraishi, M. A. (2021). Corrosion inhibition potential of chitosan based Schiff bases: Design, performance and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, (184), 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.06.049>

23. Romanчук, V., Topilnytsky, P., & Yarmola, T. (2018). Production of corrosion inhibitors for oil refining equipment using natural components. *Chemistry and*

*Chemical Technology*, 12(3), 400–404 <https://doi.org/10.23939/chcht12.03.400>

24. Asogwa, F. C., Agobi, A. U., Abiola, B. A., Abeng, F. E., Abang A. I., N. A. Ikeuba, Adalikwu, S. A., Ntibi, J. E., Okafor, P. C., Ita, B. I., Omang, B. J., Eno, E. A., & Loius, H. (2023). Kinetic and thermodynamic evaluation of azithromycin as a green corrosion inhibitor during acid cleaning process of mild steel using an experimental and theoretical approach. *Results in Chemistry*, 5. DOI: 10.1016/j.rechem.2023.100909.

25. Khan Ch. K., Romanчук V. V., & Topilnytsky P. I., (2017). Doslidzennya antykorozivnykh vlastyovostey potenciyinykh inhibitoriv korozii, pryznachenykh dlya naftopererobnoi promyslovosti. *Visnyk NTU "HPI"*, No. 44(1266), 104–110.

26. A. M. Abdel-Gaber, Essam Khamis Al-Hanash, Hisham A Abo-eldahab Shaimaa Adee (2008). Inhibition of Aluminium Corrosion in Alkaline Solutions Using Natural Compound. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 34 (2C), 61–69. DOI:10.1016/j.matchemphys.2007.11.038.

27. Doroshenko T. Ph., Gorban O. O., & Skrypnyk Yu. G. (2021). Perspektivnyy stvorennyya efektyvnykh inhibitoriv korozii na osnovi rosnynnoi syrovyny. *Phyzyko-organichna khimiya, pharmacologia, ta farmacevtychna technologia biologichno aknytvnykh rehovyn: zbirnyk naukovykh prac*, 3, 45–57.

28. Chidiebere M. A., Ogukwe C. E., Oguzie K. L., Eneh C. N., & Oguzie E. E. (2012). Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punica granatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 51(2), 668–677. <https://doi.org/10.1021/ie201941f>

29. Arinkoola A. O., Agbede O. O., Ogunleye O. O., Eletta O. A., Osho Y. A., Morakinyo A. F., Hamed J. O. (2020). Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment. *Heliyon*, 6(1), e03205. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03205

30. Ayeni F.A., et al.(2014). Investigation of Sida acuta (Wire Weed) Plant Extract as Corrosion Inhibitor for Aluminium-Copper-Magnesium Alloy in Acidic Medium. *J. Min. Mater. Charact. Eng.*, 2(4), 286–291. <https://doi.org/10.4236/jmmce.2014.24033>.

31. Ebenso E. E. (2003). Corrosion Inhibition Studies of Some Plant Extracts on Aluminium in Acidic Medium. *Mater. Chem. Phys.*, 79, 58–62. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(02\)00446-7](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00446-7).

32. Ambrish Singh, Ishtiaque Ahamad, Mumtaz A. (2016). Quraishi Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. *Arabian Journal of Chemistry*, 9, Supplement 2, S1584–S1589. <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2012.04.029>

33. Haldhar, R., Prasad, D., Saxena, A., Singh, P. (2018). Valeriana wallichii root extract as a green & sustainable corrosion inhibitor for mild steel in acidic environments: experimental and theoretical study. *Mater. Chem. Front.*, 2, 1225–1237 DOI: 10.1039/C8QM00120K
34. Anozie, R. C., Chukwudubem, I. E., Ekerenam, O. O. and Emori, W., Ikeuba, A. I., Sonde, C. U., Ugi, B. U., & Onyeachu, B. (2023). Electrochemical evaluation of the anti-corrosion potential of selected amino acids on magnesium in aqueous sodium chloride solutions, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 70 (5), 252-258. <https://doi.org/10.1108/ACMM-04-2023-2796>
35. Gupta, N. K., Joshi, P. G., Srivastava, V., & Quraishi, M. A. (2018). Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry. *International Journal of Biological Macromolecules*, 106, 704–711. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.08.064>
36. Guanben Du, Xianghong Li, Shuduan Deng, Tong Lin, & Xiaoguang Xie (2020). Cassava starch ternary graft copolymer as a corrosion inhibitor for steel in HCl solution. *Journal of Materials Research and Technology*, 9, Iss. 2, 2196–2207. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.12.050>
37. M. Mobin, M. A. Khan, M. (2011). Parveen Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using starch and surfactants additive. *Journal of Applied Polymer Science*. 121(3), 1558–1565. <https://doi.org/10.1002/app.33714>
38. Wu, C., Chen, F., Wang, X., Kim, H.-J., He, G.-Q., Haley-Zitlin, V. and Huang, G. (2006). Huang Antioxidant constituents in feverfew (*Tanacetum parthenium*) extract and their chromatographic quantification. *Food Chem.*, 96 (2), 220–227. DOI: 10.1016/j.foodchem.2005.02.024
39. Mallahi, T., Saharkhiz, M. J., Javanmardi, J. (2018). Salicylic acid changes morpho-physiological attributes of feverfew (*Tanacetum parthenium* L.) under salinity stress. *Acta Ecol. Sin.*, 38 (5), 351–355. <https://doi.org/10.1016/j.chnaes.2018.02.003>
40. Bokai Liao, Zongyi Zhou, Xuehong Min, Shan Wan, Jinhang Liu, & Xingpeng Guo (2023). A novel green corrosion inhibitor extracted from waste feverfew root for carbon steel in H2SO4 solution. *Results in Engineering*, 17, 100971. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.100971>
41. Choon Chieh Ong, Khairiah Abd Karim (2017). Inhibitory Effect of Red Onion Skin Extract on the Corrosion of Mild Steel in Acidic Medium. *Chemical Engineering Transactions*, 56, 913–918. DOI: 10.3303/CET1756153
42. Agus Paul Setiawan Kaban, Wahyu Mayangsari, Mochammad Syaiful Anwar, Ahmad Maksum, Rini Riastuti, Taufik Adityawarman, & Johny Wahyuadi Soedarsono (2022). Experimental and modelling waste rice husk ash as a novel green corrosion inhibitor under acidic environment. *Materials Today: Proceedings*, 62(6), 4225–4234. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.04.738>
43. Alghamdi, M. (2023). Green nanomaterials and nanocomposites for corrosion inhibition applications. *Corrosion Reviews*, 41(3). DOI: 10.1515/corrrev-2022-0075
44. Eno E. Ebenso, Chandrabhan, V., Quraishi, M. A. (2017). Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. *Journal of Molecular Liquids*, 233, 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.02.111>

**M. O. Romanchuk, P. I. Topilnytskyi, V. V. Romanchuk, M. I. Zarichanska**

Lviv Polytechnic National University,

Department of chemical technology of oil and gas processing

#### **CORROSION PROTECTION OF OIL REFINING EQUIPMENT USING INHIBITORS FROM RENEWABLE RAW MATERIALS. REVIEW**

The article provides information about corrosion problems in the oil refining industry and the scale of losses associated with it. The causes of corrosion associated with the presence of sulfur compounds, hydrochloric acid and chlorides, naphthenic acids, etc. in oil are described. A set of methods aimed at reducing the corrosion effect of these components is given. The use of inhibitors is one of the most effective and widespread such methods. The use of corrosion inhibitors from renewable raw materials is becoming more and more popular. The article provides an overview of literary sources related to the study of “green” corrosion inhibitors.

**Key words:** corrosion; corrosion protection; inhibitors.