

*Р.А.КАЙЫНБАЕВА, В.И.КАПРАЛОВА,
О.Ю.ФИШБЕЙН, Г.У.ЖАКИТОВА, У.Ж.ДЖУСИПБЕКОВ*

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГУМАТОВ И СИЛИКАТОВ НАТРИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

Исследована коррозия стали в сероводородсодержащих средах с концентрацией H_2S 15 и 100 мг/л. Установлено, что при содержании сероводорода 100 мг/л гумат натрия обеспечивает степень защиты около 40%, а силикат натрия и диэтиламин обладают низкой эффективностью. Найден оптимальный состав ингибирующей композиции, содержащей 550 мг/л силиката натрия + 50 мг/л гумата натрия + 5 мг/л диэтиламина, обеспечивающий степень защиты 99%.

Обеспечение эффективной защиты оборудования и трубопроводов от внутренней коррозии является важнейшим элементом в экономии затрат на ремонт и замену оборудования, повышения его надежности и снижения аварийности в процессах нефтедобычи и нефтепереработки.

Известно, что технологические среды современных НПЗ содержат широкий спектр агрессивных агентов, вызывающих коррозионный износ оборудования. В процессах нефтедобычи все шире используют нефтепромысловые сточные воды, зачастую содержащие сероводород, концентрация которого

может колебаться в широких пределах. Практика проведения противокоррозионных мероприятий на нефтепромыслах показывает, что для указанных агрессивных сред одним из наиболее приемлемых способов защиты металла от внутренней коррозии является ее ингибирование различными добавками.

К наиболее эффективным ингибиторам сероводородной коррозии относятся азотсодержащие органические соединения, в частности амины и их производные [1, 2], механизм защитного действия которых объясняется их адсорбцией в виде органических катионов по хемосорбированному слою гидросульфид-ионов с образованием поверхностного соединения $Fe(H-S-HNR)_{адс}$, которое затрудняет анодную реакцию ионизации металла и катодную реакцию разряда ионов водорода [3]. Однако из-за отсутствия отечественного производства подобные реагенты импортируются из стран ближнего и дальнего зарубежья, в связи с чем актуальной становится задача разработки новых эффективных составов и композиций, промышленное производство которых может быть организовано на базе местного сырья.

Исходя из изложенного целью данной работы являлось исследование коррозионной стойкости не легированной стали в сероводородсодержащих водных средах в присутствии различных ингибиторов и оптимизация состава ингибирующих композиций.

В качестве ингибиторов коррозии использовали растворы силиката, гумата натрия, а также диэтиламина, причем последний как ингибитор сравнения.

Гумат натрия получали из бурого угля Ой-Карагайского месторождения путем щелочной экстракции. Силикат натрия также является доступным реагентом, производство которого возможно на базе кварцевых песков Казахстана. Перед испытаниями раствор силиката натрия активировали путем быстрого смешения раздельно приготовленных 2 %-ных растворов жидкого стекла и экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) для перевода различного форм растворимого кремнезема в золь кремневой кислоты, обладающий большей эффективностью защитного действия [4].

Испытания проводили при комнатной температуре в статических условиях, используя в качестве коррозионной среды дистиллированную воду, содержащую 15 и 100 мг/л H_2S . Сероводород в воду подавали по методике [5]. Образцами служили пластины 45x15x1 мм, изготовленные из стали марки Ст3. В каждом опыте испытывали не менее трех образцов. Оценку скорости коррозии проводили гравиметрическим методом [5], а степень защитного действия рассчитывали по формуле

$$Z = 100 \cdot (V_{\text{неинг}} - V_{\text{инг}}) / V_{\text{неинг}} \%,$$

где $V_{\text{неинг}}$ – скорость коррозии без добавок ингибитора, мг/см²·сут; $V_{\text{инг}}$ – скорость коррозии с добавкой ингибитора, мг/см²·сут.

Из результатов лабораторных испытаний (см. таблицу) видно, что как скорость коррозии металла в сероводородсодержащей воде, так и эффективность ингибирующего действия исследуемых доба-

Скорость коррозии не легированной стали в сероводородсодержащей воде в присутствии различных добавок

Коррозионная среда	Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Скорость коррозии, мг/см ² ·сут	Степень ингибирующего действия, Z, %
Вода + 15 мг/л H_2S	-	-	0,067	-
	Диэтиламин	40	0,030	55,2
		80	0,021	68,7
		120	0,025	62,7
		Активированный силикат натрия	50	0,039
	гумат натрия	100	0,028	58,2
		40	0,055	17,9
		80	0,045	32,8
		160	0,029	56,7
Вода + 100 мг/л H_2S	-	-	0,196	-
	Диэтиламин	40	0,183	6,6
		80	0,175	10,7
		120	0,151	22,9
		Активированный силикат натрия	50	0,195
	гумат натрия	100	0,172	12,2
		40	0,203	Ускор.
		80	0,146	25,5

вок существенно зависят от концентрации растворенного сероводорода.

При этом для водных сред с низкой концентрацией сероводорода наиболее эффективным ингибитором является диэтиламин, при концентрации которого 80 мг/л степень защиты составляет 68,7%. Эффективность ингибирующего действия растворов как активированного силиката, так и гумата натрия в данном случае не превышает 60%.

С увеличением концентрации сероводорода до 100 мг/л эффективность диэтиламина как ингибитора снижается до 22,9% (при его содержании в растворе 120 мг/л). Силикат натрия при концентрации 50 мг/л практически не влияет на скорость коррозии металла, и лишь с повышением его концентрации до 100 мг/л наблюдается снижение скорости коррозии, обеспечивающее степень защиты 12,2%. Наиболее эффективным ингибитором в данном эксперименте оказался гумат натрия, который при концентрации 160 мг/л обеспечивает снижение скорости коррозии стали в 1,7 раза, что соответствует эффективности ингибирующего действия 40,8%.

Таким образом, из анализа полученных результатов следует, что ни один из рассмотренных ингибиторов не обеспечивает достаточно эффективную защиту металла в сероводородсодержащих водных средах, в связи с чем было предложено провести испытания коррозионной стойкости стали с добавками ингибирующих композиций, представляющих собой смеси этих трех реагентов в различных соотношениях.

С использованием методов математического планирования эксперимента, а именно симплекс-решетчатых планов Шеффе, был проведен поиск оптимальных составов таких композиций. Полученные зависимости степени защитного действия ингибирующих композиций от их состава в воде, содержащей 15 мг/л H_2S , приведены на рис. 1, из которого следует, что увеличение содержания в составе композиции диэтиламина повышает степень защитного действия. При этом оптимальными можно считать составы, расположенные в верхнем углу треугольника, а именно композиции, содержащие не менее 60 мг/л диэтиламина, а силиката и гумата натрия – не более 15 мг/л.

Использование ингибирующих композиций, содержащих диэтиламин в концентрациях 20–80 мг/л, растворы силиката (25–100 мг/л) и гумата (40–160 мг/л) натрия в воде с содержанием 100 мг/л сероводорода (рис. 2) не дает желаемого увеличения степени за-

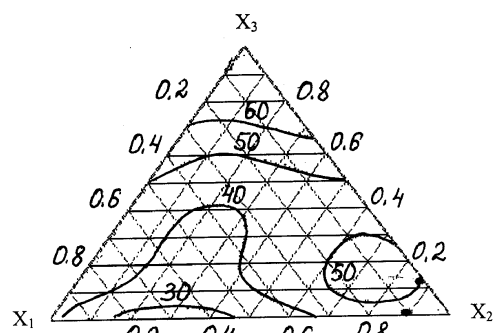


Рис. 1. Изолинии степени защитного действия ингибирующих композиций в воде, содержащей 15 мг/л H_2S . X_1 – гумат натрия, 80 мг/л; X_2 – активированный² силикат натрия, 100 мг/л; X_3 – диэтиламин, 80 мг/л. Здесь и на рис. 2 цифры у кривых отвечают значениям степени защитного действия, %

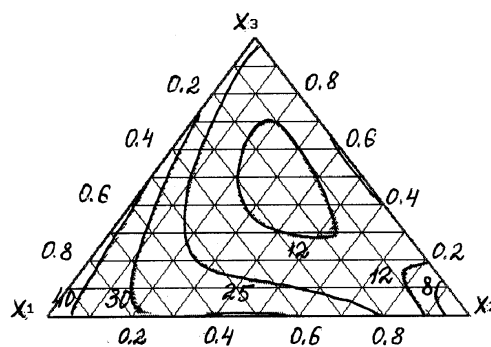


Рис. 2. Изолинии степени защитного действия ингибирующих композиций в воде, содержащей 100 мг/л H_2S . X_1 – гумат натрия, 80 мг/л; X_2 – активированный² силикат натрия, 100 мг/л; X_3 – диэтиламин, 80 мг/л

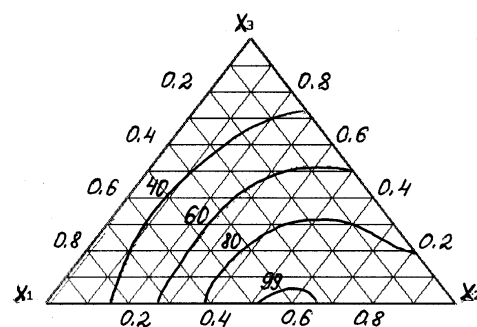


Рис. 3. Изолинии степени защитного действия ингибирующих композиций в воде, содержащей 100 мг/л H_2S . X_1 – гумат натрия, 160 мг/л; X_2 – активированный² силикат натрия, 1000 мг/л; X_3 – диэтиламин, 80 мг/л

щитного действия. При этом, как и при использовании индивидуальных соединений, максимальная эффективность ингибирующего действия (около 40%) наблюдается лишь в растворах гумата натрия.

В целях повышения эффективности защитного действия была увеличена концентрация гума-

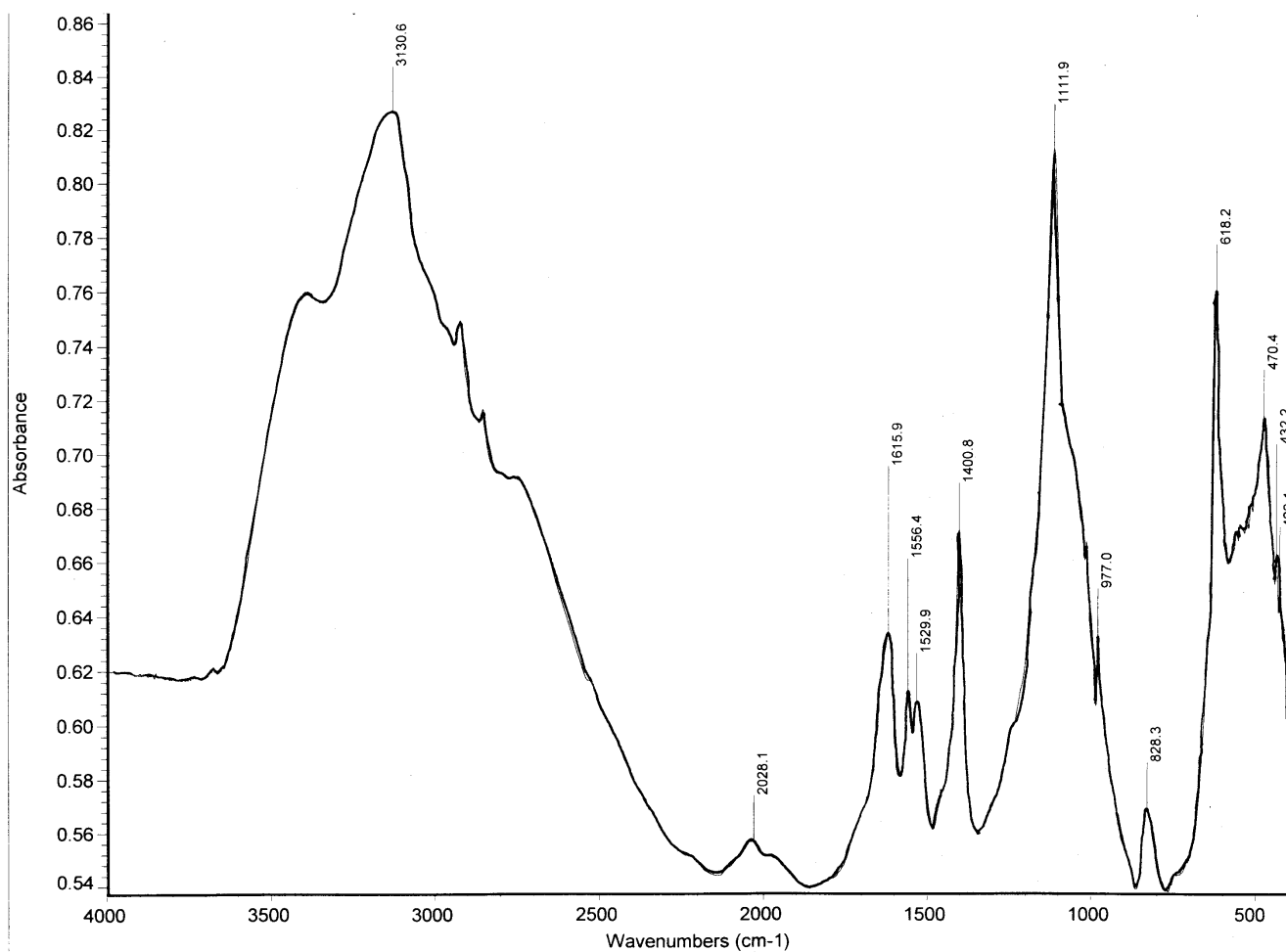


Рис.4. ИК-спектр коррозионных отложений, сформированных на поверхности стали в воде, содержащей 100 мг/л H_2S , с добавкой ингибирующей композиции состава 550 мг/л силиката натрия + 50 мг/л гумата натрия + 5 мг/л диэтиламина

та натрия до 160 мг/л и активированного раствора силиката натрия. Полученные данные приведены на рис. 3.

Как следует из полученных результатов, увеличение концентрации щелочного реагента сильно повышает степень защитного действия. При этом оптимальным составом ингибирующей композиции, обеспечивающей эффективность защиты $Z=99\%$, следует считать состав, содержащий 550–650 мг/л силиката натрия, 50–60 мг/л гумата натрия и 5–10 мг/л диэтиламина. Поверхность образцов, находящихся в сероводородсодержащей среде с добавками данной композиции, была покрыта очень тонкой защитной пленкой, которая по данным ИК-спектроскопического анализа содержит ферросиликаты (полосы поглощения в области 828 и 100–1100 cm^{-1}), карбоксилат-ионы (полоса в области 1400, 1550 cm^{-1}), а также ортофосфат-анион (полосы поглощения 970, 1111 cm^{-1}). Кроме того, имеются полосы поглощения, отвечающие

валентным колебаниям гидроксид-ионов 3100 cm^{-1} (рис. 4).

Высокую эффективность данной ингибирующей композиции можно объяснить как адсорбцией органического гуматного катиона сульфированной поверхностью металла, так и взаимодействием силикатного аниона с катионами железа на поверхности с образованием малорастворимых ферросиликатов. Поскольку при активировании силиката натрия фосфорной кислотой силикатный анион имеет водородные связи с фосфат-анионами (по данным ИКС), последние также могут реагировать с катионами железа с образованием малорастворимых фосфатов железа. В итоге сульфидный слой, образующийся в сероводородсодержащих водных средах без добавок ингибитора (рис. 5), претерпевает существенные изменения, что и обеспечивает высокую степень ингибирования.

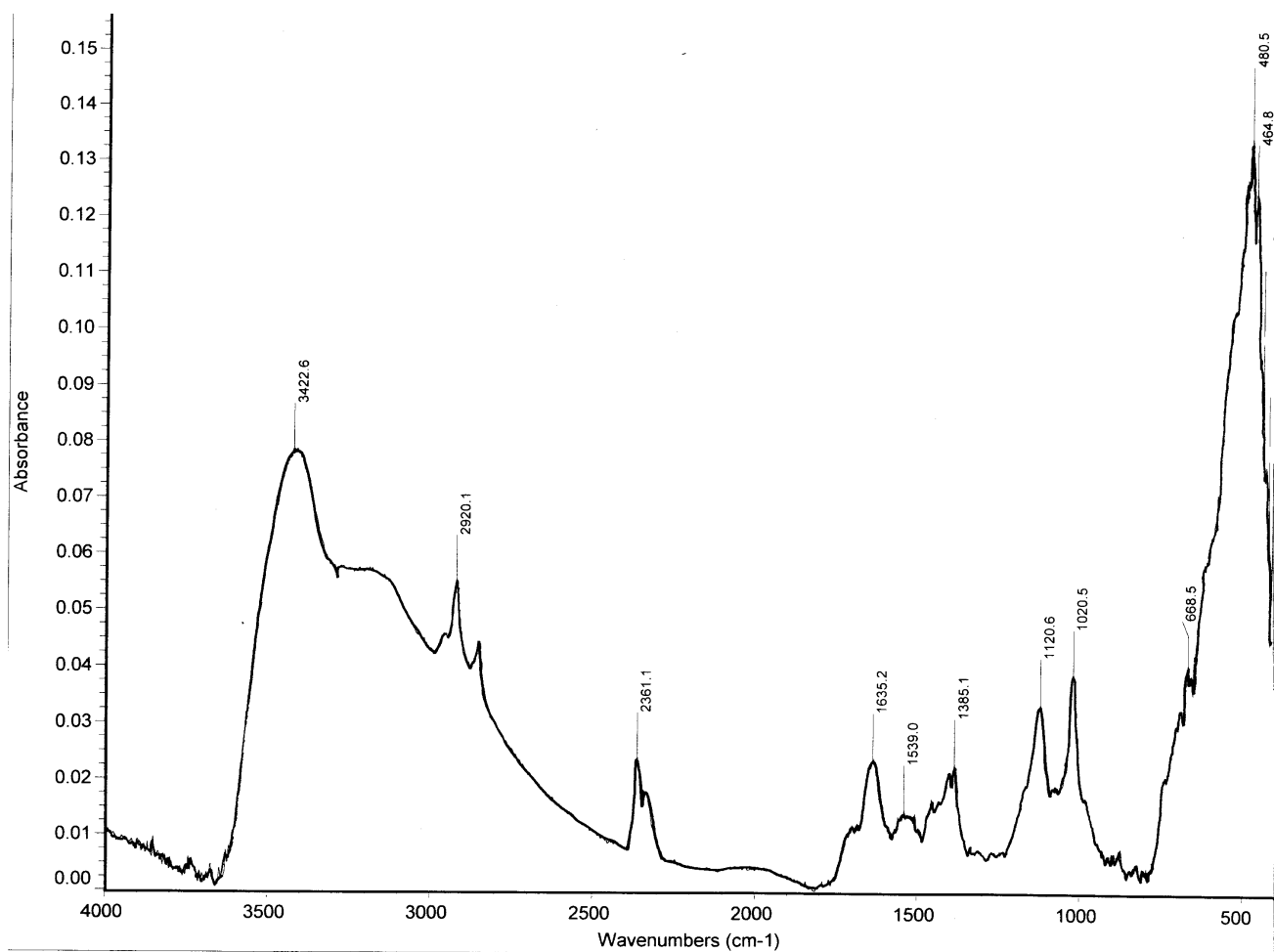


Рис.5. ИК-спектр коррозионных отложений, сформированных на поверхности стали в воде, содержащей 100 мг/л H_2S без добавок ингибирующей композиции

Следует отметить, что несомненным преимуществом данной ингибирующей композиции является то, что ее основные компоненты могут быть получены на базе местного сырья Казахстана.

Таким образом, определены оптимальные составы ингибирующих композиций на основе гумата и силиката натрия, обеспечивающие высокую степень защиты внутренней поверхности оборудования и трубопроводов от сероводородной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л., Фролова Л.В., Соколов Ю.В., Брусникина В.М. Влияние аминов на наводороживание и пластичность стали в условиях сероводородной коррозии // Коррозия и защита в нефтегазовой пром-сти: Реф.науч.-техн. сборник. 1976. № 9. С.10-13.
2. Подобаев И.И., Атанасян Т.К., Лященко Л.Ф. и др. Новые ингибиторы класса аминов для защиты малоуглеродистых сталей в нейтральных средах, содержащих сероводород // ЖПХ. 1987. Т.60, № 7. С.1662-1664.
3. Фролова Л.В., Алиева К.М., Брусникина В.М. Исследование механизма защитного действия некоторых производных

аминов в минерализованных средах, содержащих сероводород // Защита металлов. 1985. Т.21, № 6. С.326-330.

4. Алмагамбетова С.Т., Ким М.Х., Капралова В.И., Черняй А.И. Влияние технологии приготовления растворов силиката натрия на их ингибирующие свойства // Изв. научно-техн. об-ва «Кахак». 2001. Вып. 4. С.31-37.

5. ОСТ 39-099-79. «Ингибиторы коррозии. Метод оценки эффективности защитного действия ингибиторов коррозии в нефтепромысловых сточных водах». М., 1983.

Резюме

H_2S концентрациясы 15 және 100 мг/л күкіртсутекті ортада болат коррозиясы зерттелген. Күкіртсутектің мөлшері 100 мг/л болған жағдайда натрий гуматының қорғау дәрежесі 40%, ал натрий силикаты мен диэтиламиннің нәтижеліліктігі одан төмен екендігі анықталды. Қорғау дәрежесін 99%-ға дейін қамтамасыз ететін тежегіштік композицияның оңтайлы құрамы табылды: «550 мг/л натрий силикаты +50 мг/л натрий гуматы + 5 мг/л».

Институт химических наук
им.А.Б.Бектурова МОН РК,
г.Алматы

Поступила 19.10.2005 г