

Г. Г. Хамиева (докторант)¹, М. Б. Абдуллаева (докторант)², И. Т. Исмаилов (д.х.н., проф.)^{1, 2},
А. А. Агаев (д.х.н., проф., зав. каф.)², М. М. Мурадов (к.х.н., доц.)²

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОКИСЛОЙ СЕРОВОДОРОДНОЙ СРЕДЕ АНИОННЫМИ ПАВ, СИНТЕЗИРОВАННЫМИ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева
Министерства науки и образования Азербайджанской Республики,
лаборатория «Технологии химических реагентов*

для нефтегазодобывающей и перерабатывающей промышленности»

Республика Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, пр. Ходжалы, 30; e-mail: ismayilov.ismayil@gmail.com

Сумгаитский государственный университет,

кафедра нефтехимии и химической инженерии

AZ 5008, Республика Азербайджан, г. Сумгаит, 43-кв.; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

G. G. Khamieva¹, M. B. Abdullaeva², I. T. Ismailov^{1, 2}, A. A. Agayev², M. M. Muradov²

INHIBITION OF STEEL CORROSION IN A SLIGHTLY ACIDIC HYDROGEN SULFIDE ENVIRONMENT BY ANIONIC SURFACTANTS SYNTHESIZED FROM VEGETABLE OILS

*Y. H. Mamedaliyev's Institute of Petrochemical Processes of the Ministry of Science and Education
30, Khojaly ave. 30, AZ1025, Baku, Republic of Azerbaijan; e-mail: ismayilov.ismayil@gmail.com*

² Sumgait State University

43-rd quarder, AZ 5008, Sumgait, Republik of Azerbaijan; e-mail: Akber.Aqayev@sdu.edu.az; mailoglu@mail.ru

Представлены результаты лабораторных исследований анионных ПАВ – солей и комплексных соединений сульфатпроизводных высших карбоновых кислот из подсолнечного и пальмового масел в качестве ингибиторов сероводородной коррозии в слабокислой среде, содержащей 500 мг/л сероводорода. Показано, что они обладают ингибирующими свойствами сероводородной коррозии и защитное действие возрастает с увеличением концентрации реагента.

Ключевые слова: анионные ПАВ; ингибиторы коррозии; пальмовое масло; подсолнечное масло; сероводородная коррозия.

Коррозия металлического оборудования приводит к огромному экономическому и экологическому ущербу во многих отраслях промышленности. Нефтяная промышленность по уровню общих потерь металла и отрицательного воздействия на окружающую среду занимает одно из первых мест среди других отраслей промышленности^{1, 2}.

В ходе эксплуатации значительная часть нефтегазовых и нефтегазопромысловых сооруже-

The article presents the results of laboratory studies of anionic surfactants – salts and complex compounds of sulfate derivatives of higher carboxylic acids, synthesized on the basis of sunflower and palm oils as inhibitors of hydrogen sulfide corrosion in a weakly acidic environment containing 500 mg/l of hydrogen sulfide. It has been shown that they have inhibitory properties against hydrogen sulfide corrosion and the protective effect increases with increasing concentration of the reagent.

Key words: anionic surfactants; corrosion inhibitors; hydrogen sulfide corrosion; palm oil; sunflower oil.

ний подвержены сильной коррозии, вызванной высокой коррозионной активностью внешней и рабочей среды. Основными источниками коррозионной агрессивности являются минерализованные сточные, пластовые добываемые воды, содержащие хлор, сульфатные, карбонатные и др. ионы, кислые газы, такие как сероводород и углекислый газ, а также различные виды коррозионных микроорганизмов^{3, 4}.

Появление сероводорода и рост его концентрации связывается, в основном, с жизнедеятель-

Дата поступления 12.01.24

ностью коррозионных сульфатвосстанавливающих бактерий, на долю которой приходится около 20% потерь от коррозии^{5, 6}.

Использование ингибиторов является одним из важнейших и широко применяемых методов защиты металлов от коррозии. Несмотря на имеющуюся широкую номенклатуру реагентов, ассортимент ингибиторов постоянно расширяется, идет постоянный поиск новых ингибиторов и ингибирующих композиций, способных обеспечить комплексную защиту оборудования от химического и бактериального разрушения, совмещающих в себе действие нескольких реагентов^{7–9}. Поэтому исследования по созданию и изучению свойств ингибиторов коррозии не теряет свою актуальность и является важной задачей.

Целью настоящей работы является синтез анионных ПАВ на основе подсолнечного и пальмового масел и исследование их в качестве ингибиторов сероводородной коррозии.

Экспериментальная часть

Коррозионные испытания проводились гравиметрическим методом на образцах стали Ст3 размером 30×20×2 мм в среде, агрессивной жидкостью которой служила двухфазная система керосин:вода в соотношении 1:9, насыщенная сероводородом. Сероводород (500 мг/л) получали по реакции рассчитанного количества Na₂S с HCl и пропускали через водный раствор.

Опыты выполнялись при комнатной температуре в динамических условиях перемешиванием растворов магнитной мешалкой продолжительностью 5 ч в течение всего опыта в стеклянных стаканах емкостью 1 л, оборудованных крышкой с держателем для крепления стеклянной удочки со стальными образцами согласно общепринятой методике. Интенсивное перемешивание коррозионной среды вызывает увеличение скорости коррозии в сероводородсодержащей среде.

Перед опытом образцы зачищали на абразивном круге и обезжиривали ацетоном, а затем подвешивали на стеклянной удочке в емкости, заполненные агрессивной средой. Концентрация ингибиторов составляла 50–500 мг/л. Ингибиторы коррозии содержат 10% активного вещества в смеси изопропилового спирта (ИПС) и воды. Активное вещество представляет собой анионных ПАВ – солей и комплексных солей сульфатпроизводных высших карбоновых кислот (ВКК).

Скорость коррозии стали Ст3 определяли по потере массы образцов (два образца на точку). Количественная оценка действия анионных ПАВ как ингибиторов на скорость коррозионного процесса проводилась на основе вычисления коэффи-

циента ингибирования и защитного эффекта. Коэффициент ингибирования γ определялся по уравнению:

$$\gamma = K_o / K_u,$$

где K_o – скорость коррозии металла в отсутствие ингибитора, г/(м²·ч);

K_u – скорость коррозии металла при наличии ингибитора, г/(м²·ч).

Защитный эффект Z вычислялся по формуле:

$$Z = (K_o - K_u) / K_o \cdot 100\%.$$

Результаты и их обсуждение

В качестве исходных соединений для получения анионных ПАВ-солей и комплексных соединений сульфатпроизводных амидов высших карбоновых кислот были использованы подсолнечное и пальмовое масла. Аминолиз растительных масел проводили моноэтаноламином, диэтаноламином и октиламином по реакции, описанной в¹⁰. Синтез проводили в трехгорлой колбе при постоянном перемешивании. Температура процесса варьировалась в интервале от 100 до 150 °С. Мольное соотношение реагирующих веществ растительное масло:амин изменялось от 1:1 до 1:3. Продолжительность синтеза составляла 5 ч.

Сульфатпроизводные амидов ВКК были получены путем сульфатирования амидсодержащего состава по схеме, представленной в^{10, 11}. Процесс также проводился при постоянном перемешивании и нагревании смеси в интервале температур 70–90 °С.

Синтезированные сульфатпроизводные амидов ВКК использованы в качестве исходного сырья для получения анионных ПАВ. При получении были использованы 20%-ные водные растворы щелочей NaOH, KOH и NH₄OH, а также моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и триэтаноламин (ТЭА), диметиламин (ДМА) и октиламин (Окта). Синтезированные соли и комплексные соединения представляют собой вязкое вещество, хорошо растворимое в смеси изопропиловый спирт-вода.

Результаты испытаний анионных ПАВ на наличие антикоррозионных свойств приведены в табл. 1–3. По данным коррозионных испытаний, скорость коррозии стали в отсутствие ингибитора составляет 3.6 г/(м²·ч).

Из приведенных данных видно, что рассматриваемые соли сульфатпроизводных высших карбоновых кислот на основе подсолнечного масла проявляют относительно высокие противокоррозионные свойства в слабокислой сероводородсодержащей среде. Из них ДЭА⁺- комплексная соль

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе подсолнечного масла и диэтаноламина в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:1)				
Na ⁺ - соль	100	1.8576	1.9	48.4
	300	0.9756	3.7	72.9
МЭА ⁺ - соль	100	0.0612	58.8	98.3
	150	-	-	100.0
ДЭА ⁺ - соль	50	0.2052	17.5	94.3
	100	-	-	100.0
ДМА ⁺ - соль	100	2.214	1.6	38.5
	300	3.096	1.2	86.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:2)				
Na ⁺ - соль	100	1.872	1.9	48.0
	200	1.008	3.6	72.0
	400	0.72	5.0	80.0
K ⁺ - соль	200	0.864	4.2	76.0
	400	0.36	10.0	90.0
NH ₄ ⁺ - соль	100	1.584	2.3	56.0
	300	0.72	5.0	80.0
МЭА ⁺ - соль	100	0.216	16.7	94.0
	150	-	-	100.0
ДЭА ⁺ - соль	50	0.216	16.7	94.0
	100	-	-	100.0
ДМА ⁺ - соль	100	2.8584	1.3	20.6
	300	0.792	4.5	78.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолн. масла и диэтаноламина (1:3)				
Na ⁺ - соль	100	2.0664	1.7	42.6
	200	1.2924	2.8	64.1
МЭА ⁺ - соль	100	0.3456	10.4	90.4
	200	0.0648	55.6	98.2
ДЭА ⁺ - соль	50	0.4212	8.5	88.3
	100	0.2736	13.2	92.4
ДМА ⁺ - соль	100	2.8764	1.3	20.1
	200	1.8684	1.9	48.1

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе подсолнечного масла и октиламина в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
1	2	3	4	5
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:1)				
Na ⁺ - соль	100	1.9368	1.9	46.2
	150	1.8576	1.9	48.4
МЭА ⁺ - соль	100	0.7128	5.1	80.2
	150	0.5184	6.9	85.6
ДЭА ⁺ - соль	100	0.558	6.5	84.5
	150	0.3528	10.2	90.2
ТЭА ⁺ - соль	100	0.3888	9.3	89.2
	150	0.2052	17.5	94.3
Окта ⁺ - соль	50	0.2844	12.7	92.1
	100	0.072	50.0	98.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:2)				
Na ⁺ - соль	100	2.214	1.6	38.5
	300	1.7172	2.1	52.3
МЭА ⁺ - соль	100	0.7776	4.6	78.4
	200	0.252	14.3	93.0
ДЭА ⁺ - соль	100	0.7128	5.1	80.2
	200	0.2088	17.2	94.2
ТЭА ⁺ - соль	100	0.5616	6.4	84.4
	150	0.2844	12.7	92.1

1	2	3	4	5
Окта ⁺ -соль	100	0.216	16.7	94.0
	150	-	-	100.0
	150	0.144	25.0	96.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе подсолнечного масла и октиламина (1:3)				
На ⁺ -соль	100	2.3616	1.5	34.4
	300	1.7856	2.0	50.4
МЭА ⁺ -соль	100	0.8928	4.0	75.2
	250	0.144	25.0	96.0
ДЭА ⁺ -соль	100	0.7884	4.6	78.1
	250	0.144	25.0	96.0
ТЭА ⁺ -соль	100	0.7128	5.1	80.2
	200	0.216	16.7	94.0
Окта ⁺ -соль	100	0.2808	12.8	92.2

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 и защитное действие анионных ПАВ, синтезированных на основе пальмового масла и этаноламинов (моно- и диэтаноламин) в сероводородсодержащей среде

ПАВ	Концентрация, ppm	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент ингибирования	Защитный эффект, %
Анионные ПАВ, синтезированные на основе пальмового масла и моноэтаноламина (1:2)				
На ⁺ -соль	200	1.93	1.9	46.4
	500	1.429	2.5	60.3
К ⁺ -соль	100	2.858	1.3	20.6
	200	1.786	2.0	50.4
	500	1.001	3.6	72.2
NH ₄ ⁺ -соль	200	0.857	4.2	76.2
	400	0.284	12.7	92.1
МЭА ⁺ -соль	100	0.572	6.3	84.1
	150	0.072	50.0	98.0
ДЭА ⁺ -соль	50	0.284	12.7	92.1
	100	0.072	50.0	98.0
Анионные ПАВ, синтезированные на основе пальмового масла и диэтаноламина (1:2)				
На ⁺ -соль	200	2.088	1.7	42.0
	300	1.656	2.2	54.0
К ⁺ -соль	200	1.656	2.2	54.0
	400	1.08	3.3	70.0
NH ₄ ⁺ -соль	100	2.304	1.6	36.0
	300	1.44	2.5	60.0
МЭА ⁺ -соль	100	0.576	6.3	84.0
	150	0.144	25.0	96.0
ДЭА ⁺ -соль	50	0.9	4.0	90.0
	100	0.144	25.0	96.0

на основе подсолнечного масла и диэтаноламина обеспечивает при дозировке 100 мг/л защитный эффект, равный Z=100%, а Окта⁺-комплексная соль на основе подсолнечного масла и октиламина обеспечивает 98% защитного эффекта при концентрации 100 мг/л.

Результаты испытаний при исследовании анионных ПАВ на основе пальмового масла и этаноламинов приведены в табл. 3. Как видно из результатов, ДЭА⁺-комплексные соли проявляют высокие антикоррозионные свойства в слабокислой сероводородсодержащей среде, имея при дозировке 100 мг/л защитный эффект, равный 96–98 %.

Полученные данные исследований свидетельствуют о достаточно высокой активности исследуемых веществ в качестве ингибиторов коррозии в среде, насыщенной сероводородом, так

как некоторые соли при дозировке 50 100 мг/л обеспечивают >90.0%-ный защитный эффект.

Таким образом, синтезированы анионные ПАВ – соли и комплексные соединения сульфат-производных амидов высших карбоновых кислот на основе подсолнечного и пальмового масел и исследовано их ингибирующее действие в отношении сероводородной коррозии стали Ст3. Самые лучшие защитные свойства проявляют комплексные соединения МЭА⁺, ДЭА⁺, ТЭА⁺, Окта⁺ сульфатпроизводных ВКК, которые при дозировке 100 мг/л обеспечивают защитный эффект 75.2–100 %.

Также следует отметить, что при введении анионных ПАВ в исследуемые растворы во всех случаях наблюдается снижение скорости коррозии и рост защитного эффекта с увеличением их концентрации.

Литература

1. Koch G.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. In Handbook of Environmental Degradation of Materials. – New-York: William Andrew Publ., 2005. – P.3.
2. Янин Е.П. Коррозия металлов и металлических конструкций как источник загрязнения окружающей среды // Проблемы окружающей среды и природных ресурсов. – 2007. – №6. – С.46-92.
3. Valdez B., Schorr M., Quintero M., Garcia R., Rosas N. The effect of climate change on the durability of engineering materials in the hydraulic & infrastructure // Corrosion Engineering Science and Technology. – 2010. – V.45, №1. – Pp. 34-41.
4. Андреева Д.Д., Фахрутдинов Р.З. Коррозионно-опасная микрофлора нефтяных месторождений // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16, №10. – С.237-242.
5. Stoytcheva M., Valdez B., Zlatev R., Schorr M., Carrillo M., Velkova Z. Microbially Induced Corrosion in The Mineral Processing Industry // Advanced Materials& Research. – 2010. – V.95. – Pp.73-76
6. Sikachina A.A., Beloglazov S.M., Yagunova L.K. The complexones in mission of inhibiting of microbiological corrosion with desulfovibrio desulfuricans. Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya // Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology. – 2017. – V.7, №2. – Pp.60-74.
7. Половняк В. К., Тимофеева И.В. Защитное действие азот-, фосфорсодержащих ингибиторов коррозии стали и их промышленные испытания в условиях нефтедобычи и нефтепереработки // Практика противокоррозионной защиты. – 2006. – №3. – С.44-48.
8. Al-Amiery A.A., Kadhum A.A.H., Alobaidy A.H.M., Mohamad A.B., Hoon P.S. Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl // Materials. – 2014. – V.7. – Pp.662-672.
9. Авдеев Я.Г., Кузнецов Ю.Г. Физико-химические аспекты ингибирования кислотной коррозии металлов ненасыщенными органическими соединениями // Успехи химии. – 2012. – Т.81, №12. – С.1133-1145.
10. Исмаилов И.Т. Антиккоррозионные реагенты комплексного действия на основе солей сульфатпроизводных высших карбоновых кислот, выделенных из пальмового масла // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2015. – Т.16, №3(63). – С.201-218
11. Ismayilov I.T. Synthesis and properties of the multifunctional anticorrosive reagents on the basis of sunflower oil and ethanolamines // Processes of Petrochemistry and Oil-refining. – 2016. – V.17, №4. – Pp.331-345.

References

1. Koch G.H., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J.H. [In Handbook of Environmental Degradation of Materials]. New-York, William Andrew Publ., 2005, p.3.
2. Yanin E.P. *Korroziya metallov i metallicheskih konstruksiy kak istochnik zagryazneniya okruzhayushchey sredy* [Corrosion of metals and metal structures as a source of environmental pollution]. *Problemy okruzhayushchey sredy i prirodnnykh resursov* [Problems of the environment and natural resources], 2007, no.6, pp.46-92.
3. Valdez B., Schorr M., Quintero M., Garcia R., Rosas N. [The effect of climate change on the durability of engineering materials in the hydraulic & infrastructure]. *Corrosion Engineering Science and Technology*, 2010, vol.45, no.1, pp. 34-41.
4. Andreyeva D.D., Fakhrutdinov R.Z. *Korrozionno-opasnaya mikroflora neftnykh mestorozhdeniy* [Corrosion-hazardous microflora of oil fields]. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2013, vol.16, no.10, pp.237-242.
5. Stoytcheva M., Valdez B., Zlatev R., Schorr M., Carrillo M., Velkova Z. [Microbially Induced Corrosion in The Mineral Processing Industry]. *Advanced Materials& Research*, 2010, vol.95, pp.73-76.
6. Sikachina A.A., Beloglazov S.M., Yagunova L.K. [The complexones in mission of inhibiting of microbiological corrosion with desulfovibrio desulfuricans. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya*]. *Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*, 2017, vol.7, no.2, pp.60-74.
7. Polovnyak V. K., Timofeyeva I.V. *Zashchitnoye deystviye azot-, fosforsoderzhashchikh ingibitorov korrozii stali i ikh promyshlennyye ispytaniya v usloviyakh nefte dobychi i neftepererabotki* [Protective effect of nitrogen- and phosphorus-containing steel corrosion inhibitors and their industrial tests in oil production and oil refining conditions]. *Praktika protivokorroziionnoy zashchity* [Practice of anti-corrosion protection], 2006, no.3, pp.44-48.
8. Al-Amiery A.A., Kadhum A.A.H., Alobaidy A.H.M., Mohamad A.B., Hoon P.S. [Novel Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl]. *Materials*, 2014, vol.7, pp.662-672.
9. Avdeev Y.G., Kuznetsov Y.I. [Physicochemical Aspects Of Inhibition Of Acid Corrosion Of Metals By Unsaturated Organic Compounds]. *Russian Chemical Reviews*, 2012, vol.81, no.12, pp.1133-1145.
10. Ismailov I.T. *Antikorroziionnyye reagenty kompleksnogo deystviya na osnove soley sul'fatprodukovnykh vysshikh karbonovykh kislot, vydelennykh iz pal'movogo masla* [Anti-corrosion reagents of complex action based on salts of sulfate derivatives of higher carboxylic acids isolated from palm oil]. *Protsessy neftekhimii i neftepererabotki* [Processes of petrochemistry and oil refining], 2015, vol.16, no.3(63), pp.201-218.
11. Ismayilov I.T. [Synthesis and properties of the multifunctional anticorrosive reagents on the basis of sunflower oil and ethanolamines]. *Processes of Petrochemistry and Oil-refining*, 2016, vol.17, no.4, pp.331-345.