

Сумарченкова Ирина Александровна,

Кандидат химических наук, доцент,

ФГОУ ВПО Самарский государственный технический университет

МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИОННОГО ПРОЦЕССА ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ РЕЗЕРВУАРОВ НЕФТИ

Аннотация. Коррозия внутренней поверхности резервуара является одной из основных причин аварий в резервуарных парках. Антикоррозионные покрытия, используемые для их защиты часто не удовлетворяют предъявляемым к ним требованиям. С целью повышения антикоррозионных свойств покрытий разработана модель и приведены исследования диффузионных свойств среды.

Ключевые слова: Резервуары, нефть, коррозия, полимерные покрытия.

Углеродистые и низколегированные стали являются основным конструкционным материалом при изготовлении резервуаров, цистерн и другой тары, используемой для хранения нефти и нефтепродуктов. Основной причиной аварий нефтегазового оборудования является коррозия.

С целью предотвращения коррозии внутренние поверхности резервуаров защищают полимерными покрытиями. Целью работы явилось исследование диффузионных свойств среды для повышения антикоррозионных свойств покрытий.

Сорбция является необходимым условием для проникновения агрессивной среды через полимерное покрытие по механизму молекулярной диффузии. Целесообразно выделить следующие случаи сорбции полимерами с химически инертной цепью (гидрофобными полимерами) сухих агрессивных газов, гидрофобными полимерами агрессивных газов в присутствии воды (или сорбция из водных растворов) и из водных растворов умеренно полярными (гидрофильными) полимерами.

Закономерности сорбции таких типичных летучих электролитов, как HCl , HF , HNO_3 , а при повышенных температурах и H_2SO_4 , не отличаются от сорбции химически инертных полярных газов и, как правило, соответствуют изотерме Генри [1].

В присутствии воды сорбции из раствора концентрация HCl в гидрофобных полимерах выше, чем из сухой газовой фазы (при одинаковых парциальных давлениях HCl). Это объясняется тем, что в полимере, содержащем одновременно воду и HCl , происходит обратимое образование гидратов $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [2].

Следует отметить, что результаты исследования сорбции и концентрационной зависимости коэффициента диффузии дают близкие значения гидратного числа для внутреннего раствора соляной кислоты в полиэтилене ($n = 5 \pm 1,3$ моль H_2O /моль кислоты), причем n не является функцией концентрации. Наиболее полные исследования (состав внутреннего раствора электролит — вода в полимерах) выполнены [3, 4, 5, 6, 7] на примере сорбции разбавленных растворов минеральных кислот несшитой полиамидной смолой и позволяют сделать два вывода, во-первых, - внутренний раствор является более концентрированным, чем внешний, а во-вторых, - с увеличением концентрации внешнего раствора наблюдается тенденция к стабилизации состава внутреннего.

Как показано в работах [8, 9], для систем наблюдаются три группы профилей распределения диффузанта, соответствуют растворам кислоты различной концентрации:

- гладкие, "фиговские" профили, наблюдаются в области разбавленных растворов (H_2SO_4 до 10 % и HCl до 5%);



- выраженные ступенчатые профили, наблюдаются в диапазоне средних концентраций (H_2SO_4 в диапазоне 10 - 30 %, HCl 5 -36 %, органические кислоты);
- ступенчатые профили с признаками поверхностной деструкции, наблюдаются в концентрированных растворах, обладающих окислительной активностью (H_2SO_4 более 50 % при повышенных температурах).

Особенность этих систем состоит в том, что при диффузии растворов кислот средней и высокой концентрации в полимере имеет место резкая граница, фиксируемая индикаторными или люминесцентными методами и совпадающая с концентрационным скачком между набухшей и ненабухшей частями полимера. Ступенчатый профиль распределения фиксируется и при диффузии растворов летучих неорганических кислот (в частности, HCl и HF), а также безводных органических кислот.

Кинетика проникновения диффузанта (перемещение фазовой границы) в полимер описывается классической диффузионной зависимостью, при этом его концентрация на границах (образца и зоны проникновения) постоянна во времени. Для объяснения особенностей диффузионно-сорбционного поведения реактопластов предложена модель [10], основой которой являются представления о сорбции со связыванием: в рассматриваемых системах реактопласт - кислота определяющим является специфическое (донорно-акцепторное или хемосорбционное) взаимодействие кислоты с редуцированными или остаточными аминогруппами с последующей гидратацией образовавшихся солевых групп.

Математическое описание процесса диффузии допускает определенную эластичность, т.к. принципиально возможны различные механизмы связывания диффузанта при условии, что скорость процесса связывания будет выше скорости диффузии.

Уменьшение проницаемости материалов на основе реакционно-способных олигомеров и полимеров, обладающих способностью к связыванию среды, способствует снижению величин D и S_0 (речь идет о коэффициенте диффузии и растворимости материала с "отработанными" функциональными группами, т.е. материала, модифицированного средой) и увеличение концентрации химически активных групп полимера, участвующих в связывании.

Таким образом гидрофобные полимеры (реактопласты) имеют ряд особенностей при их взаимодействии с высокоагрессивными средами, которые определяют наличие у покрытий, полученных на их основе, как недостатков, так и положительных сторон.

Для материалов на основе гидрофобных полимеров характерна низкая растворимость и проницаемость, что может теряться при попадании в раствор следов органических растворителей. Для летучих электролитов время пробоя покрытий весьма незначительно.

Для реактопластов положительными свойствами, имеющими особое значение при использовании высокоагрессивных сред, являются:

- наличие ступенчатого профиля распределения кислот по координате диффузии, что обеспечивает отсутствие проскока кислоты к подложке;
- в отличие от гидрофобных полимеров эти материалы способны обеспечить работу в режиме изоляции как для нелетучих, так и летучих кислот;
- они позволяют получать монолитные покрытия, не имеющие стыков, что имеет особое значение для высокоагрессивных сред.

Указанные материалы имеют ряд существенных недостатков, главным из которых является их высокая проницаемость в высокоагрессивных средах, время изолирующего действия покрытий в таких средах меньше требуемого практикой.

Повышение толщины покрытий на основе сшитых реактопластов приводит к нарушению их механической устойчивости, особенно в зонах адгезионных дефектов. Этому способствует процесс нарастания внутренних напряжений вследствие размораживания



усадки. Механическая устойчивость как с точки зрения когезионного, так и адгезионного разрушения требует снижения толщины покрытий.

Учитывая многообразие требований и условий эксплуатации покрытий работающих в агрессивных средах, наиболее перспективным является использование композитов.

Список литературы:

1. Штерензон А.Л. Диффузия электролитов в гидрофобных полимерах. В кн.: Заиков Г.Е., Иорданский А.Л., Маркин В.С. Диффузия электролитов в полимерах. М. Химия. 1084. 240 С.
2. Штерензон А.Л., Рейтлингер С.А., Топина Л.П. // Высокомолек. соедин. 1969. сер. А. Т. 11. №4. С. 887-897.
3. Косенко Р.Ю., Маркин В.С., Заиков Г.Е. Диффузия неорганических кислот в полиамидную смолу П-54С. // Пластмассы. 1984. №11. С.16.
4. Штерензон А.Л., Рейтлингер С.А., Топина Л.П. // В кн. Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. М. Мир. 1968. Т.3. С.130-143.
5. Штерензон А.Л., Рейтлингер С.А., Капустина Л.П., Лобанов Ю.Е. // Рукопись деп. в черкасском отд. НИИТЭХИМ. 1975. № 251/74. Деп.
6. Стец А.А. Оценка работоспособности защитных полимерных покрытий в жидких агрессивных средах. Авт...канд. техн. наук. М. МИХМ. 1983. С.6.
7. Иванов А.М. Прогнозирование работоспособности материалов и покрытий на ОСНОМ фторопластов в агрессивных средах. Авт...канд. техн. наук. М. МИХМ. 1987. С.6
8. Головин В.А., Ильин А.Б., Галкин В.И. Исследование диффузии кислот в ИШИмерные противокоррозионные покрытия. // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. №2-3. С.15-18.
9. Головин В.А., Ильин А.Б., Использование интерференционного микрометода для исследования диффузии кислот в полимеры // Сб. Защита от коррозии в химической промышленности. М.: НИИТЭХИМ. 1987. С.59-64.
10. Головин В.А. Модель диффузии химически активных сред в полимерные покрытия // Лакокрасочные материалы и их применение. 1996. № 4. С.26-28.

