

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 620.193.4

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЕРОВОДОРОДА НА СТАЛЬ Ст3 В СРЕДЕ НЕФТЕДОБЫЧИ

© И.В. Кулаева

Аннотация. Изучено защитное действие ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» как замедлителя сероводородной коррозии стали в среде НАСЕ. «ИНКОРГАЗ-ИК-31» представляет собой маслянистую жидкость, плохо растворимую в воде, но хорошо растворимую в органических растворителях. Ингибитор вводился в различных концентрациях в исследуемую среду. Показано влияние ингибитора на скорость коррозии при различных концентрациях сероводорода. Обобщены подходы к оценке эффективности ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31».

Ключевые слова: сероводородная коррозия; сталь; «ИНКОРГАЗ-ИК-31»; ингибитор

Одной из главных научно-технических проблем для многих отраслей экономики и особенно производства является увеличение срока эксплуатации и повышение устойчивости металлических материалов и конструкций к процессам коррозионного разрушения, а также сохранность металлического фонда. Важность этой проблемы растет, так как скорость роста коррозионных потерь в последние годы значительно превышает темпы роста производства металлов [1–2].

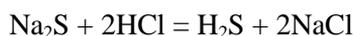
Серосодержащие соединения нефти и газа определяют главную причину сильного коррозионного разрушения оборудования. При переработке нефти и газового конденсата ($t \geq 200$ °C) выделяется H_2S . А при температурах переработки выше 350–400 °C агрессивность многих нефтей заметно возрастает, что связано не только с влиянием высокой температуры, но и с дополнительным образованием H_2S при термическом и каталитическом крекинге, каталитическом риформинге и гидрокрекинге из-за термической и каталитической деструкции тиолов, сульфидов, дисульфидов [3–4].

Сероводород H_2S агрессивен, способствует ускорению процессов деструкции стального оборудования. При растворении в воде он образует слабую кислоту, которая может вызвать точечную коррозию в присутствии кислорода или диоксида углерода [5–6].

Целью данного исследования является изучение защитного действия ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» по отношению к углеродистой стали в имитате пластовой воды NACE (среда, используемая в Национальной ассоциации инженеров-коррозионистов США, составом: 5 г/л NaCl; 0,25 г/л CH₃COOH), насыщенная сероводородом.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследуемую среду добавляли H₂S (C = 25, 50, 100, 200 мг/л). Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества Na₂S и HCl, соответствующие уравнению:



Концентрация сероводорода контролировалась йодометрическим титрованием.

Использовалась дистиллированная вода, а также соляная кислота и соли квалификации «х.ч».

Для исследования использованы образцы стали Ст3 с составом, масс. %: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Перед опытом они шлифовались, обезжиривались и взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,00001 г. Затем погружались в раствор NACE с H₂S, куда вводился ингибитор коррозии «ИНКОРГАЗ-ИК31» в концентрации 0,25; 0,5; 1 и 2 г/л. Опыт продолжался в течение 24 часов. Спустя указанный промежуток времени образцы стали Ст3 извлекали из агрессивных сред. С них удалялись продукты коррозии ластиком. Образцы повторно взвешивали после обезжиривания и рассчитывали потерю массы в процессе коррозии (Δm , г). Скорость коррозии рассчитывалась по формуле (1):

$$K = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (1)$$

где K – скорость коррозии в г/(м²ч); S – площадь поверхности образца, м², рассчитанная до опыта на основании линейных размеров образцов прямоугольной формы; τ – время воздействия агрессивной среды, ч.

При известной скорости коррозии рассчитывался защитный эффект ингибирующих добавок по формуле (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_1}{K_0}, \quad (2)$$

где Z – защитный эффект; K_0 – скорость коррозии в отсутствие ингибирующей добавки (фон); K_i – скорость коррозии в присутствии ингибирующих добавок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты коррозионных исследований в отсутствие и в присутствии ингибитора представлены в табл. 1.

Из полученных результатов видно, что при концентрации сероводорода в среде NACE, равной 25 мг/л, минимальное значение защитного эффекта составляет 11 %, а максимальное значение достигается при 2 г/л ИК-31 и составляет 40 %. Как следует из экспериментальных данных, при увеличении концентрации ингибитора в агрессивной среде от 0,25 до 2 г/л скорость коррозии уменьшается приблизительно в 1,5 раза ($\gamma = 1,68$). Следовательно, при низкой концентрации сероводорода (25 мг/л) ингибитор проявляет слабый защитный эффект. Из этого можно сделать вывод, что ИК-31 будет проявлять слабое ингибирующее действие при более низких концентрациях H_2S в коррозионных средах.

Также нами были проведены исследования защитной эффективности ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при увеличении содержания сероводорода в среде NACE до 50 мг/л. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при концентрации сероводорода в среде NACE, равной 50 мг/л, минимальное значение защитного эффекта составляет 71 %, а коэффициент торможения 3,46. Максимальное значение

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при концентрации сероводорода 25 мг/л в среде NACE

Концентрация ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31», г/л	$K_{ср}$, г/(м ² ч)	Z , %	γ
0	0,1353	–	–
0,25	0,1203	11	1,13
0,5	0,0836	38	1,62
1	0,08097	40	1,67
2	0,0808	40	1,68

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при концентрации сероводорода 50 мг/л в а среде NACE

Концентрация ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31», г/л	K_{cp} , г/(м ² ч)	Z, %	γ
0	0,1683	–	–
0,25	0,0487	71	3,46
0,5	0,0290	83	5,80
1	0,0140	92	12
2	0,0041	98	41

достигается при 2 г/л ИК-31 и составляет 98 % и $\gamma = 41$. При 0,5 и 1 г/л «ИНКОРГАЗ-ИК-31» защитный эффект находится в пределах 83–92 %, а коэффициент торможения 5,8–12. Из полученных результатов можно сделать вывод, что при увеличении содержания ИК-31 в агрессивной среде от 0,25 до 2 г/л защитный эффект увеличивается. Таким образом, в исследуемой среде «ИНКОРГАЗ-ИК-31» проявляет достаточно высокую защитную эффективность и может быть рекомендован для применения в данных условиях.

При сравнении полученных результатов, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что при 25 мг/л H₂S защитное действие ИК-31 при высоких концентрациях ингибитора Z не превышает 40 %, тогда как при 50 мг/л H₂S Z составляет 98 % при $C_{ИК-31} = 2$ г/л. Стоит отметить, что при увеличении концентрации ингибитора, как в первом, так и во втором случае, защитный эффект закономерно увеличивается. Также наблюдается увеличение скорости коррозии при увеличении содержания H₂S в кислой среде NACE, не содержащей ингибирующих добавок, с 0,1353 до 0,1683 г/(м²ч), благодаря чему становится более или менее понятным действием сероводорода на металлическую поверхность стали. При сравнении скоростей коррозии в присутствии ингибитора, приведенных в табл. 1 и 2, можно наблюдать, что при 25 мг/л H₂S она будет значительно выше, чем при 50 мг/л H₂S. Это говорит о том, что ингибитор коррозии «ИНКОРГАЗ-ИК-31» будет неэффективен при содержании сероводорода в агрессивной среде ниже 50 мг/л.

Также нами были проведены гравиметрические исследования защитной эффективности «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при повышении содержа-

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при концентрации сероводорода 100 мг/л в среде NACE

Концентрация ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31», г/л	K_{cp} , г/(м ² ч)	Z, %	γ
0	0,2358	–	–
0,25	0,0813	65	2,9
0,5	0,0562	76	4,2
1	0,0560	76	4,2
2	0,0385	84	6,1

ния сероводорода в среде NACE до 100 мг/л. Экспериментальные результаты исследований представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что без ингибитора в среде NACE при $C_{H_2S} = 100$ мг/л скорость коррозии составляет 0,2358 г/(м²ч), тогда как при $C_{H_2S} = 25$ мг/л $K = 0,1353$ (табл. 1), а при $C_{H_2S} = 50$ мг/л $K = 0,1683$ (табл. 2). Это говорит о том, что при увеличении содержания сероводорода в агрессивной среде скорость коррозии будет закономерно увеличиваться. Поэтому актуальным становится вопрос о влиянии ингибитора на коррозионное поведение стали Ст3 при увеличении концентрации H_2S . Защитный эффект при минимальном содержании ИК-31 (0,25 г/л) будет составлять 65 % (это незначительно ниже, чем при $C_{H_2S} = 50$ мг/л, и выше, чем при $C_{H_2S} = 25$ мг/л). При увеличении содержания ингибирующей добавки с 0,25 до 0,5 г/л Z увеличивается приблизительно на 10 %. В случае дальнейшего повышения концентрации до 1 г/л ИК-31 защитное действие остается практически неизменным. Это говорит о том, что в интервале 0,5–1 г/л ингибитор не будет оказывать значительного влияния на Z. При $C_{ИК-31} = 2$ г/л эффект увеличивается приблизительно на 7 % и достигнет своего максимального значения при данном содержании H_2S (табл. 3).

Таким образом, применение ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» в среде NACE при концентрации сероводорода, равной 100 мг/л, показывает высокую защитную эффективность, колеблющуюся от 76 до 84 %, и он может быть рекомендован для применения в практических условиях в этой среде.

Таблица 4

Скорость коррозии стали Ст3 и защитный эффект ингибитора ИК-31 при концентрации сероводорода 200 мг/л в агрессивной среде NACE

Концентрация ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31», мг/л	K_{cp} , г/(м ² ч)	Z, %	γ
0	0,1899	–	–
0,25	0,0509	73	3,7
0,5	0,0210	89	9,0
1	0,0135	93	14,1
2	0,0111	94	17,1

Проводя сравнения полученных результатов, приведенных в табл. 1, 2 и 3, можно наблюдать, как скачкообразно меняется защитный эффект при $C_{ИК-31} = \text{const}$, при этом максимальное значение наблюдается при $C_{H_2S} = 50$ мг/л.

Результаты гравиметрических исследований защитной эффективности «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при повышении содержания сероводорода в среде NACE до 200 мг/л представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что при концентрации сероводорода в среде NACE, равной 200 мг/л, минимальное значение защитного эффекта составляет 73 %, а скорость коррозии уменьшается в 3,7 раза. Максимальное значение достигается при 2 г/л ИК-31 и составляет 94 % и $\gamma = 17,1$. При 0,5 и 1 г/л «ИНКОРГАЗ-ИК-31» защитный эффект находится в пределах 89–93 %, а коэффициент торможения 9,04–14,1. Таким образом, при увеличении содержания ингибирующей добавки в агрессивной среде от 0,25 до 2 г/л защитный эффект исследуемого ингибитора увеличивается от 73 до 94 %. Следовательно, в исследуемой среде «ИНКОРГАЗ-ИК-31» проявляет достаточно высокую защитную эффективность и может быть рекомендован для применения в данных условиях. Наиболее выгодно, с экономической точки зрения, использовать ингибитор с концентрацией 1 г/л, так как защитный эффект велик и незначительно отличается от ингибитора с $C_{ИК-31} = 2$ г/л.

Сравнивая приведенные выше данные в табл. 1–4, можно сказать, что ингибитор «ИНКОРГАЗ-ИК-31» при концентрации сероводорода 50 мг/л проявляет лучшее защитное действие и имеет наиболее высокие значения коэффициента торможения, тем самым может быть рекомендован для применения в данных условиях.

Таблица 5

Зависимость влияния ингибитора коррозии «ИНКОРЗАГ-ИК-31» на защитный эффект от концентрации H_2S

$C_{инг}$ \ C_{H_2S}	25 мг/л	50 мг/л	100 мг/л	200 мг/л
0,25	11	71	65	73
0,5	38	83	76	89
1	40	92	76	93
2	40	98	83	94

В интервале концентраций от 25–200 мг/л сероводорода при минимальном содержании ингибитора защитный эффект растет неравномерно, а волнообразно (табл. 5). При $C_{ИК-31} = 0,5$ г/л в этом же интервале концентраций H_2S тормозящее действие имеет ту же закономерность. При подробном рассмотрении приведенных результатов видно, что эта закономерность наблюдается также и при концентрации 1 г/л ИК-31. При максимальном содержании ингибитора данная закономерность нарушается. А именно защитное действие «ИНКОРГАЗ-ИК-31» увеличивается с возрастанием концентрации сероводорода, за исключением $C_{H_2S} = 50$ мг/л, где защитное действие достигает максимального предела.

ВЫВОДЫ

1. С увеличением концентрации сероводорода скорость коррозии стали Ст3 возрастает, наибольшая скорость коррозии наблюдается при концентрации сероводорода в системе, равной 200 мг/л. При увеличении концентрации сероводорода в среде НАСЕ защитная эффективность ингибитора увеличивается.

2. В среде НАСЕ при концентрации сероводорода, равной 25 мг/л, исследуемый ингибитор «ИНКОРГАЗ-ИК-31» проявляет невысокую защитную эффективность, колеблющуюся в пределах от 11 до 40 %.

3. Применение ингибитора «ИНКОРГАЗ-ИК-31» в среде НАСЕ при концентрации сероводорода, равной 50 мг/л, показывает высокую защитную эффективность, колеблющуюся от 71 до 98 %, и может быть рекомендовано для применения в практических условиях в этой среде.

4. Увеличение концентрации сероводорода в исследуемой среде до 100 и 200 мг/л увеличивает защитную эффективность ингибитора, соот-

ветственно, до 65–83 и 73–94 %. Это можно объяснить синергетическим действием адсорбирующегося на поверхности стали ингибитора и образующейся на поверхности металла сульфидной пленки.

Список литературы

1. *Азаренков Н.А., Литовченко С.В., Неклюдов И.М., Стоев П.И.* Коррозия и защита металлов. Ч. 1. Химическая коррозия металлов. Харьков: ХНУ, 2007. 187 с.
2. *Мальцева Г.Н.* Коррозия и защита оборудования от коррозии. Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. 55 с.
3. *Иофа З.А.* О механизме действия сероводорода и ингибиторов на коррозию железа в кислых растворах // Защита металлов. 1980. Т. 16. № 3. С. 275-280.
4. *Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А.* Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
5. *Гоник А.А.* Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1966. 173 с.
6. *Никифоров В.М.* Технология металлов и конструкционные материалы. М.: Высшая школа, 1980. 360 с.

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

Отрецензирована 01.03.2018 г.

Принята в печать 05.04.2018 г.

Информация об авторе:

Кулаева Ирина Валерьевна – магистрант по направлению подготовки «Химия». Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, г. Тамбов, Российская Федерация. E-mail: kulaeva1996@bk.ru

A STUDY OF THE INFLUENCE OF HYDROGEN SULFIDE ON STEEL S₄₃ IN THE OPERATING ENVIRONMENT OF OIL PRODUCTION

Kulaeva I.V., Master's Degree Student on Training Direction "Chemistry". Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russian Federation. E-mail: kulaeva1996@bk.ru

Abstract. Studied the protective effect of the inhibitor "INCORGAZ-IC-31" as inhibitor of hydrogen sulfide corrosion of steel in the environment NACE. "INCORGAZ-IC-31", is an oily liquid, poorly soluble in water, but soluble in organic solvents. The inhibitor was injected in different concentrations into the test medium. Shown the effect of the inhibitor on the corrosion rate at different concentrations of hydrogen sulfide. Generalized approach to assessing the effectiveness of the inhibitor "INCORGAZ-IC-31".

Keywords: hydrogen sulfide corrosion; steel; "INCORGAZ-IC-31"; inhibitor

References

- 1 Azarenkov N.A., Litovchenko S.V., Neklyudov I.M., Stoev P.I. *Korroziya i zashchita metallov. Chast 1. Khimicheskaya korroziya metallov* [Corrosion and Protection of Metals. Part 1. Chemical Corrosion of Metals]. Kharkiv, National University of Kharkiv Publ., 2007, 187 p. (In Russian).
- 2 Maltseva G.N. *Korroziya i zashchita oborudovaniya ot korrozii* [Corrosion and Corrosion Protection of Equipment]. Penza, Penza State University Publ., 2000, 55 p. (In Russian).
- 3 Iofa Z.A. O mekhanizme deystviya serovodoroda i ingibitorov na korroziyu zheleza v kislykh rastvorakh [On the mechanism of action of hydrogen sulfide and iron corrosion inhibitors in acidic solutions]. *Zashchita metallov – Protection of Metals*, 1980, vol. 16, no. 3, pp. 275-280. (In Russian).
- 4 Rozenfeld I.L., Rubinshteyn F.I., Zhigalova K.A. *Zashchita metallov ot korrozii lakokrasochnymi pokryiyami* [Protection of Metals Against Corrosion by Paint Coatings]. Moscow, Khimiya Publ., 1987, 224 p. (In Russian).
- 5 Gonik A.A. *Serovodorodnaya korroziya i mery ee preduprezhdeniya* [Hydrogen Sulfide Corrosion and Prevention Measures]. Moscow, Nedra publ., 1966, 173 p. (In Russian).
- 6 Nikiforov V.M. *Tekhnologiya metallov i konstruktsionnye materialy* [Metal Technology and Construction Materials]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1980, 360 p. (In Russian).

Received 31 January 2018

Reviewed 1 March 2018

Accepted for press 5 April 2018