

УДК 620.193

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА СТАЛИ Ст3 В 0,01 Н РАСТВОРЕ HCl ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ «АМДОР»

© Л.Е. Цыганкова, Е.А. Корякина

Ключевые слова: сталь; сероводород; углекислый газ; скорость коррозии; ингибитор; защитный эффект; защитная пленка.

Исследованы защитные свойства ингибиторов АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2 по отношению к углеродистой стали в 0,01 н растворе HCl, содержащем H₂S и CO₂, методом гравиметрических коррозионных испытаний. Показано, что торможение коррозии обусловлено совместным действием ингибитора и поверхностной пленки образующихся продуктов коррозии.

ВВЕДЕНИЕ

Технологическое оборудование, трубопроводы нефтегазового комплекса работают в условиях воздействия весьма агрессивных сред, содержащих большое количество минерализованных вод, сероводорода и углекислого газа. Под воздействием этих сред происходит интенсификация коррозионных процессов подземного оборудования скважин и нефтепроводов. Эффективным и широко применяемым средством защиты от коррозии является использование ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это химические соединения или их композиции, «которые, присутствуя в системе в достаточной концентрации, уменьшают скорость коррозии металлов без значительного изменения концентрации любого коррозионного реагента».

Ингибирование является наиболее технологичным и эффективным способом борьбы с коррозией нефтедобывающего оборудования, в связи с этим оно нашло широкое применение в нефтяной и газовой промышленности [1–5].

Целью данной работы явилось исследование эффективности защиты углеродистой стали Ст3 ингибиторами серии «АМДОР» в модификации АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2 в сероводородных, углекислотных и комплексных (H₂S + CO₂) средах посредством гравиметрических испытаний, изучение защитного действия ингибиторов в двухфазной системе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проводились на стали Ст3 состава, мас. %: 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 в 0,01 н HCl. Среда насыщалась сероводородом и углекислым газом раздельно и совместно. Давление CO₂ составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль). Методика коррозионных испытаний описана в [6].

В качестве ингибиторов использованы композиции АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2, представляющие собой 30 %-ный раствор амида на основе эфирамина с жирной кислотой в первом случае и диамида во втором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Введение H₂S в 0,01 н HCl оказывает стимулирующее действие в согласии с литературными данными. По данным суточных испытаний, введение CO₂ снижает коррозионные потери, что подтверждает ранее обнаруженный [7–8] эффект (табл. 1). В растворе 0,01 н HCl сталь является пониженно стойкой (7 балл по десятибалльной шкале коррозионной стойкости) [9].

Из сопоставления величины $K_{инг}$ и балла коррозионной стойкости стали по десятибалльной шкале [10], обусловленных заданной концентрацией ингибитора в исследуемых средах, видно, что ингибиторы АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2 в концентрации 200 мг/л при 30 суточных испытаниях способствуют переходу стали из группы пониженно стойких металлов в группу стойких со скоростью коррозии 0,03–0,04 г/м²·ч, соответствующей 4 баллу (табл. 2, 3).

АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2 практически совпадают по своему защитному действию, переводя металл в сероводородсодержащих средах из группы пониженно стойких при суточных испытаниях (6 балл) в группу стойких (4 балл) при 30 суточных испытаниях (табл. 3).

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 (K_0 , г/м ² ·ч) и балл коррозионной стойкости (БКС) в неингибированной среде 0,01 н HCl с добавками углекислого газа и сероводорода совместно и раздельно ($\tau = 24/240/720$ часов)		
Добавка	K_0 , г/(м ² ·ч)	БКС
Отсутствует	0,71/0,18/0,11	7/6/6
CO ₂ (1 изб. атм.)	0,68/0,22/0,15	7/6/6
H ₂ S (400 мг/л)	0,88/0,28/0,17	7/6/6
H ₂ S (100 мг/л)	0,79/0,20/0,16	7/6/6
H ₂ S (400 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,85/0,21/0,13	7/6/6
H ₂ S (100 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,75/0,19/0,10	7/6/6

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 (K , г/м²·ч) в присутствии ингибитора АМДОР ИК-3Н и балл коррозионной стойкости (БКС) в 0,01 н НСl с добавками углекислого газа и сероводорода совместно и раздельно ($\tau = 24/240/720$ часов)

Добавка	K , г/(м ² ·ч) ($C_{инг} = 100$ мг/л)	БКС	K , г/(м ² ·ч) ($C_{инг} = 200$ мг/л)	БКС
Отсутствует	0,46/0,06/0,05	7/6/5	0,16/0,05/0,03	6/5/4
CO ₂ (1 изб. атм.)	0,44/0,08/0,06	6/5/5	0,15/0,03/0,04	6/4/4
H ₂ S (400 мг/л)	0,48/0,11/0,03	7/6/4	0,24/0,08/0,023	6/5/4
H ₂ S (100 мг/л)	0,41/0,07/0,04	6/5/4	0,39/0,05/0,02	6/5/4
H ₂ S (400 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,32/0,11/0,05	6/6/5	0,23/0,10/0,035	6/6/4
H ₂ S (100 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,16/0,06/0,04	6/5/4	0,14/0,04/0,03	6/4/4

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 (K , г/м²·ч) в присутствии ингибитора АМДОР ИК-3Н2 и балл коррозионной стойкости (БКС) в 0,01 н НСl с добавками углекислого газа и сероводорода совместно и раздельно ($\tau = 24/240/720$ часов)

Добавка	K , г/(м ² ·ч) ($C_{инг} = 100$ мг/л)	БКС	K , г/(м ² ·ч) ($C_{инг} = 200$ мг/л)	БКС
Отсутствует	0,22/0,08/0,03	6/5/4	0,14/0,06/0,024	6/5/4
CO ₂ (1 изб. атм.)	0,21/0,09/0,05	6/5/4	0,19/0,08/0,045	6/5/4
H ₂ S (400 мг/л)	0,33/0,06/0,05	6/5/5	0,16/0,05/0,042	6/5/4
H ₂ S (100 мг/л)	0,18/0,05/0,04	6/5/4	0,12/0,04/0,025	6/4/4
H ₂ S (400 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,27/0,10/0,06	6/6/5	0,11/0,09/0,042	6/5/4
H ₂ S (100 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	0,14/0,08/0,046	6/5/5	0,13/0,06/0,03	6/5/4

Таблица 4

Величина защитного эффекта пленки продуктов коррозии $Z_{пл}$ и суммарного действия пленки и ингибитора АМДОР ИК-3Н (числитель) и АМДОР ИК-3Н2 (знаменатель) Z_{Σ} в 0,01 н НСl с добавками

Добавка	$Z_{пл}$	Z_{Σ} ($C_{инг} = 100$ мг/л)	Z_{Σ} ($C_{инг} = 200$ мг/л)
Отсутствует	85	93/96	80/89
CO ₂ (1 атм.)	84	91/93	94/93
H ₂ S (400 мг/л)	81	97/94	97/95
H ₂ S (100 мг/л)	79	95/95	97/97
H ₂ S (400 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	85	94/93	96/95
H ₂ S (100 мг/л) + CO ₂ (1 атм.)	84	95/94	96/96

Из табл. 1–3 следует, что скорость коррозии как в неингибированных, так и в ингибированных средах уменьшается во времени. Это говорит о том, что в 0,01 н растворах НСl образуются защитные пленки продуктов коррозии в отсутствие ингибитора, которые модифицируются в его присутствии, что обуславливает более низкие коррозионные потери стали.

Расчет защитного эффекта пленки продуктов коррозии $Z_{пл}$ и совместного ее действия с ингибитором Z_{Σ} , проведенного по методике, описанной в [10], показывает, что при концентрации ингибитора АМДОР ИК-3Н 200 мг/л наибольшая величина Z_{Σ} достигается в присутствии сероводорода и одновременно обоих газов. Увеличение Z_{Σ} в растворах с H₂S, возможно, обусловлено синергизмом [11], повышение его концентрации от 100 до 400 мг/л не меняет величину Z_{Σ} (табл. 4).

Z_{Σ} в присутствии АМДОР ИК-3Н2 (200 мг/л) несколько ниже (на 1–2 %), чем в случае АМДОР ИК-3Н,

при раздельном присутствии H₂S (400 мг/л) и CO₂. В остальных случаях они практически совпадают.

Высокая величина Z_{Σ} в кислых средах, очевидно, обусловлена протонированием ингибиторов, что, в свою очередь, облегчает их адсорбцию на поверхности стали, покрытой пленкой продуктов коррозии и адсорбированными поверхностно-активными СГ-ионами, и приводит к проявлению ψ_1 -эффекта.

ВЫВОДЫ

1. Посредством использования гравиметрических измерений изучен процесс коррозии стали Ст3 в 0,01 н растворе НСl в присутствии CO₂ и/или H₂S и ингибиторов. Рассмотрено влияние продолжительности эксперимента и концентрации H₂S.

2. Эффективность АМДОР ИК-3Н и АМДОР ИК-3Н2 в исследуемых средах, содержащих добавки

CO₂ и H₂S, возрастает с увеличением продолжительности эксперимента. При 240–720-часовой экспозиции и концентрации ингибиторов 200 мг/л сталь характеризуется как «стойкая» и соответствует 4–5 баллу коррозионной стойкости при скорости коррозии 0,01–0,05 мм/год.

3. Оценены парциальные вклады фазовых пленок продуктов коррозии стали и исследуемых ингибиторов в суммарный защитный эффект по данным гравиметрических измерений. Показано, что вклад ингибитора существенно ниже вклада фазовой пленки. Но лишь в его присутствии достигается $Z_2 > 90\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1978. 352 с.
2. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с.
3. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнарченко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М.: ОАО «Изд-во «Недра», 1998. 437 с.
4. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 8. С. 11-16.
5. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В., Томина Е.В. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 6. С. 18-21.
6. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 280 с.
7. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванниченко С.С., Косьяненко Е.С., Болдырев А.А. Анतिकоррозионная защита стали продукта-

ми полимеризации аминоксидов в углекислотных и сероводородных средах // Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 2 (28). С. 25-29.

8. Нащекина (Ким) Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. Ингибирование коррозии и наводороживания углеродистой стали в имитатах пластовых вод в присутствии H₂S и CO₂ // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30-36.
9. Романов В.В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 280 с.
10. Цыганкова Л.Е., Шитикова (Корякина) Е.А. Коррозия и защита стали Ст3 в 0,01 n HCl ингибиторами серии «АМДОР» ИНКОР-ГАЗ-50 и ИНКОРГАЗ-2Р // Вестник Тамбовского государственного университета. Серия Естественные и технические науки. Тамбов, 2012. Т. 17. Вып. 1. С. 357-359.
11. Набутовский З.А., Антонов В.Г., Филиппов А.Г. // Практика противокоррозионной защиты. 2000. № 3 (17). С.53-59.

Поступила в редакцию 16 ноября 2012 г.

Tsygankova L.E., Koryakina E.A. CORROSION AND PROTECTION OF St3 STEEL IN 0.01 n HCl SOLUTION BY SERIES "AMDOR" INHIBITORS

Protection properties of AMDOR IC-3H and AMDOR IC-3H2 inhibitors have been studied with respect to carbon steel in 0.01 n HCl solution containing H₂S and CO₂ by gravimetric corrosion tests method. It was shown that corrosion retardation is conditioned by joint action of the inhibitor and corrosion products surface film.

Key words: steel; hydrogen sulfide; carbon dioxide; corrosion rate; inhibitor; protective effect; protective film.