

УДК 620.193

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ ГИДРАЗЕКС-2 И ДОО ТЭТА В МОДЕЛИ ПЛАСТОВЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ $H_2S$ И $CO_2$

© М.В. Лоскутова, А.В. Болдырев

Loskutova M.V., Boldyrev A.V. Investigation of the Protective Efficiency of Inhibitors Hydrazex-2 and Dioxyethylenetetramine in the Model of Stratum Waters with Sulphuretted Hydrogen and Carbonic Gas. The investigation of the protective efficiency of inhibitors Hydrazex-2 and dioxyethylenetetramine is performed in the medium simulating stratum waters with sulphuretted hydrogen and carbonic gas. The use of inhibitors enables to achieve the 94.5 protection level by adding sulphuretted hydrogen to the medium. Hydrazex-2's blocking mechanism is found in the media of various compositions with  $H_2S$  and  $CO_2$ . The metal surface behaves as if it were energetically homogeneous.

Рост потерь от сероводородной коррозии стали в современной технике связан с повышением содержания сероводорода в нефтегазовом сырье. Надежность сохранения металлического оборудования нефтегазового комплекса в подобных условиях в значительной степени определяется эффективностью ингибиторной защиты. Большая часть используемых в промышленности ингибиторов сероводородной коррозии представляет собой органические азотсодержащие соединения, в частности амины и их производные, полученные в результате конверсии продуктов ВПК. Механизм их защитного действия, согласно [1], заключается в следующем. Адсорбирующиеся на поверхности металла ионы  $HS^-$  образуют диполи, отрицательно заряженные концы которых обращены в сторону коррозионной среды, что способствует адсорбции ингибиторов катионного типа. При этом изменяется строение двойного электрического слоя на границе металл-коррозионная среда и возникает дополнительный положительный скачок электродного потенциала, замедляющий катодную реакцию путем торможения перехода катионов металла из кристаллической решетки в коррозионную среду. Анодная реакция тормозится в результате блокирования образующихся на поверхности каталитических комплексов  $(FeHS)_{адс}$  адсорбированными катионами ингибитора [2].

В ингибированных сероводородсодержащих средах на поверхности металла образуется полимолекулярная пленка комплексного соединения, содержащая атомы железа, компоненты ингибитора и гидросульфидные группы. Она блокирует кристаллы сульфида, препятствуя их растворению и перекристаллизации, обуславливая тем самым высокое защитное действие.

Газоконденсатное месторождение подчас характеризуется высоким пластовым давлением

(более 20 МПа) и температурой пласта (до 95 °С), значительным содержанием в фазе агрессивных компонентов ( $H_2S$  до 4,7 мас.%,  $CO_2$  до 1,5 мас.%). Пластовая вода Оренбургского месторождения содержит до 240 г/л хлоркальциевых солей; концентрация хлор-ионов достигает 200 г/л, кальция - 10 г/л, натрия - 5 г/л. Во все скважины постоянно подается комплексный ингибитор гидратообразования и коррозии (0,15 ... 6,3 %-ный раствор ингибитора в метаноле) в количестве 40 - 80 л/ч по метанолопроводу [2].

Астраханское газоконденсатное месторождение характеризуется аномально-высоким содержанием коррозионно-активных  $H_2S$  и  $CO_2$ . Основные защитные мероприятия на месторождении - применение коррозионно-стойких сталей и эффективное ингибирование. В процессе эксплуатации скважин осуществляется их непрерывное ингибирование раствором пленкообразующего ингибитора [2].

Согласно [2] для оценки защитных свойств ингибитора целесообразнее всего использовать пластовую воду рассматриваемого месторождения или, в крайнем случае, ее модель. Наряду с защитным эффектом при подборе ингибиторов учитывают комплекс их физико-химических свойств: вязкость, температуру затвердевания, плотность, растворимость, способность образовывать эмульсии и пены, совместимость с другими реагентами, термостабильность и токсичность.

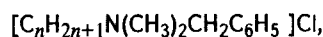
В [3] с целью оптимизации ингибиторной защиты в средах газоконденсатных месторождений, содержащих  $H_2S$  и  $CO_2$ , исследована сравнительная эффективность отечественных ингибиторов И-1-Д-1, И-3-ДМ, И-21-Д-1 и импортного ИМП-1. В двухфазной системе углеводород-электролит ( $NaCl + CH_3COOH$ ), насыщенной  $H_2S$ , при атмосферном давлении и

температуре 80 °С защитное действие замедлителей коррозии стали выше 93 %, в условиях повышенного давления  $H_2S$  и  $CO_2$  при 110 °С защитный эффект ингибитора И-21-Д-1 в концентрации  $\geq 500$  мг/л составляет 90 - 92 %. Исследованные ингибиторы в значительной степени способствуют сохранению пластических свойств стали в наводороживающих средах, а также повышают сопротивление металлов сероводородному растрескиванию. Отечественный ингибитор И-3-ДМ в средах, содержащих  $H_2S$  и  $CO_2$  при обычной и повышенной температурах, по защитным свойствам превосходит импортный ингибитор ИМП-1.

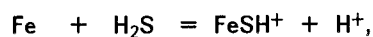
В [4] изучена адсорбция диоктиламинопропионитрила (основного компонента ингибитора ИФХАНГАЗ-1) путем изучения зависимости дифференциальной емкости системы сталь У8 - раствор электролита от потенциала при различной концентрации  $H_2S$  и ингибитора в модельной среде, имитирующей протекания нефти промышленной, содержащей (г/л): 10 NaCl; 4,44  $CaCl_2$ ; 0,0307  $MgCl_2$ ; 0,0015  $NaHCO_3$ ; 0,6-15,0 мм/л  $H_2S$ ; pH = 5,4-7,0. В интервале потенциалов от -0,2 до -0,8 В на стали наблюдается область снижения емкости с минимумом 2 - 3 мкФ/см<sup>2</sup>. Характерной особенностью ингибитора является адсорбция по аминной и протонированной нитрильной группам.

В [5] оценивали коррозионность по отношению к углеродистой стали Ст3 в модели пластовой воды месторождения Жанажол, содержащей (г/л): 61 NaCl; 13,5  $MgCl_2$ ; 1,6  $NaHCO_3$  и 1,6  $MgSO_4$ , насыщенную углекислым газом и сероводородом (до 1000 мг/л), в динамических условиях в течение 10 часов. Эффективность ингибиторов исследовали как на чистой поверхности стали, так и на поверхности с продуктами коррозии, которые формировались на образцах в среде без ингибитора до установления постоянной скорости коррозии, затем в ячейки вводили расчетное количество ингибитора.

Для защиты железа и сталей от коррозии изучено влияние катамина АБ катионактивного ПАВ с молекулярной формулой



где  $n = 10-18$  на локальную коррозию отожженного железа Армко в 1 М NaCl в присутствии сероводорода [6]. Опыты проводились в бескислородных растворах с pH = 7,0 при 25 °С. Формирование на железе слоя сульфида железа вызывает преимущественное торможение анодного процесса. В присутствии  $H_2S$  закисление на дефектах поверхности усиливается за счет реакции



что препятствует осаждению на них FeS и поддерживает высокую скорость ионизации, благоприятствуя развитию питтинга. Катамин тормозит преимущественно анодный процесс. С

увеличением концентрации ингибитора тормозящее действие его на коррозионный процесс растет.

Пассивация связана с образованием слоя, включающего сульфид железа. С повышением  $C_{H_2S}$  фронт реакции катионов  $Fe^{2+}$  с  $H_2S$ , приводящий к образованию FeS, смещается к электроду, что способствует выпадению сульфида железа на металл.

В [7] агрессивной средой служила синтетическая пластовая вода, близкая по составу с таковой Самотлорского месторождения, состава (г/л): 17 NaCl; 0,2  $CaCl_2$ ; 0,6  $NaHCO_3$ ;  $HCO_3^-$  0,45 мг/л, pH = 6,3-6,7.

В связи с тем, что ассортимент ингибиторов, предназначенных для ингибирования углекислотной коррозии, невелик, в различные время использовались следующие реагенты: КО (кубовые остатки производства жирных кислот), ИКСГ-1 (кальциевая соль кислого гудрона), водорастворимый ингибитор - флоторреагент ВЖС, содержащий жирные кислоты и их производные. В настоящее время промышленностью освоен выпуск большого количества нефтепродуктов для защиты от коррозии оборудования, эксплуатируемого в средах, содержащих сероводород или сероводород и углекислый газ одновременно. В [6] исследовано 34 ингибитора, получены достаточно широкие сравнительные данные об их защитном действии в условиях нефтяных месторождений Западной Сибири, где углекислотная коррозия осложнена образованием осадков солей.

Рентгенографическими электроно-микроскопическими исследованиями установлено [8], что основу осадков солей составляют сидерит ( $FeCO_3$ ) и изоморфная его структуре фаза высокой симметрии. От количественного соотношения этих составляющих осадка зависят его стимулирующие или защитные свойства. Гетерофазная структура состоит из 3-х фаз: сидерита, фазы, изоморфной его структуре, и нерастворившегося цементита матрицы - коррозита. Однако при некотором изменении условий возможно интенсивное образование еще и карбоната кальция. Осаждение  $CaCO_3$  и фоновые растворы могут изменить выявленные закономерности.

Повышение содержания ионов  $Ca^{2+}$  в синтетической пластовой воде приводит к увеличению скорости коррозии в исследованной области концентрации кальция (0,05 - 2,00 г/л). Очевидно, сложный осадок коррозита и  $CaSO_3$  стимулирует коррозию углеродистой стали сильнее, чем коррозит. Зависимость скорости коррозии от содержания ионов  $Cl^-$  проявляется лишь в интервале концентрации хлор-иона 6 - 19 г/л. Для исследованного диапазона 10 - 30 г/л изменение концентрации хлор-ионов может как увеличить, так и уменьшить скорость коррозии не более чем в 1,18 раза.

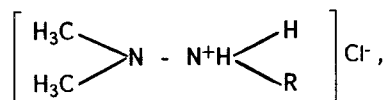
В работе [9] изучено коррозионное поведение и наводороживание двух конструкционных

сталей Ст3 (C - 0,22; Si - 0,26; Mn - 0,42; P - 0,3 %) и 70C2XA (C - 0,7; Si - 1,52; Mn - 0,52; Cr - 0,3 %) при контролируемых потенциалах в интервале -1,4 В ... +0,4 В н.в.э., в карбонатно-бикарбонатном растворе (pH = 9,4) при свободном доступе кислорода, деаэрировании раствора аргоном и насыщении сероводородом (pH = 8,5). Определена подверженность сталей к катодному и анодному наводороживанию в исследуемых растворах.

Установлено, что в деаэрированном растворе при катодном смещении потенциала осуществляется катодная защита стали, в то время как в карбонатно-сульфидном растворе регистрируется увеличение скорости коррозии, которое можно рассматривать, как проявление отрицательного протект-эффекта. Анодное наводороживание сталей в карбонатно-сульфидных растворах при введении ингибитора ИФХАНГАЗ подавляется значительно более эффективно, чем в сероводородсодержащих хлоридных растворах.

Ст3 в свободно аэрируемом растворе слабо подвержена катодному и анодному наводороживанию в диапазоне потенциала от -1,4 В до +0,4 В.

В настоящей работе изучалась защитная эффективность ингибиторов Гидразекс-2 (далее Г2) - представляющего собой кактионактивное производное несимметричного диметилгидразина с общей формулой



где R = C<sub>10</sub>-C<sub>13</sub> и диоксиэтилтриэтилентетрамина (ДОЭ ТЭТА) с молекулярной формулой



синтезированных в РНЦ "Прикладная химия" Санкт-Петербурга, в модели пластовой воды, близкой по составу к пластовым водам Самотлорского месторождения, состава (г/л): 17 NaCl; 0,2 CaCl<sub>2</sub>; 0,63 NaHCO<sub>3</sub> (далее М1), насыщенным углекислым газом и сероводородом в разных концентрациях pH растворов составляла 6 - 7.

Сероводород получали взаимодействием сульфида натрия квалификации "х.ч." с 20 % раствором HCl. Полученный H<sub>2</sub>S пропускали через модельную среду до получения концентрированного раствора, C<sub>H<sub>2</sub>S</sub> определяли иодометрическим титрованием, и рассчитанный объем концентрированного раствора сероводорода вводили в ячейки для коррозионных испытаний с модельными средами до получения заданной

$$C_{\text{H}_2\text{S}} = 2,4 \text{ ммоль/л.}$$

Для насыщения рабочего раствора углекислым газом через него фиксированное время (15 мин) пропускали CO<sub>2</sub>, полученный взаимодействием раствора HCl (1 : 5) с мрамором

(C<sub>CO<sub>2</sub></sub> = 40 ммоль/л). Концентрация ингибиторов варьировала от 1,10<sup>-4</sup> до 8,10<sup>-4</sup> ммоль/л.

Для коррозионных испытаний, которые проводили по общепринятой методике, использовали образцы углеродистой стали Ст3 размером 30×10×3 мм. Продолжительность опытов составляла в среднем 70 часов. Скорость коррозии оценивали по потере массы образцов с точностью до 5·10<sup>-5</sup> г. Температура комнатная. Защитное действие ингибитора рассчитывали по формуле

$$Z = K_0 - K / K_0 \cdot 100 \%,$$

где K<sub>0</sub> и K - скорости коррозии соответственно в неингибированном и ингибированном растворах.

Электрохимические измерения проведены посредством снятия стационарных поляризационных кривых на потенциостате П-5827М. Потенциалы измерены относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения и пересчитаны по шкале с.в.э. Поляризацию проводили в анодном и катодном направлениях с шагом 10 - 20 мВ от потенциала коррозии (E - E<sub>кор</sub> = ±300 мВ). Поляризационные кривые сняты в тех же растворах, что и для коррозионных испытаний. Использована 3-х электродная электрохимическая ячейка из стекла "Пирекс" с разделенным анодным и катодным пространством.

В присутствии углекислого газа и гидрокарбонат-ионов возникает карбонатная буферная система, навязывающая раствору водородный показатель, который легко получить из следующего уравнения

$$\text{pH} = -\lg K_a [\text{H}_2\text{CO}_3] / [\text{HCO}_3^-] . \quad (1)$$

Угольная кислота ведет к возникновению в растворе следующих равновесий



Для уравнения (3) кажущаяся (K<sup>1</sup><sub>каж</sub>) и истинная (K<sup>1</sup><sub>ист</sub>) константы равновесия равны соответственно 4,45·10<sup>-7</sup> и 1,32·10<sup>-4</sup> [10]. Аналитически они выражаются зависимостями [11]

$$K_{\text{каж}}^1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2][\text{H}_2\text{CO}_3] \quad (5)$$

$$K_{\text{ист}}^1 = [\text{H}^+][\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] . \quad (6)$$

Сочетая (5) и (6), легко показать, что [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>][CO<sub>2</sub>] = 3,383·10<sup>-3</sup> и далее [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] в знаменателе уравнения (5) составляет 3,37·10<sup>-3</sup>. Тогда

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = C_{\text{CO}_2} \cdot 3,37 \cdot 10^{-7} = 1,8 \cdot 3,37 \cdot 10^{-3} / 44$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,138 \text{ ммоль/л}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,63/84 = 7,5 \text{ ммоль/л.}$$

Подставив величины [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] и [HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] в уравнение (1) и учтя значение K<sup>1</sup><sub>ист</sub>, находим

величину pH раствора, которая равна 5,6.  $K_{\text{каж}}^{\text{II}}$  (уравнение (4)) равна  $K_{\text{каж}}^{\text{II}} = 4,69 \cdot 10^{-11}$  и этим процессом можно пренебречь (верхний индекс обозначает номер ступени электролитической диссоциации кислоты).

При одновременном присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{HCO}_3$  pH раствора определяется уравнением

$$\text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^- \text{ с } K_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} = 1 \cdot 10^{-7} \quad [12].$$

Тогда в первом приближении  $\text{pH} = -\lg \sqrt{K_{\text{H}_2\text{S}}^{\text{I}} C_{\text{H}_2\text{S}}}$ . С учетом используемой  $C_{\text{H}_2\text{S}}$ , равной 2,4 ммоль/л, pH таких растворов составляет 4,8. Наконец, при одновременном присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{HCO}_3$  pH системы определяется карбонатной буферностью и составляет 5,6, что удовлетворительно согласуется с экспериментальной оценкой.

Исследованные ингибиторы хорошо растворимы в модельной пластовой воде и образуют в ней истинные растворы. Результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 1. В модельной пластовой воде М1 без введения добавок углекислого газа и сероводорода и в присутствии  $\text{CO}_2$  наличие Г2 в различных концентрациях не уменьшает скорости коррозии.

При введении в М1 сероводорода (2,4 ммоль/л) ингибитор Г2 в 15 раз снижает значения  $K$ , защитный эффект достигает 95 %. Одновременное введение в модельную среду  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  подавляет действие углекислого газа и скорость коррозии остается такой же как и при введении добавки только сероводорода. Максимальное значение  $Z$  составляет 90 %. Яркой выраженной зависимости защитного эффекта от концентрации Г2 не наблюдается, однако в растворах состава М1 +  $\text{H}_2\text{S}$   $Z$  увеличивается симбатно повышению  $C_{\text{инг}}$  от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л, достигая максимума. При одновременном присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , напротив,

наблюдается уменьшение защитного эффекта с увеличением концентрации ингибитора Г2 от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Изучение действия добавок ДОЭ ТЭТА дало несколько иные результаты. В модельной среде с ростом концентрации ингибитора наблюдается незначительное снижение скорости коррозии, но максимально защитный эффект достигает лишь 32 % ( $C_{\text{инг}} = 2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л). При введении в М1 углекислого газа для Г2 наблюдается четкая концентрационная зависимость:  $Z$  уменьшалось с ростом  $C_{\text{инг}}$  от  $2,1 \cdot 10^{-4}$  до  $8,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

В среде состава М1 +  $\text{H}_2\text{S}$  добавки ингибитора резко снижают скорость коррозии, а максимальный эффект защиты составляет 93 %. При одновременном присутствии сероводорода и углекислого газа в модельной среде Г2 качественно действует аналогично среде М1 +  $\text{H}_2\text{S}$ , однако значение  $Z$  несколько ниже (79 %). Рост защитного эффекта антибатен к уменьшению  $C_{\text{инг}}$  от  $8,6 \cdot 10^{-4}$  до  $2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

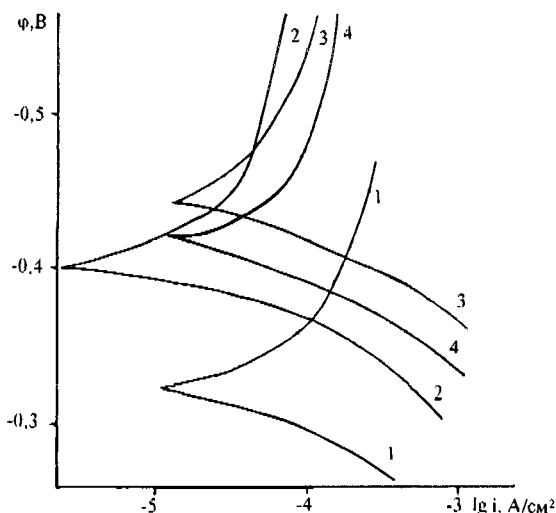
По данным электрохимических измерений в неингибированных растворах, содержащих углекислый газ, сероводород или  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  одновременно (рис. 1), максимальное затруднение катодного и минимальное облегчение анодного процессов наблюдается в присутствии оксида углерода (IV) (кривая 2). В целом характер действия добавок аналогичен (кривые 3, 4). Потенциал коррозии смещен в отрицательную сторону в среднем на 100 мВ.

Присутствие различных концентраций Г2 облегчает катодный и затрудняет анодный процессы. Однозначной зависимости от  $C_{\text{инг}}$  не наблюдается. Потенциал коррозии смещается в положительную сторону в среднем на 30 мВ (рис. 2а). Введение ДОЭ ТЭТА в отсутствие  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  независимо от концентрации не меняет хода поляризационных кривых (рис. 2б).

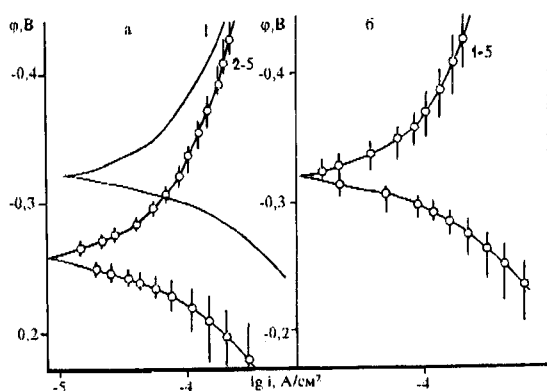
Таблица 1.

Влияние добавок ингибиторов Г2 и ДОЭ ТЭТА на скорость коррозии ( $K$ , г/(см<sup>2</sup>ч)) и величину защитного эффекта ( $Z$ , %) в среде состава Модель 1 (М1) в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$

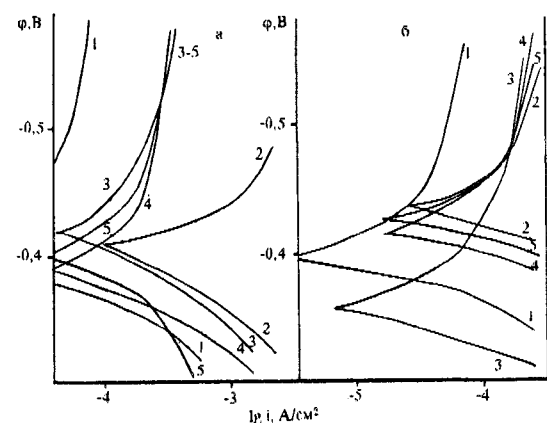
| Среда, ингибитор | $C_{\text{инг}}$ , моль/л | М1                   |      | М1 + $\text{CO}_2$   |      | М1 + $\text{H}_2\text{S}$ |      | М1 + $\text{H}_2\text{S}$ + $\text{CO}_2$ |      |
|------------------|---------------------------|----------------------|------|----------------------|------|---------------------------|------|-------------------------------------------|------|
|                  |                           | $K$                  | $Z$  | $K$                  | $Z$  | $K$                       | $Z$  | $K$                                       | $Z$  |
| отсутствует      | -                         | $5,69 \cdot 10^{-6}$ | -    | $5,38 \cdot 10^{-6}$ | -    | $6,54 \cdot 10^{-6}$      | -    | $7,25 \cdot 10^{-6}$                      | -    |
| Г2               | $1 \cdot 10^{-4}$         | $5,45 \cdot 10^{-6}$ | 4,2  | $6,01 \cdot 10^{-6}$ | -    | $0,79 \cdot 10^{-6}$      | 87,9 | $1,24 \cdot 10^{-6}$                      | 82,8 |
|                  | $2 \cdot 10^{-4}$         | $6,04 \cdot 10^{-6}$ | -    | $5,39 \cdot 10^{-6}$ | -    | $0,77 \cdot 10^{-6}$      | 88,2 | $0,74 \cdot 10^{-6}$                      | 89,8 |
|                  | $4 \cdot 10^{-4}$         | $6,23 \cdot 10^{-6}$ | -    | $5,97 \cdot 10^{-6}$ | -    | $0,36 \cdot 10^{-6}$      | 94,5 | $1,29 \cdot 10^{-6}$                      | 82,2 |
|                  | $8 \cdot 10^{-4}$         | $7,38 \cdot 10^{-6}$ | -    | $5,61 \cdot 10^{-6}$ | -    | $0,65 \cdot 10^{-6}$      | 90,1 | $1,35 \cdot 10^{-6}$                      | 81,4 |
| ДОЭ ТЭТА         | $1,1 \cdot 10^{-4}$       | $4,91 \cdot 10^{-6}$ | 13,7 | $5,66 \cdot 10^{-6}$ | -    | $0,54 \cdot 10^{-6}$      | 91,7 | $1,59 \cdot 10^{-6}$                      | 78,1 |
|                  | $2,1 \cdot 10^{-4}$       | $3,86 \cdot 10^{-6}$ | 32,2 | $5,12 \cdot 10^{-6}$ | 48   | $0,96 \cdot 10^{-6}$      | 85,3 | $2,5 \cdot 10^{-6}$                       | 65,5 |
|                  | $4,3 \cdot 10^{-4}$       | $4,34 \cdot 10^{-6}$ | 23,7 | $3,61 \cdot 10^{-6}$ | 32,9 | $0,49 \cdot 10^{-6}$      | 92,5 | $2,21 \cdot 10^{-6}$                      | 69,5 |
|                  | $8,6 \cdot 10^{-4}$       | $4,39 \cdot 10^{-6}$ | 22,8 | $3,25 \cdot 10^{-6}$ | 16,3 | $0,68 \cdot 10^{-6}$      | 89,6 | $1,15 \cdot 10^{-6}$                      | 79,2 |



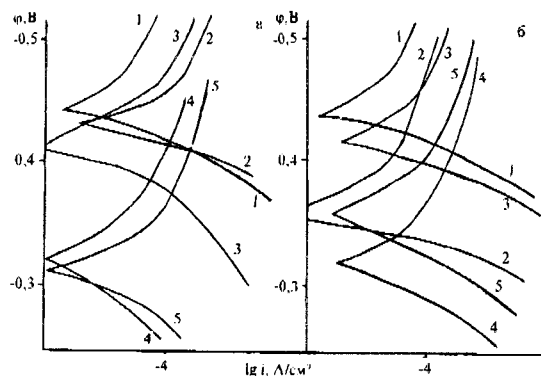
**Рис. 1.** Потенциостатические поляризационные кривые стали Ст3 в растворах состава: 1 - M1; 2 - M1 + 40 mM CO<sub>2</sub>; 3 - M1 + 2,4 ммоль/л H<sub>2</sub>S; 4 - M1 + 40 mM CO<sub>2</sub> + 2,4 ммоль/л H<sub>2</sub>S. Здесь и далее температура комнатная, неподвижный электрод.



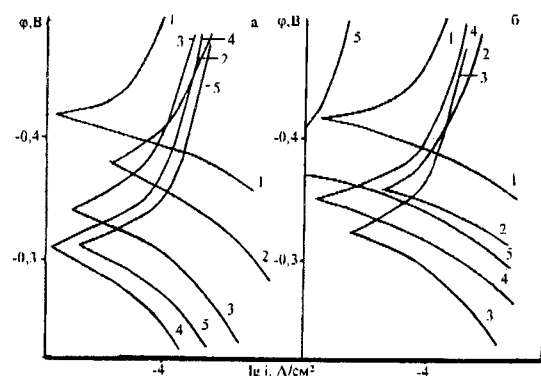
**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на стали Ст3 в модельной среде без добавок (1) и с добавками 1·10<sup>-4</sup> моль/л (2); 2·10<sup>-4</sup> моль/л (3); 4·10<sup>-4</sup> моль/л (4); 8·10<sup>-4</sup> моль/л (5) ингибиторов (а) - Г2; (б) - ДОЭ ТЭТА.



**Рис. 3.** Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на стали Ст3 в растворе M1, содержащем 41 mM CO<sub>2</sub>, без добавок (1) и с добавками 1·10<sup>-4</sup> моль/л (2); 2·10<sup>-4</sup> моль/л (3); 4·10<sup>-4</sup> моль/л (4); 8·10<sup>-4</sup> моль/л (5) ингибиторов (а) - Г2; (б) - ДОЭ ТЭТА.



**Рис. 4.** Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на стали Ст3 в растворе M1, содержащем 2,4 ммоль/л H<sub>2</sub>S без добавок (1) и с добавками 1·10<sup>-4</sup> моль/л (2); 2·10<sup>-4</sup> моль/л (3); 4·10<sup>-4</sup> моль/л (4); 8·10<sup>-4</sup> моль/л (5) ингибиторов (а) - Г2; (б) - ДОЭ ТЭТА.



**Рис. 5.** Потенциостатические поляризационные кривые, полученные на стали Ст3 в растворе M1, содержащем 41 mM CO<sub>2</sub> и 2,4 ммоль/л H<sub>2</sub>S без добавок (1) и с добавками 1·10<sup>-4</sup> моль/л (2); 2·10<sup>-4</sup> моль/л (3); 4·10<sup>-4</sup> моль/л (4); 8·10<sup>-4</sup> моль/л (5) ингибиторов (а) - Г2; (б) - ДОЭ ТЭТА.

Введение Г2 ( $C_{\text{инг}} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л) в среду состава M1 + CO<sub>2</sub> облегчает как анодный, так и катодный процессы (рис. 3а, кривая 2), дальнейшее увеличение концентрации ингибитора не влияет на кинетику парциальных электродных реакций (кривые 3-5). Присутствие же ДОЭ ТЭТА в концентрации 2,1·10<sup>-4</sup> моль/л (кривая 3, рис. 3б) несколько затрудняет анодную и значительно облегчает катодную реакцию. Потенциал коррозии смещен в положительную область на 20 мВ. Остальные концентрации ДОЭ ТЭТА облегчают как анодный, так и катодный процессы (кривые 2, 3 и 5, рис. 3б).

В среде M1 + H<sub>2</sub>S наибольшее затруднение анодного и облегчение катодного процессов наблюдается в присутствии 4·10<sup>-4</sup> моль/л Г2 (рис. 4а, кривая 4). Влияние  $C_{\text{инг}}$  как на анодный, так и на катодный процессы не выявлено. Аналогично действие и второго замедлителя (рис. 4б). Порядок анодной реакции по Г2 и ДОЭ ТЭТА в модельной среде, содержащей сероводород, составляет соответственно -3 и -1,5, тафелевский наклон катодных кривых - 80 мВ.

Таблица 2.

Коэффициенты торможения анодной ( $\gamma_a$ ) и катодной ( $\gamma_k$ ) реакций добавками Г2 и ДОЭ ТЭТА в модельной среде, содержащей  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ( $C_{\text{CO}_2} = 41$  мМ,  $C_{\text{H}_2\text{S}} = 2,4$  ммоль/л,  $E - E_{\text{корр}} = \pm 20$  мВ)

| Ингибитор   | $C_{\text{инг}}$ ,<br>моль/л | M1         |            | M1 + $\text{CO}_2$ |            | M1 + $\text{H}_2\text{S}$ |            | M1 + $\text{CO}_2$ + $\text{H}_2\text{S}$ |            |
|-------------|------------------------------|------------|------------|--------------------|------------|---------------------------|------------|-------------------------------------------|------------|
|             |                              | $\gamma_a$ | $\gamma_k$ | $\gamma_a$         | $\gamma_k$ | $\gamma_a$                | $\gamma_k$ | $\gamma_a$                                | $\gamma_k$ |
| Г2          | $1 \cdot 10^{-4}$            | 0,46       | 3,47       | 0,15               | 0,02       | 0,58                      | 0,36       | 0,66                                      | 0,69       |
|             | $2 \cdot 10^{-4}$            | 1,24       | 3,47       | 0,27               | 0,11       | 1,66                      | 1,15       | 1,15                                      | 1,39       |
|             | $4 \cdot 10^{-4}$            | 1,00       | 2,50       | 0,35               | 0,11       | 3,64                      | 0,93       | 2,52                                      | 1,56       |
|             | $8 \cdot 10^{-4}$            | 0,79       | 3,13       | 0,30               | 0,13       | 2,07                      | 0,72       | 1,26                                      | 1,00       |
| ДОЭ<br>ТЭТА | $1,1 \cdot 10^{-4}$          | 0,87       | 1,00       | 0,23               | 0,11       | 1,65                      | 1,00       | 0,39                                      | 0,55       |
|             | $2,1 \cdot 10^{-4}$          | 1,00       | 1,00       | 1,00               | 0,44       | 0,83                      | 0,62       | 1,00                                      | 1,00       |
|             | $4,3 \cdot 10^{-4}$          | 1,00       | 1,00       | 0,26               | 0,24       | 1,65                      | 0,58       | 1,32                                      | 1,26       |
|             | $8,6 \cdot 10^{-4}$          | 1,20       | 2,19       | 0,21               | 0,16       | 1,65                      | 0,72       | 2,74                                      | 0,76       |

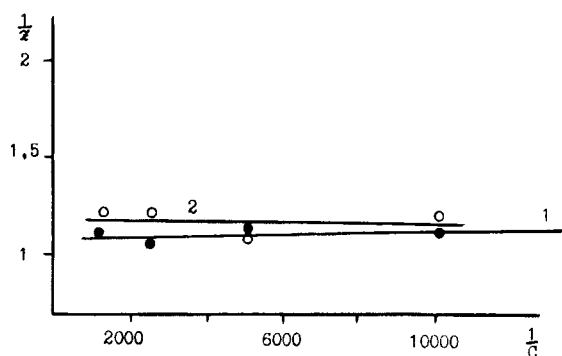


Рис. 6. Связь величины защитного эффекта ( $Z$ , %) от концентрации ингибитора Г2 ( $C$ , моль/л) в растворах M1 + 2,4 ммоль/л  $\text{H}_2\text{S}$  (1) и M1 + 2,4 ммоль/л  $\text{H}_2\text{S}$  + 41 мМ  $\text{CO}_2$  (2).

Одновременное введение в M1  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  в присутствии различных концентраций обоих ингибиторов значительно затрудняет анодный и облегчает катодный процессы (рис. 5). Исключением является ингибитор ДОЭ ТЭТА в концентрации  $8,6 \cdot 10^{-4}$  моль/л (кривая 5, рис. 5б), при котором замедляется как катодная, так и анодная реакции, что удовлетворительно согласуется с данными коррозионных испытаний.

В табл. 2 приведены коэффициенты торможения анодной ( $\gamma_a$ ) и катодной ( $\gamma_k$ ) реакций, рассчитанные по формуле

$$\gamma = i_0 / i_{\text{инг}}$$

где  $i_0$  и  $i_{\text{инг}}$  - скорости коррозии соответственно в неингибированных и ингибированных растворах при сдвиге потенциала от потенциала коррозии на 20 мВ.

Ингибиторы Г2 и ДОЭ ТЭТА в модельной среде, содержащей  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и обе добавки одновременно, являются ингибиторами преимущественно анодного действия.

Сделаны попытки описать механизм ингибирования и оценить характер неоднородности поверхности металла по методу [13]. С этой целью изучалась зависимость защитного действия или величины  $\lg \gamma$  от концентрации ингибитора. Выявлено, что в модельных растворах,

содержащих  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  в различных композициях, реализуется блокировочный механизм действия ингибитора Г2, поверхность металла ведет себя как энергетически однородная, что следует из линейной зависимости  $1/Z = F(1/C)$  (рис. 6). Механизм действия добавки ДОЭ ТЭТА, очевидно, носит более сложный характер, т.к. в исследуемых средах экспериментальные точки не укладываются на прямую линию ни в каких координатах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. С. 350.
2. Кушнаренко В.М., Румянцев Е.Л., Уханов В.С. и др. Ингибирование коррозии и коррозионного растрескивания нефтепромышленного оборудования в сероводородных средах // М.: ВНИИОЭН (Борьба с коррозией и защита окружающей среды), 1989.
3. Кушнаренко В.М., Кемхадзе Т.В., Румянцев Е.Л. и др. Оценка эффективности ингибиторов сероводородной коррозии сталей // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 5. С. 867-870.
4. Фролова Л.В., Алиева К.М. Адсорбция диоктиламинопиронитрила при ингибировании коррозии стали в средах, содержащих сероводород // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 5. С. 824-826.
5. Гетманский М.Д., Худякова Л.П., Гершова А.И. и др. Ингибиторы сероводородной коррозии в пластовых водах // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 333-335.
6. Подобаев Н.И., Козлов А.Н. Влияние катамина АБ на анодное растворение железа АРМКО в нейтральных хлоридных средах, содержащих  $\text{H}_2\text{S}$  // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 336-340.
7. Маркин А.Н. Выбор реагентов для ингибирования углекислотной коррозии Ст3 в условиях образования осадков солей // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 1. С. 452-457.
8. Маркин А.Н. Влияние ионов кальция и хлора на скорость углекислотной коррозии стали в условиях образования осадков солей // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 4. С. 441-442.
9. Фролова Л.В., Фокин М.Н., Зорина В.Е. Коррозия и потенциостатическое наводороживание углеродистых сталей в карбонатно-сульфидных растворах // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 3. С. 251-254.
10. Справочник химика. М.: Химия, 1964. Т. 3. С. 580.
11. Данкверст Г.В. Газо-жидкостные реакции. М.: Химия, 1973. С. 404.
12. Некрасов Б.В. Основы общей химии. М.: Химия, 1965. С. 519.
13. Решетников С.М. Связь адсорбционных и защитных свойств ингибиторов кислотной коррозии металлов // Защита металлов. 1978. № 5. С. 597-599.

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.