

УДК 620.197.1

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНГИБИРОВАНИЯ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СРЕДАХ НЕФТЕ-ГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА

© Абубакер Сакаф Омер

Рассмотрены методы исследования ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали. Отмечено, что подобные замедлители коррозии должны обладать универсальным действием, т.е. не только резко снижать коррозионные потери металла, но и затормаживать диффузию выделяющегося при коррозии водорода вглубь металла, способствовать сохранению металлом механических характеристик, быть эффективными бактерицидами.

Стажировка на кафедре аналитической и неорганической химии в Тамбовском государственном университете им. Г.Р. Державина позволила овладеть методами исследования ингибирования коррозии стали в средах нефте-газового комплекса, характеризующимися присутствием сероводорода и углекислого газа в пластовой воде, содержащей углеводородную фазу.

За последнее десятилетие отмечается интенсивная разработка сернистых нефтей, в связи с чем резко возрастает удельный вклад сероводородной коррозии стального оборудования, используемого при добыче, транспортировке и переработке нефти. Эффективным методом защиты в таких условиях является применение ингибиторов коррозии. Хотя номенклатура ингибиторов весьма широка, синтез и лабораторная проработка их новых форм непрерывно расширяются в свете требований нефтяных компаний к высокой эффективности в малых концентрациях (до 100–200 мг/л). Углекислый газ обычно сопровождает природные газы и является достаточно коррозионно-активным. Для защиты от углекислотной коррозии применяют обычно летучие ингибиторы коррозии, в частности, N-содержащие органические основания (амины, амиды и т. д.) и их соли.

Одновременное присутствие в среде сероводорода и углекислого газа усиливает коррозионный процесс.

Ингибиторы коррозии должны не только резко затормаживать коррозионный процесс, но и снижать диффузию выделяющегося при коррозии водорода вглубь металла, способствовать сохранению металлом механических характеристик, быть эффективными бактерицидами, подавляющими жизнедеятельность бактерий, в частности, сульфатредуцирующих, способствующих продуцированию сероводорода в анаэробных условиях. Целесообразна также оценка их интегральных токсикологических характеристик.

В связи с этим используются следующие методы исследования эффективности ингибиторов:

1. Гравиметрические коррозионные испытания.
2. Поляризационные измерения.
3. Изучение диффузии водорода через стальную мембрану.
4. Влияние ингибиторов на сохранение механических свойств сталей при воздействии коррозионной

среды в условиях создания растягивающих (сталь Ст3, установка INSTRON 5565, образцы по ГОСТ 111-50-84) и изгибающих (сталь 65Г, машина НГ-3М) напряжений.

5. Импедансные измерения.

6. Изучение бактерицидного действия ингибиторов.

Исследования проводились на стали Ст3 с составом, 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 модельной пластовой воде NACE, имитирующей водный конденсат газопромысловых месторождений, используемой американскими коррозионистами-технологами, состава: NaCl – 5 г/л, CH₃COOH – 0,25 мг/л.

Использована также модельная пластовая вода нефтяных месторождений (M1) состава, г/л: 17 NaCl, 0,2 CaCl₂, 0,2 MgCl₂, 0,1–0,8 NaHCO₃.

Среды насыщались сероводородом (50–1000 мг/л) и углекислым газом отдельно и совместно. Давление CO₂ составляло 1–2 изб. атм. (манометрический контроль).

Гравиметрические коррозионные испытания проводятся как в указанных растворах, так и в двухфазной системе углеводород (дизельное топливо) – водный электролит (NACE или M1) в соотношении 1 : 10; 5 : 5; 10 : 1. В последнем случае эксперименты выполняются в условиях непрерывного перемешивания растворов магнитной мешалкой (≈240 об./мин.). Скорость коррозии (*K*) рассчитывается по потерям массы образца Δm в течение эксперимента по формуле $K = \Delta m / (S \cdot \tau)$ и выражается в г/(м²·ч), где *S* – видимая площадь поверхности образца в м², τ – продолжительность эксперимента в часах. Перед экспериментом образцы зачищаются наждачной бумагой разных номеров до достижения однородной блестящей поверхности, обезжириваются ацетоном, взвешиваются. После завершения эксперимента образцы промываются водой, освобождаются от продуктов коррозии с помощью ластика или раствора для снятия продуктов коррозии (18%-ный раствор HCl + 3 г/л уротропина + 1 г/л KJ) путем выдержки в нем в течение 20–30 с, обезжириваются и вновь взвешиваются.

Коррозионные испытания проводятся в герметичных сосудах емкостью

1 л на образцах стали размером 30×15×3 мм продолжительностью 24, 240 и 720 часов. Защитная эффективность ингибитора рассчитывается по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K}{K_0} \times 100\%,$$

где K_0 и K – соответственно скорости коррозии в неингибированных и ингибированных растворах.

Поляризационные измерения проводятся на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, отвержденную полиэтиленполиамином, с рабочей площадью $0,36 \text{ см}^2$ в потенциостатическом режиме (потенциостат П-5827м) в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный – платиновый. Потенциалы пересчитываются по НВШ. В опытах с избыточным давлением CO_2 используется герметичная пластиковая ячейка [1]. Поляризация проводится из катодной в анодную область с выдержкой 30 с при каждом значении потенциала.

Скорость массопереноса водорода через сталь была оценена, согласно работе [2], с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана (пирекс) (рис. 1), разделенной вертикальной стальной мембраной толщиной 300 мкм . Для характеристики изменения диффузионного потока водорода через мембрану введен коэффициент $\gamma_n = i_o/i$, где i_o и i – токи диффузии в фоновом растворе и в растворе с добавками.

Изучение влияния ингибиторов на сохранение механических свойств стали проводится в условиях наложения растягивающих напряжений, для чего используются пропорциональные плоские образцы из стали Ст3 (рис. 2) с параметрами, мм: $a_0 - 0,5$; $\sigma - 10$; $l_0 - 25$; $l - 30$; $h - 40$; $h_1 - 20$; $r - 25$; $d - 10$; $L_1 - 110$; $L - 150$, шлифованные по 6 классу чистоты. Исследования проведены на установке INSTRON 5565 при постоянной скорости движения траверсы, равной $0,1 \text{ мм/мин}$. Механические свойства стали исследуются также при на-

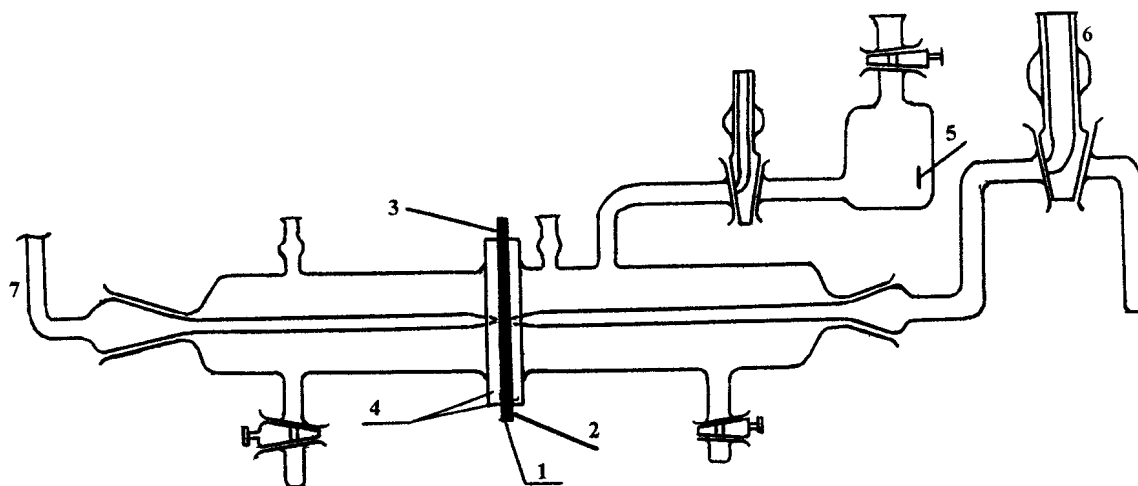


Рис. 1. Схема ячейки для изучения диффузии водорода через мембрану. 1 – мембрана. 2 – контакт со стороны входной (поляризационной) и 3 – выходной стороны мембраны. 4 – шайбы (фторопласт). 5 – вспомогательный электрод (Pt). 6 – электролитический ключ и его фрагмент (7) к электроду сравнения для измерения потенциалов соответственно входной и выходной стороны мембраны

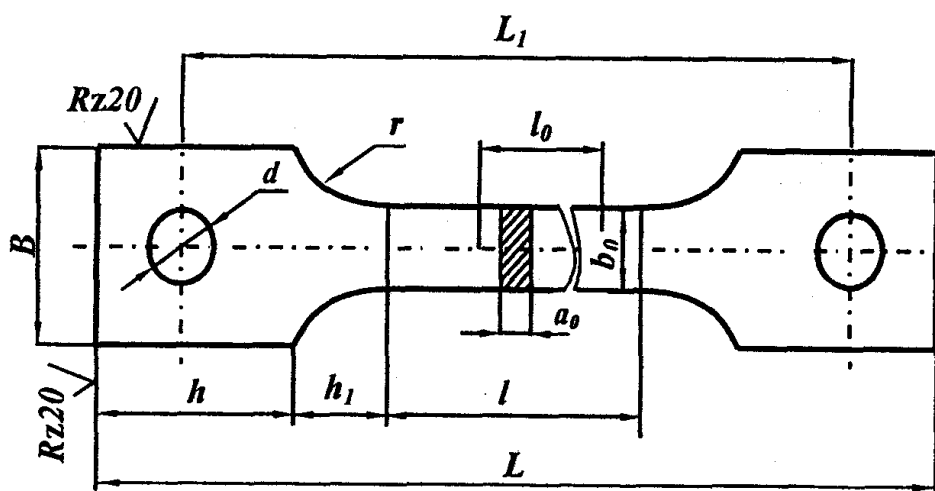


Рис. 2. Вид образца для оценки механических свойств стали при создании растягивающих напряжений

ложении изгибающих напряжений. Для этого используется пружинная сталь 65 Г состава, масс. %: С – 0,65; S – 0,23; Mn – 1,05; Cr – 0,2, образцы размером 110×8×0,5 мм, отожженные при 850 °С с последующей закалкой в масле (200 °С) и отпуском с остывающей печью. Использована машина для испытания «полос» НГ-3М. Необходимо проведение 6 параллельных опытов.

Для анализа механизма действия ингибиторов используется метод импедансной спектроскопии. Электрохимический импеданс стальных электродов изучается в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 60 кГц – 10 МГц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя систему фирмы Solartron (Великобритания). Рабочий (СтЗ, $S_{эл.} = 0,785 \text{ см}^2$) и вспомогательный платиновый ($S_{р.} = 54 \text{ см}^2$) электроды располагаются коаксиально. В качестве электрода сравнения используется хлорсеребряный. Потенциалы пересчитываются по н.в.ш. Образцы полируются, обезжириваются и катодно активируются (ΔE от $E_{кор} = 0,2 \text{ В}$) в течение 10–15 мин. (снятие воздушно-оксидной пленки). После выключения поляризации электроды выдерживаются в растворе для установления квазистационарного потенциала (10–15 мин.). Обработка результатов измерения импеданса проводится по программе¹, позволяющей проводить расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 12 [8]. В нее заложены комплексные значения сопротивления электрохимической системы (действительная и мнимая части) и соответствующие им частоты. Предварительно задаются произвольно выбранные начальные значения всех элементов эквивалентной схемы. В основу вычислений положен симплексный метод поиска экстремума функции многих переменных. Для избежания ситуации нахождения локального минимума функции расчет повторяется многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение s ; эквивалентная схема – удовлетворительна при $s \leq 5 \%$.

Изучение бактерицидной способности ингибиторов проводится в питательной среде Постгейта следующего состава, г/л: $\text{NH}_4\text{Cl} - 1$; $\text{K}_2\text{HPO}_4 - 0,5$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 2$; $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5$; $\text{CaCl}_2 - 0,1$; лактат кальция – 3,5; дрожжевой экстракт – 1 мг/л. Бактерицидная эффективность оценивается относительно сульфатредуцирующих бактерий по двум методикам:

1) по подавлению численности микроорганизмов в соответствии с зависимостью

$$S, \% = 100 [(N_0 - N_u)/N_0],$$

где N_0 и N_u – численность бактериальных образований соответственно в фоновой и ингибированной пробах;

2) по подавлению нарабатывания микроорганизмами сероводорода (иодометрическое титрование). Следует учесть, что в этом варианте может сохраняться их жизнеспособность, но существенно угасает эффективность жизнедеятельности, наработки H_2S и опасность, в конечном счете, как стимуляторов биокоррозии.

В качестве примера приведем данные по защитной эффективности летучего ингибитора углекислотной коррозии стали ИФХАН-72 (ингибитор разработан в

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст 3 ($\text{г/м}^2\cdot\text{час}$) и защитное действие ($Z, \%$) ингибитора ИФХАН-72 (4 г/л) в среде NACE в присутствии CO_2 ($P = 1$ изб. атм) и H_2S (400 мг/л) раздельно и совместно. $\tau = 240 \text{ ч}$

Добавка	Среда	K_0	$K_{инг}$	$Z, \%$	γ
CO_2 (1 атм)	Газ	0,22	0,01	95	22
	Г/Ж	0,30	0,13	57	2,3
	Ж	0,13	$0,8 \cdot 10^{-2}$	94	17
H_2S (400 мг/л)	Газ	0,49	0,13	73	3,7
	Г/Ж	0,51	0,14	70	3,7
	Ж	0,17	0,01	94	17
CO_2 (1 атм) + H_2S (400 мг/л)	Газ	0,52	0,15	72	3,5
	Г/Ж	0,82	0,27	68	3,1
	Ж	0,18	$0,8 \cdot 10^{-2}$	96	23

Института физической химии и электрохимии РАН), полученные в [4] в среде NACE, насыщенной CO_2 и H_2S раздельно и совместно (табл. 1). В углекислотной среде (без H_2S) 4 г/л ИФХАН-72 обеспечивает высокий уровень защиты в газопаровой фазе с $Z = 95 \%$ и почти такой же в жидкой (табл. 1). Совместное присутствие CO_2 и H_2S (400 мг/л) практически не меняет эффективность ингибитора в жидкой фазе ($Z = 96 \%$), но снижает в газопаровой до 72 %, причем в присутствии одного H_2S Z характеризуется той же величиной. На границе раздела фаз защитные эффекты во всех исследованных средах близки (57–70 %).

В табл. 2 приведены данные [4] по влиянию ингибиторов на диффузию водорода, генерируемого в процессе коррозии, через стальную мембрану. Ингибитор ИФХАН-72 в концентрации 1 г/л, по данным 2-часовых испытаний, незначительно замедляет диффузию водорода через стальную мембрану в исследуемых средах (γ_{H} немного больше 1). Однако увеличение времени экспозиции до 4 и далее до 8 часов вызывает существенный рост γ_{H} . Высокую эффективность в замедлении наводороживания проявляет ИФХАН-118 X (смесь ингибитора ИФХАН-118 и хинолина в соотношении 1 : 1) в углекислотной среде уже при двухчасовых испытаниях. В присутствии H_2S и совместно $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ его влияние менее эффективно и заметно проявляется лишь при увеличении продолжительности экспозиции до 4 и 8 часов. Рост величины γ_{H} во времени свидетельствует, очевидно, о постепенном увеличении адсорбции ингибиторов во времени и блокировке ими центров адсорбции атомарного водорода, образующегося в

Таблица 2

Коэффициент торможения диффузии водорода γ_{H} через стальную мембрану исследуемыми ингибиторами по данным 2/4/8-часовых испытаний

Ингибитор, мг/л	γ_{H} в среде NACE с добавками			
	отсутствуют	CO_2 , 1,7 г/л	H_2S , 400 мг/л	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$
ИФХАН-72, 1 г/л	–	1,3/7,3/18,6	1,7/2,3/8,9	1,0/8,5/14,7
ИФХАН-118X, 2 г/л	–	11,0/10,3/18,6	–/2,0/5,4	–/8,7/9,8

¹ Программа разработана в ИФХ РАН для ПК типа IBM PC.

катодном процессе электрохимической коррозии стали. Это согласуется также с увеличением защитной эффективности ингибиторов во времени, по данным гравиметрических коррозионных испытаний.

Помимо метода оценки влияния ингибитора на наводороживание по величине γ_H , приведем данные по его способности сохранять пластичность стали после экспозиции в ингибированных растворах. Последняя оценивается по числу перегибов до разрушения ленточных образцов пружинной стали 65Г после их выдержки в фоновом электролите без (n_0) и с добавкой ингибитора ($n_{инг}$) в течение 24 часов. Используются образцы размером 110×8×0,5 мм. Эффективность ингибиторов в данном случае оценивается по формуле: $\beta = n_{инг}/n_0$ В табл. 3 приведены соответствующие данные для ингибитора телазы (борсодержащего ароматического амина), откуда следует, что телаз весьма эффективно способствует сохранению механических свойств стали в присутствии углекислого газа, а введение помимо этого сероводорода заметно ухудшает картину, хотя положительный эффект сохраняется. Приведенные данные свидетельствуют о существовании корреляции между торможением проникновения водорода в металл и сохранением его пластических свойств в присутствии ингибитора, что следует из сопоставления данных табл. 3 и 4. Как видно, телаз эффективно снижает диффузию водорода в сталь в углекислотных средах, а в присутствии сероводорода его эффективность несколько ниже.

Механизм действия ингибиторов выясняется посредством анализа поляризационных кривых. На рис. 3 приведены поляризационные кривые, полученные на углеродистой стали в имитате пластовой воды NACE, насыщенной H_2S (400 мг/л), откуда следует, что все ингибиторы замедляют обе парциальные электродные реакции, протекающие на поверхности металла при его электрохимической коррозии.

Помимо телазы, на рис. 4 показано действие и других ингибиторов: кастазола (азотсульфоуксид), ИНКОРГАЗ-01 ОН (амид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты) и ИНКОРГАЗ-11 ОН (диамид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты).

Таблица 3

Влияние телазы на коэффициент повышения пластичности пружинной стали 65Г (β) по сравнению с неингибированным раствором, по данным суточных испытаний в исследуемых средах

Ингибитор	β в среде NACE с добавками		
	H_2S , 400 мг/л	CO_2 , 1,7 г/л	$CO_2 + H_2S$
Телаз	8	36	12

Таблица 4

Коэффициент торможения диффузии водорода через стальную мембрану исследуемым ингибитором, по данным 2-часовых испытаний

Ингибитор	γ_H в среде NACE с добавками			
	без добавок	H_2S , 400 мг/л	CO_2 , 1 атм.	$CO_2 + H_2S$
Телаз	14,2	2,7	6,0	4,4

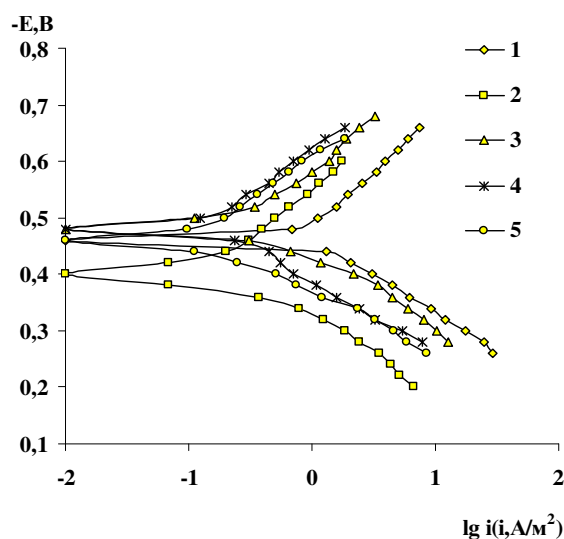
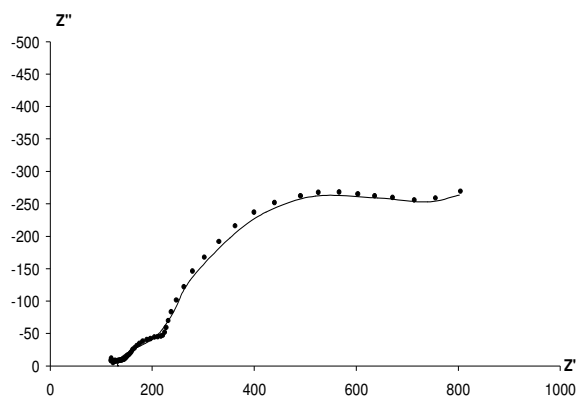


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовой воды NACE, насыщенной H_2S (400 мг/л), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗ-01 ОН (4) и ИНКОРГАЗ-11 ОН (5)

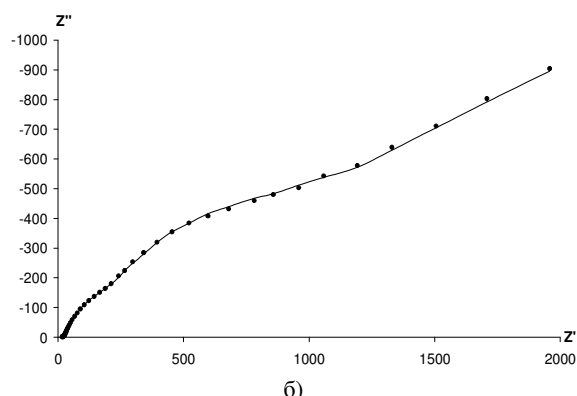
Действие ингибитора на кинетику парциальных электродных реакций проявляется при адсорбции его молекул на поверхности электрода. Данные по адсорбции и торможению парциальных электродных реакций могут быть получены по результатам импедансной спектроскопии. В качестве примера приведем результаты, показанные в [5] при ингибировании коррозии стали в имитате пластовой воды М1, насыщенной сероводородом, ингибитором ЭМ-10 (иминобис(этил-2)-(С-алкил кислот таллового масла)-(1,3-диаза-циклопентен-2)). Частотные спектры импеданса (диаграммы Найквиста) для стали при $E_{кор}$ имеют вид, показанный на рис. 4.

В качестве модели для описания импеданса стального электрода использована предложенная ранее [6] эквивалентная схема (ЭС) (рис. 5), являющаяся модификацией модели, применявшейся в нейтральных хлоридных растворах [7]. В ней R_s – сопротивление раствора электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда в анодном процессе, C_a , R_a – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления O_2 , протекающему в диффузионно-активационном режиме, отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда R_2 и диффузионного импеданса Z_D . Модификация эквивалентной схемы по сравнению с предложенной в [7] (которая недостаточно хорошо описывает экспериментальные графики импеданса изученных систем) заключается, во-первых, во введении параллельно с сопротивлением R_1 цепочки $C_a - R_a$, которая описывает адсорбцию промежуточного соединения анодного процесса.

На основе эквивалентной схемы рассчитываются численные значения всех ее составляющих. Данные расчетов (табл. 5) показывают, что в исследуемых растворах с H_2S ингибитор замедляет стадию массопереноса (R_D увеличивается), что согласуется с замедлением катодного процесса, по данным поляризационных измерений. Наблюдается также рост сопротивления



а)



б)

Рис. 4. Диаграммы Найквиста при $E_{кор}$ в М1 с добавкой 50 (а) и 200 (б) мг/л H_2S в отсутствие ингибитора (а) и в присутствии 200 мг/л ЭМ-10 (б)

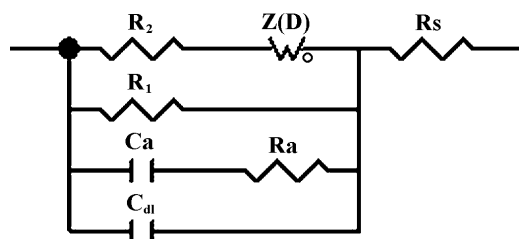


Рис. 5. Эквивалентная схема стального электрода при потенциале коррозии

переноса заряда в катодной реакции R_2 и в анодной реакции R_1 . Последнее свидетельствует о торможении анодной реакции на поверхности металла.

Исследуемый ингибитор адсорбируется на стальном электроде, понижая емкость двойного электрического слоя C_{dl} на один-два порядка величины. Достижение $C_{dl} < 1$ мкФ/см², видимо, связано с полислойной адсорбцией ингибитора.

Таблица 5

Некоторые значения параметров эквивалентной схемы (рис. 4) при $E = E_{кор}$

Среда	R_2 , Ом	R_D , Ом	R_1 , Ом	C_{dl} , Ф
М1	12	7300	950	$4,0 \cdot 10^{-5}$
М1; 50 мг/л H_2S	16	210	840	$3,8 \cdot 10^{-5}$
М1; 50 мг/л H_2S , 200 мг/л ЭМ-10	51	870	1573	$1,2 \cdot 10^{-6}$
М1; 200 мг/л H_2S , 200 мг/л ЭМ-10	11	6900	2600	$1,4 \cdot 10^{-7}$

Таким образом, сочетание рассмотренных методов исследования позволяет сделать обоснованное заключение об эффективности и механизме действия ингибиторов, о торможении ими диффузии водорода вглубь металла, сохранении его механических свойств, бактерицидных свойствах замедлителей коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Защита металлов. 1999. Т. 4. № 2. С. 143–144.
2. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. С. 441–444.
3. Олейник С.В., Кузнецов Ю.И., Веселый С.С. и др. // Электрохимия. 1992. Т. 28. С. 856–861.
4. Цыганкова Л.Е., Кузнецова Е.Г., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 3. С. 26–30.
5. Цыганкова Л.Е., Иващенко С.С., Кичигин В.И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. № 12. С. 24–27.
6. Ким Я.Р., Цыганкова Л.Е., Кичигин В.И. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30.
7. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Keddam M., Tribollet B. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 4. P. 753.

БЛАГОДАРНОСТЬ: Выражаю благодарность научному руководителю стажировки, д.х.н., профессору, заведующему кафедрой аналитической и неорганической химии ТГУ им. Г.Р. Державина Л.Е. Цыганковой за постоянное внимание, ценные советы и помощь при написании статьи, а также аспиранту кафедры О.А. Фоменкову за помощь при проведении экспериментальных исследований.

Поступила в редакцию 17 мая 2008 г.

Abubaker Sakaf Omer. Methods of research the inhibition of steel corrosion in the environment of oil-gas complex. Methods of research of the inhibition of hydrogen-sulphidous and carbonic acid steel corrosion are considered. It is noted that such corrosion inhibitors should possess the universal effect, that is not only dramatically reduce the corrosion losses of metals, but also slow down the diffusion of the escaping hydrogen into the metal during corrosion, to contribute preservation of mechanical properties by metals, to be effective bactericides.