

УДК 620.197.1

## ПРОТИВОКОРРОЗИОННАЯ ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ В ПРИСУТСТВИИ $H_2S$ И $CO_2$ <sup>1</sup>

© Л.Е. Цыганкова, Е.Г. Кузнецова

Tsygankova L.E., Kuznetsova E.G. Anticorrosive protection of carbonaceous steel in stratal water simulator in presence of  $H_2S$  and  $CO_2$ . The goal of the given work was a research of inhibitory actions of some compounds, including those developed in the Tambov enterprise Research Institute of Chemicals for Polymer Materials, in mediums simulating stratal water, in presence of  $CO_2$  and  $H_2S$  separately and jointly. The subject is supported by the national project «Education» among educational establishments of higher vocational education introducing innovative educational programs in 2007–2008.

### ВВЕДЕНИЕ

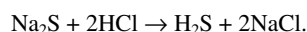
Проблема защиты конструкционных металлических материалов от сероводородно-углекислотной коррозии приобретает все большую актуальность. Среда, встречающиеся при добыче нефти, весьма агрессивны из-за наличия в них большого количества углекислого газа и сероводорода (до 300–600 мг/л) [1, 2]. Это приводит к разрывам газо- и нефтепроводов и многотоннажному разливу нефтепродуктов и токсичных веществ. Одним из основных способов защиты металлического оборудования является применение ингибиторов коррозии. Несмотря на большое количество известных ингибиторов, продолжается поиск новых, особенно обеспеченных отечественной сырьевой базой. Нефте- и газодобывающие компании заинтересованы в разработке ингибиторов, замедляющих сероводородную и углекислотную коррозию стали, а также её наводороживание, эффективных при малых концентрациях, что одновременно снижает стоимость противокоррозионной защиты, экологическое воздействие и повышает конкурентоспособность.

Целью данной работы было исследование ингибирующего действия ряда составов, в том числе разработанных на Тамбовском предприятии НИИХИМПОЛИМЕР, в средах, имитирующих пластовую воду, в присутствии  $CO_2$  и  $H_2S$  отдельно и совместно.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гравиметрические коррозионные испытания и электрохимические измерения проводились при комнатной температуре на стали Ст3 состава, %: 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 среде, используемой Национальной ассоциацией инженеров-коррозиологов США, представляющей собой раствор  $CH_3COOH$  (0,25 мг/л) и NaCl (5 г/л) (среда NACE). Этот раствор насыщался сероводородом и углекислым газом раз-

дельно и совместно. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе, для чего вводили рассчитанные количества  $Na_2S$  и HCl, соответствующие уравнению реакции:



Давление  $CO_2$  равнялось 1 избыточной атмосфере (манометрический контроль).

В качестве ингибиторов использованы разработанные в ИФХ РАН композиции: И-61В (200 мг/л), ИФХАН-72 (1 и 4 г/л), ИФХАН-118Х, а также составы, разработанные в НИИХИМПОЛИМЕР (г. Тамбов), с условным названием ЭМ-5 (иминобис (этил-2) – (2-нонил или додецил) – 1,3 диазациклопентен – 2) и ЭМ-6 (1 – (3,6 – диазооктамин – 8) – (2-нонил или додецил) – 1,3 – диазациклопентен – 2) (100 – 200 мг/л).

Коррозионные испытания образцов проводились в жидкой, газовой фазах, а также на границе раздела фаз в герметично закрытых пластиковых сосудах емкостью 1 литр на образцах стали размером  $2,5 \times 1,5 \times 0,3$  см. Продолжительность эксперимента составляла 24, 240 и 720 часов. Защитный эффект ингибитора рассчитывался по формуле:

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

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

Потенциостатические поляризационные измерения проводились из катодной области в анодную с выдержкой 30 секунд при каждом значении потенциала в трех-электродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами на неподвижном электроде с площадью рабочей поверхности  $0,5 \text{ cm}^2$  (потенциостат П-5827М). В опытах с избыточным давлением  $CO_2$  использовали герметичную пластиковую ячейку, по [3].

Скорость массопереноса водорода через стальную мембрану толщиной 300 мкм оценивалась по [4] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана [5]. Продолжительность эксперимента – 2 часа. Растворы

<sup>1</sup> Тема поддержана в рамках национального проекта «Образование» среди образовательных учреждений высшего профессионального образования, внедряющих инновационные образовательные программы в 2007–2008 гг.

для этих исследований насыщались  $\text{CO}_2$  из аппарата Киппа. Концентрация углекислого газа (1,7 г/л) контролировалась по привесу и соответствовала  $P(\text{CO}_2) = 1$  ат.

Влияние исследуемых ингибиторов на поток диффузии водорода оценивалось посредством коэффициента  $\chi_H = i_{0,H}/i_H$ , где  $i_{0,H}$  и  $i_H$  – токи диффузии в отсутствие и присутствии ингибитора в растворе.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследуемый ингибитор ИФХАН-72 в концентрации 1 г/л, по данным десятисуточных испытаний, в среде с  $\text{H}_2\text{S}$  проявляет высокие защитные свойства лишь в жидкой фазе (87 %) и снижает балл коррозионной стойкости стали (Б) с 6 до 4 по сравнению с неингибированным раствором; в других фазах защитное действие незначительно (табл. 1). Увеличение его концентрации до 4 г/л приводит к росту  $Z$  в газовой фазе до 95 % в атмосфере  $\text{CO}_2$  и 48 % в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$ , при совместном присутствии этих газов наблюдается стимуляция процесса (табл. 2). На границе раздела фаз защитные эффекты соответственно равны 57, 70, 68 %. В жидкой фазе ингибитор наиболее эффективен в при-

сутствии  $\text{CO}_2$  и совместно  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  (78 и 75 % соответственно).

Композиция И-61В (200 мг/л) проявляет высокий защитный эффект в жидкой фазе сред, содержащих сероводород и углекислый газ как отдельно, так и совместно, однако наибольшая величина  $Z$  наблюдается в последнем случае (табл. 3). При увеличении времени экспозиции образцов защитное действие ингибитора повышается, при этом поверхность стальных электродов после удаления легко снимаемого механически черного налета имеет металлический блеск, как и до начала эксперимента. В неингибированных растворах, содержащих одновременно  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , скорость коррозии стали соответствует 6 баллу по десятибалльной шкале коррозионной стойкости. Этот же балл сохраняется и при суточных испытаниях в ингибированном растворе, однако после 240 и 720 часов экспозиции Б становится равным 4 и 3, что соответствует группе стойких металлов, по указанной выше шкале стойкости. Таким образом, эффективность И-61В увеличивается с продолжительностью экспозиции образцов в коррозионной среде.

Таблица 1

Скорость коррозии стали Ст3 (г/(см<sup>2</sup>·ч)) и защитный эффект (Z, %) ингибитора ИФХАН-72 (1 г/л) в среде НАСА в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л).  $\tau = 240$  ч

| Фаза | $K_0 \cdot 10^6$ | $K_{\text{инг}} \cdot 10^6$ | Z, % | Б       |       |
|------|------------------|-----------------------------|------|---------|-------|
|      |                  |                             |      | без инг | с инг |
| Газ  | 19,4             | 17,03                       | 12   | 6       | 6     |
| Г/Ж  | 50,92            | 38,29                       | 25   | 7       | 6     |
| Ж    | 22,03            | 2,89                        | 87   | 6       | 4     |

Таблица 2

Скорость коррозии стали Ст3 (г/(см<sup>2</sup>·ч)) и защитное действие (Z, %) ингибитора ИФХАН-72 (4 г/л) в среде НАСА (в присутствии  $\text{CO}_2$  (P = 1 изб. атм) и  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л) отдельно и совместно.  $\tau = 240$  ч

| Добавка                                                 | Фаза | $K_0 \cdot 10^6$ | $K_{\text{инг}} \cdot 10^6$ | Z, % | Б       |       |
|---------------------------------------------------------|------|------------------|-----------------------------|------|---------|-------|
|                                                         |      |                  |                             |      | без инг | с инг |
| $\text{CO}_2$ (1 атм)                                   | Газ  | 21,63            | 1,13                        | 95   | 6       | 4     |
|                                                         | Г/Ж  | 29,71            | 12,92                       | 57   | 6       | 6     |
|                                                         | Ж    | 16,72            | 3,73                        | 78   | 6       | 4     |
| $\text{H}_2\text{S}$ (400 мг/л)                         | Газ  | 19,4             | 10,13                       | 48   | 6       | 6     |
|                                                         | Г/Ж  | 50,92            | 13,66                       | 70   | 7       | 6     |
|                                                         | Ж    | 22,03            | 9,29                        | 58   | 6       | 6     |
| $\text{CO}_2$ (1 атм) + $\text{H}_2\text{S}$ (400 мг/л) | Газ  | 15,82            | 25,02                       | —    | 6       | 6     |
|                                                         | Г/Ж  | 82,54            | 26,6                        | 68   | 7       | 6     |
|                                                         | Ж    | 20,61            | 5,17                        | 75   | 6       | 5     |

Таблица 3

Скорость коррозии стали Ст3 (г/(см<sup>2</sup>·ч)) и защитное действие (Z, %) ингибитора И-61В (200 мг/л) в среде НАСЕ в присутствии  $\text{CO}_2$  (P = 1 изб. атм) и  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л) отдельно и совместно.  $\tau = 24/240/720$  ч

| Добавка                            | $K_0 \cdot 10^6$ | $K_{\text{инг}} \cdot 10^6$ | Z, %     | Б       |       |
|------------------------------------|------------------|-----------------------------|----------|---------|-------|
|                                    |                  |                             |          | без инг | с инг |
| $\text{CO}_2$ (1 атм)              | 22,43/12,64/7,86 | 18,63/3,21/1,61             | 17/75/80 | 6/6/5   | 6/4/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ (400 мг/л)    | 44,55/17,49/8,16 | 19,66/2,20/2,49             | 56/87/69 | 6/6/5   | 6/4/4 |
| $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ | 45,78/21,79/9,93 | 12,54/1,90/0,45             | 79/91/95 | 6/6/6   | 6/4/3 |

ИФХАН-118Х в концентрации 2 г/л при 10-суточных испытаниях в среде NACE, насыщенной  $\text{CO}_2$  (1 изб. атмосфера), проявил защитный эффект, равный 79 % в газовой фазе и 40 % – в жидкой.

Ингибитор ЭМ-5 проявляет при тридцатисуточных испытаниях и концентрации 200 мг/л высокий защитный эффект в жидкой фазе сред, содержащих сероводород и совместно  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  ( $Z = 89$  и  $90$  % соответственно), в растворах NACE с добавкой углекислого газа величина  $Z$  не так высока (79 %), в средах без добавок  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  защитное действие ингибитора не достигает и 50 %. При увеличении времени экспозиции электродов с 24 до 720 часов происходит снижение скорости коррозии как в фоновых, так и ингибированных растворах и увеличение защитного эффекта ингибитора, причем наибольшая эффективность наблюдается при концентрации ЭМ-5 200 мг/л (табл. 4). Балл коррозионной стойкости, рассчитанный по десятибалльной шкале, в растворах без добавок и в присутствии отдельно сероводорода и углекислого газа снижается с ростом времени выдержки электродов в растворе и достигает 4 и даже 3, что соответствует группе стойких и весьма стойких металлов.

Защитная эффективность ингибитора ЭМ-6 растет с увеличением концентрации сероводорода в среде NACE до 400 мг/л и снижается при последующем ее увеличении до 1000 мг/л (табл. 5). Рост продолжительности ис-

пытаний и концентрации ингибитора (25–200 мг/л) также способствует увеличению защитного эффекта. При суточных испытаниях величина  $Z$  достигает значения 84–95 % только при концентрации ингибитора 100–200 мг/л и  $C_{\text{H}_2\text{S}} = 400$  мг/л. Увеличение времени экспозиции образцов до 10 суток приводит к примерно таким же величинам  $Z$  уже при  $C_{\text{инг}} = 25$ –50 мг/л. При этом балл коррозионной стойкости улучшается, соответствуя положению стали в группе стойких металлов.

В среде NACE, насыщенной углекислым газом, защитный эффект ЭМ-6, как и ЭМ-5, ниже, чем в присутствии сероводорода. Совместное введение  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  приводит, наоборот, к повышению величины  $Z$  как ЭМ-5, так и ЭМ-6.

Анализ поляризационных кривых показывает, что в средах с добавками сероводорода ингибиторы И-61В и ИФХАН-72 замедляют анодный процесс и ускоряют катодный.  $E_{\text{кор}}$  при этом смещается в положительную сторону (рис. 1). В присутствии  $\text{CO}_2$  ИФХАН-72 затормаживает оба электродных процесса, тогда как И-61В – только катодный процесс и практически не влияет на анодный. При совместном присутствии  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$  ИФХАН-72 замедляет только анодный процесс, а И-61В – только катодный при практически полном отсутствии влияния на противоположную парциальную электродную реакцию (рис. 2, 3).

Таблица 4

Скорость коррозии стали Ст3 ( $K_0, \text{г}/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$ ) и защитное действие ( $Z, \%$ ) ингибитора ЭМ-5 в среде NACE в присутствии  $\text{CO}_2$  ( $P = 1$  изб. атм) и  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л) отдельно и совместно.  $\tau = 24/240/720$  ч

| Добавка к раствору NACA                                                                   | $K_0 \cdot 10^{-6} \text{ г}/\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ | $Z, \%$  | Б     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|----------|-------|
| <b>отсутствует</b>                                                                        | <b>20,58/11,07/4,87</b>                                  |          | 6/6/5 |
| ЭМ-5 (100 мг/л)                                                                           | 12,15/6,48/3,25                                          | 41/41/33 | 6/5/4 |
| ЭМ-5 (200 мг/л)                                                                           | 12,12/6,09/3,12                                          | 41/45/36 | 6/5/4 |
| <b><math>\text{H}_2\text{S}</math> (400 мг/л)</b>                                         | <b>44,55/17,49/8,16</b>                                  |          | 6/6/5 |
| $\text{H}_2\text{S}$ (400 мг/л) + ЭМ-5 (100 мг/л)                                         | 17,30/2,65/0,97                                          | 61/85/88 | 6/4/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ (400 мг/л) + ЭМ-5 (200 мг/л)                                         | 5,30/1,47/0,86                                           | 88/92/89 | 5/4/3 |
| <b><math>\text{H}_2\text{S}</math> (400 мг/л) + <math>\text{CO}_2</math> (1 изб. атм)</b> | <b>45,78/21,79/9,93</b>                                  |          | 7/6/6 |
| $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ + ЭМ-5 (100 мг/л)                                      | 5,08/1,82/1,75                                           | 89/92/82 | 4/4/4 |
| $\text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$ + ЭМ-5 (200 мг/л)                                      | 3,45/1,07/1,03                                           | 92/95/90 | 5/4/4 |
| <b><math>\text{CO}_2</math> (1 атм)</b>                                                   | <b>22,43/12,64/7,86</b>                                  |          | 6/6/5 |
| $\text{CO}_2$ + ЭМ-5 (100 мг/л)                                                           | 11,66/5,06/1,66                                          | 48/60/79 | 6/5/4 |
| $\text{CO}_2$ + ЭМ-5 (200 мг/л)                                                           | 10,88/4,40/3,91                                          | 48/65/50 | 6/4/4 |

Таблица 5

Скорость коррозии стали Ст3 ( $\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$ ) и защитное действие ( $Z, \%$ ) ингибитора ЭМ-6 в среде NACE в присутствии  $\text{CO}_2$  ( $P = 1$  изб. атм) и  $\text{H}_2\text{S}$  (400 мг/л) отдельно и совместно.  $\tau = 24/240$  ч

| Добавка к раствору NACA                            | $K \cdot 10^6$     | $Z, \%$ | Б   |
|----------------------------------------------------|--------------------|---------|-----|
| <b>отсутствует</b>                                 | <b>20,58/11,07</b> |         | 6/6 |
| ЭМ-6 200 мг/л                                      | 9,87/4,57          | 52/59   | 6/5 |
| <b><math>\text{H}_2\text{S}</math> (100 мг/л)</b>  | <b>23,12/6,53</b>  |         | 6/5 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 200 мг/л               | 7,1/0,7            | 69/89   | 5/3 |
| <b><math>\text{H}_2\text{S}</math> (400 мг/л)</b>  | <b>44,55/17,49</b> |         | 6/6 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (25) мг/л              | 9,79/1,61          | 78/91   | 6/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (50) мг/л              | 10,20/1,49         | 77/91   | 6/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (100) мг/л             | 7,08/1,44          | 84/92   | 5/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (200) мг/л             | 2,45/1,41          | 95/93   | 4/4 |
| <b><math>\text{H}_2\text{S}</math> (1000 мг/л)</b> | <b>16,39/23,57</b> |         | 6/6 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (25) мг/л              | 6,34/3,36          | 61/86   | 5/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (50) мг/л              | 6,34/3,07          | 61/87   | 5/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (100) мг/л             | 6,33/3,06          | 61/87   | 5/4 |
| $\text{H}_2\text{S}$ + ЭМ-6 (200) мг/л             | 3,8/3,04           | 77/87   | 4/4 |

Таблица 6

Коэффициент торможения диффузии водорода  $\gamma$  через стальную мембрану исследуемыми ингибиторами, по данным 2-часовых испытаний

| Ингибитор, мг/л    | $\gamma$ в среде NACE с добавками: |                           |                            |                                    |
|--------------------|------------------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------------------|
|                    | отсутствуют                        | CO <sub>2</sub> , 1,7 г/л | H <sub>2</sub> S, 400 мг/л | H <sub>2</sub> S + CO <sub>2</sub> |
| ИФХАН-72, 1 г/л    | –                                  | 1,34                      | 1,66                       | 1,0                                |
| ИФХАН-118 X, 2 г/л | –                                  | 11,0                      | –                          | –                                  |
| И-61 В, 200 мг/л   | –                                  | 0,32                      | 1,66                       | 0,80                               |

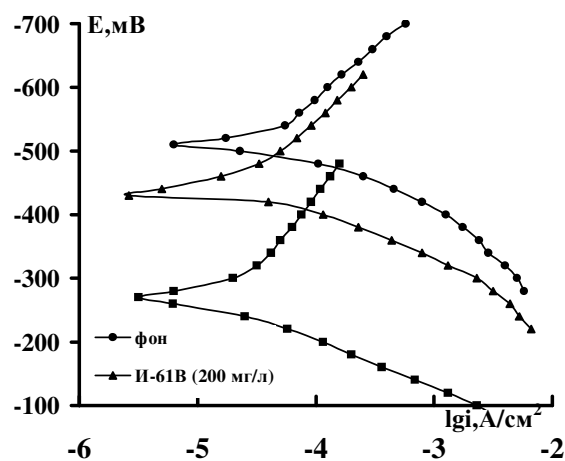


Рис. 1. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE с добавкой сероводорода 400 мг/л (фон)

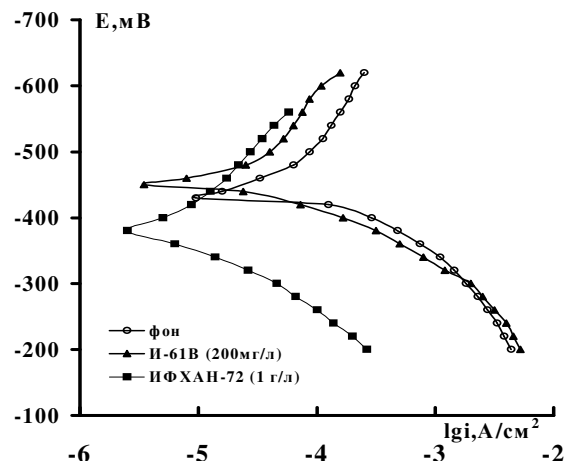


Рис. 3. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE с добавкой углекислого газа (P = 1 изб. атм) (фон)

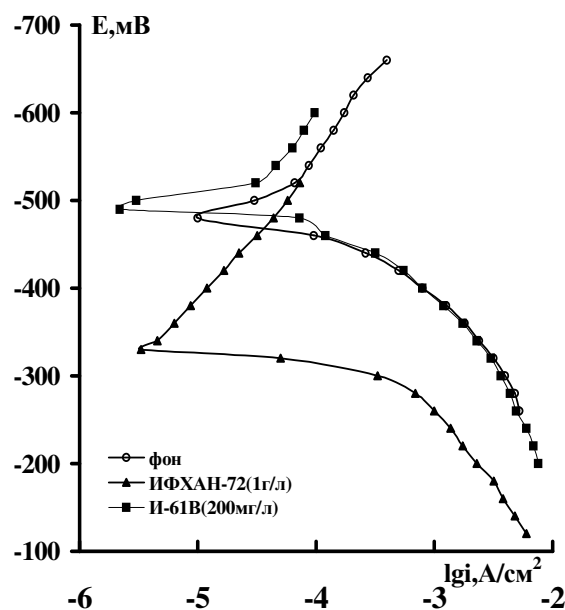


Рис. 2. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE с добавкой сероводорода 400 мг/л и CO<sub>2</sub> (P = 1 изб. атм) (фон)

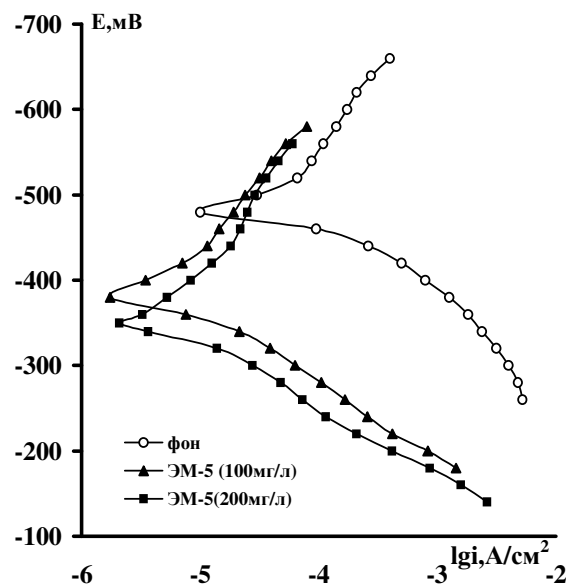


Рис. 4. Поляризационные кривые на стали Ст3 в среде NACE с добавкой углекислого газа (P = 1 атм) и сероводорода 400 мг/л. Зависимость от концентрации ингибитора

Результаты поляризационных измерений показывают, что в растворах NACE без добавок и с добавкой сероводорода (400 мг/л) ингибиторы ЭМ-5 и ЭМ-6 замедляют анодный процесс и ускоряют катодный.  $E_{кор}$  при этом смещается в положительную сторону.

Эти композиции являются ингибиторами катодно-анодного действия в средах, содержащих углекислый газ и совместно  $CO_2$  и  $H_2S$  (рис. 4).

Ингибитор ИФХАН-72 в концентрации 1 г/л, по данным 2-часовых испытаний, замедляет диффузию водорода через стальную мембрану в средах, содержащих  $CO_2$  и  $H_2S$  раздельно. Однако при их совместном присутствии торможения проникновения водорода в сталь не наблюдается. И-61В (200 мг/л) затормаживает твердофазную диффузию водорода лишь в присутствии сероводорода в растворе и, наоборот, стимулирует в углекислотной среде и при совместном наличии обоих газов. Высокую эффективность в замедлении наводороживания проявил ИФХАН-118Х в углекислотной среде (табл. 6).

## ВЫВОДЫ

1. Ингибитор ИФХАН-72 в концентрации 4 г/л проявляет высокий защитный эффект (95 %) в газовой фазе среды NACE, насыщенной  $CO_2$  (1 изб. атм.), и заметно менее эффективен в жидкой фазе (78 %), по данным 10-суточных коррозионных испытаний.

2. Ингибитор И-61 В в концентрации 200 мг/л наиболее эффективен при одновременном присутствии в имитате пластовой воды  $CO_2$  и  $H_2S$ , причем его эффек-

тивность увеличивается с ростом времени экспозиции образцов в растворе.

3. Защитный эффект ЭМ-5 и ЭМ-6 достаточно высок при концентрации 200 мг/л и увеличивается с ростом продолжительности коррозионных испытаний, при этом коррозионные потери углеродистой стали соответствуют группе стойких металлов по 10-балльной шкале коррозионной стойкости.

4. Ингибиторы ИФХАН-72 и И-61В незначительно замедляют диффузию водорода в стальную мембрану в сероводородсодержащей среде, по данным 2-часовых испытаний. ИФХАН-118Х снижает наводороживание стали в углекислотной среде в 11 раз.

5. Исследуемые ингибиторы замедляют анодный процесс и ускоряют катодный в средах, насыщенных сероводородом. При совместном присутствии  $CO_2$  и  $H_2S$  ЭМ-5 и ЭМ-6 затормаживают обе парциальные электродные реакции, ИФХАН-72 – замедляет лишь анодную, И-61В – лишь катодную реакции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Маркин А.И. // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 5. С. 497-503.
2. Розенфельд И.Л., Персианцева В.П. // Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985. С. 278.
3. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А. // Защита металлов. 1999. Т. 35. № 6. С. 586.
4. Подобаев Н.И., Козлов А.И. // Защита металлов. 1988. Т. 14. № 2. С. 336-340.
5. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
6. Devanathan M.A., Stachurski L. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 90. P. A270.

Поступила в редакцию 9 июля 2007 г.