

УДК 620.193

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ И НАВОДОРОЖИВАНИЯ СТАЛИ Ст3 В СОЛЯНОКИСЛЫХ СРЕДАХ И ИМИТАТАХ ПЛАСТОВЫХ ВОД, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД И УГЛЕКИСЛЫЙ ГАЗ

© А.В. Можаров, Л.Е. Цыганкова, С.С. Иванищенков, Е.С. Косьяненко

Mozharov A.V., Tsygankova L.E., Ivanishchenkov S.S., Kosyanenko E.S. The inhibition of St3 steel corrosion and hydrogenation in the hydrogen chloride media and model stratum water containing hydrogen sulphide and carbon dioxide. The influence of the inhibitors of the MPB row against carbonic acid and hydrogen sulphide corrosion of St3 was studied. The effect of inhibitor concentration, medium composition and experiment duration is discussed. The behaviour of the steel under cathode and anode polarisation in the above media was investigated. The studied inhibitors decrease hydrogen permeation into the steel under the corrosion potential.

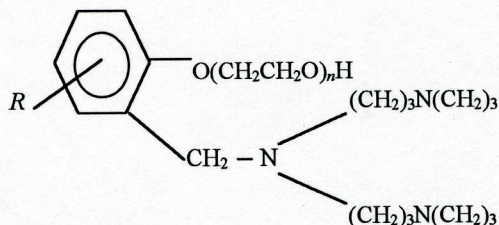
ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Коррозионные разрушения оборудования скважин и нефтепроводов осложняют добычу и транспортировку нефти и газа. Сопутствующие воды, как правило, насыщены сероводородом и углекислым газом [1].

Совместное присутствие H_2S и CO_2 резко ускоряет коррозию. При достаточно высоких концентрациях сероводорода (200–500 мг/л) в водной фазе скорость коррозии малоуглеродистых сталей может достигать 1,2–1,3 мм в год.

Сероводород обладает не только высокой коррозионной активностью, но и является стимулятором наводороживания стали, что может привести к возникновению в оборудовании коррозионных трещин.

В данной работе изучено ингибирующее действие окситилированных продуктов конденсации изононилфенола с тетраметилпропилен триамином (Фенольные Основания Манниха – ФОМ) по отношению к стали Ст3 в слабощелочных и нейтральных средах, насыщенных сероводородом и углекислым газом:



$R = C_9H_{19}$

Было исследовано два вещества этого ряда: ФОМ 9 ($n = 0$) и ФОМ 9-20 ($n = 20$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионные испытания проводились по стандартной методике в разбавленных растворах HCl (0,005–0,1 м) и модельных пластовых водах состава:

M1: 17,0 г/л NaCl; 0,20 г/л $CaCl_2$; 0,20 г/л $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,80 г/л $NaHCO_3$ (Самотлорское нефтяное месторождение) и

M2: 163 г/л NaCl; 17,1 г/л $CaCl_2$; 16,25 г/л $MgCl_2 \cdot 6H_2O$; 0,14 г/л $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, которые насыщались сероводородом и углекислым газом по методике, описанной в [2, 3]. Во всех случаях использовались герметичные сосуды, исключающие унос газов. Испытания продолжительностью 6–720 ч проводились при комнатной температуре.

Концентрация ингибиторов варьировалась в интервале 10–200 мг/л. Их защитное действие Z рассчитывалось по стандартной формуле [2].

Электрохимические измерения проведены в потенциостатическом режиме [2, 3]. Скорость массопереноса водорода оценивалась по методике [4] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана [5], описанной в [2].

Изменение диффузионного потока водорода через мембрану в зависимости от состава раствора и продолжительности эксперимента характеризовали коэффициентом $\gamma_n = i_n^0/i_n$, где i_n^0 и i_n – токи диффузии в фоновом растворе и в растворе с соответствующими добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одновременное введение добавок углекислого газа и сероводорода в растворы HCl и имитаты пластовых вод увеличивает скорость коррозии (K) стали (табл. 1).

Очевидно, это связано с тем, что сероводород ускоряет парциальные электродные реакции, согласно [1, 6], а также способствует образованию на поверхности сульфидных осадков – довольно эффективных катодов [7]. В пластовых водах наблюдаемый эффект обусловлен также подкислением среды диоксидом углерода. Как и в отсутствие добавок сероводорода и углекислого газа, сохраняется тенденция увеличения K с уменьшением pH среды.

Таблица 1

Скорость коррозии стали в исследуемых растворах
(K , г/м²·ч), $t = 20$ °С, $\tau = 24$ ч

Среда	0,005 м НСl	0,01 м НСl	0,1 м НСl	M1	M2
Без добавок	0,388	0,716	1,461	0,088	0,065
H ₂ S (100 мг/л) CO ₂ (1 атм.)	0,426	0,898	7,138	0,298	0,387
H ₂ S (100 мг/л) CO ₂ (1,7 г/л)	0,469	1,059	7,752	0,409	0,431

Таблица 2

Защитное действие ингибиторов (Z , %) в фоновых
растворах и в присутствии сероводорода (100 мг/л)
и углекислого газа. Числитель – ФОМ 9,
знаменатель – ФОМ 9-20, $t = 20$ °С, $\tau = 24$ ч

Среда	Концентрация ингибитора, мг/л				
	10	25	50	100	200
0,005 м НСl	<u>36</u> 53	<u>38</u> 62	<u>56</u> 65	<u>61</u> 67	<u>52</u> 66
0,005 м НСl + + CO ₂ (1,7 г/л)	<u>63</u> 59	<u>70</u> 68	<u>74</u> 75	<u>78</u> 83	<u>81</u> 80
0,005 м НСl + + CO ₂ (1 атм.)	<u>61</u> 71	<u>64</u> 72	<u>70</u> 78	<u>78</u> 80	<u>73</u> 83
0,01 м НСl	<u>82</u> 77	<u>83</u> 82	<u>84</u> 81	<u>84</u> 84	<u>78</u> 82
0,01 м НСl + + CO ₂ (1,7 г/л)	<u>77</u> 80	<u>80</u> 86	<u>83</u> 91	<u>90</u> 95	<u>93</u> 93
0,01 м НСl + + CO ₂ (1 атм.)	<u>76</u> 81	<u>81</u> 84	<u>87</u> 90	<u>92</u> 95	<u>90</u> 92
0,1 м НСl	<u>83</u> 83	<u>86</u> 85	<u>89</u> 90	<u>87</u> 88	<u>86</u> 85
0,1 м НСl + + CO ₂ (1,7 г/л)	<u>84</u> 89	<u>92</u> 95	<u>94</u> 98	<u>98</u> 98	<u>97</u> 98
0,1 м НСl + + CO ₂ (1 атм.)	<u>96</u> 94	<u>97</u> 98	<u>98</u> 99	<u>98</u> 99	<u>97</u> 99
M1	<u>3</u> 5	<u>13</u> 8	<u>14</u> 9	<u>22</u> 14	<u>20</u> 6
M1 + CO ₂ (1,7 г/л)	<u>54</u> 50	<u>61</u> 58	<u>67</u> 64	<u>69</u> 72	<u>76</u> 75
M1 + CO ₂ (1 атм.)	<u>52</u> 48	<u>64</u> 63	<u>66</u> 63	<u>70</u> 68	<u>76</u> 74
M2	<u>14</u> 40	<u>22</u> 46	<u>23</u> 51	<u>34</u> 61	<u>42</u> 78
M2 + CO ₂ (1,7 г/л)	<u>62</u> 66	<u>65</u> 71	<u>69</u> 77	<u>75</u> 82	<u>79</u> 82
M2 + CO ₂ (1 ат)	<u>64</u> 76	<u>72</u> 79	<u>77</u> 87	<u>79</u> 85	<u>79</u> 86

Защитное действие исследуемых замедлителей коррозии заметно выше по сравнению с фоновыми растворами, не содержащими добавок (табл. 2). Здесь можно говорить о явлении синергизма, как и в случае сероводородной коррозии, достаточно давно описанном в литературе [8]. Данный эффект, возможно, связан с образованием на поверхности стали нерастворимых соединений органических веществ с сероводородом и

ионами Fe²⁺, или с облегчением адсорбции ингибиторов катионного типа в присутствии H₂S [10].

Из таблицы 2 следует, что защитное действие ингибиторов увеличивается с уменьшением pH среды. Очевидно, здесь играет роль способность ингибиторов протонироваться в кислой среде и в таком виде лучше адсорбироваться на поверхности защищаемой стали. Об этом говорит и тот факт, что Z замедлителей выше в M2, чем в M1, так как солевой состав M2, вследствие гидролиза солей, обеспечивает более низкий pH среды.

В модельных водах с добавками H₂S и CO₂ Z систематически возрастает с увеличением концентрации ингибитора. В 0,005–0,01 м газированных растворах соляной кислоты Z достигает максимального значения при $C_{\text{инг}} = 100$ мг/л и при дальнейшем увеличении его концентрации либо не изменяется, либо слегка уменьшается. При 0,1 м концентрации НСl такая картина наблюдается уже при 50 мг/л ингибитора.

Из двух исследуемых ингибиторов несколько большую эффективность проявляет ФОМ 9-20 (исключение составляют среды на основе M1), что можно объяснить наличием в его молекуле 20 оксиэтильных групп, имеющих в своем составе атомы кислорода. Это стимулирует адсорбцию ингибитора, а также способствует эффекту блокировки вследствие увеличения размеров молекул.

Рост концентрации сероводорода в исследуемых средах усиливает общую коррозию стали и повышает защитное действие ингибиторов, особенно в имитатах пластовых вод (табл. 3).

Влияние продолжительности испытаний τ на Z ингибиторов показано в таблице 4 для 0,01 м растворов НСl и модельной воды M1, содержащих H₂S и CO₂. Z для обоих ингибиторов в первом случае незначительно уменьшается с ростом τ от 6 до 720 часов, во втором – проходит через максимум.

Таблица 3

Зависимость скорости коррозии (K , г/м²·ч)
(числитель) и защитного действия (Z , %)
(знаменатель) ингибиторов (100 мг/л)
от концентрации сероводорода.
 $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм., $t = 20$ °С, $\tau = 24$ часа

Добавка ингибитора	Концентрация сероводорода, мг/л			
	50	100	200	400
0,01 м раствор НСl				
отсутствует	<u>0,659</u> ---	<u>0,898</u> ---	<u>0,982</u> ---	<u>0,906</u> ---
ФОМ 9	<u>0,066</u> 90	<u>0,072</u> 92	<u>0,078</u> 92	<u>0,099</u> 95
ФОМ 9-20	<u>0,039</u> 95	<u>0,045</u> 95	<u>0,029</u> 97	<u>0,063</u> 93
M1				
отсутствует	<u>0,197</u> ---	<u>0,298</u> ---	<u>0,417</u> ---	<u>0,533</u> ---
ФОМ 9	<u>0,067</u> 66	<u>0,089</u> 70	<u>0,071</u> 83	<u>0,074</u> 86
ФОМ 9-20	<u>0,071</u> 64	<u>0,095</u> 68	<u>0,087</u> 79	<u>0,080</u> 85

Таблица 4

Зависимость защитного действия ингибиторов (Z, %) от времени экспозиции образцов стали в растворах, содержащих 400 мг/л H_2S ,
 $P_{CO_2} = 1$ атм. и $C_{инг} = 100$ мг/л, $t = 20$ °C

Добавка ингибитора	Время, ч			
	6	24	240	720
0,01 м раствор HCl				
ФОМ 9	90	89	86	86
ФОМ 9-20	95	93	91	86
M1				
ФОМ 9	74	86	88	82
ФОМ 9-20	72	85	83	79

При введении в фоновые растворы одновременно сероводорода и углекислого газа происходит смещение потенциала коррозии ($E_{кор}$) в катодную область и увеличение тока коррозии. Это характерно как для солянокислых сред, так и для имитаторов пластовых вод.

Рост кислотности среды при одном и том же содержании CO_2 и H_2S смещает потенциал коррозии в положительную сторону и увеличивает $i_{кор}$ (рис. 1). В 0,005 м растворе соляной кислоты наблюдается переход к предельному току как на катодной, так и на анодной поляризационных кривых. Сопоставление скоростей коррозии, полученных из поляризационных кривых и из гравиметрических испытаний, свидетельствует об электрохимическом механизме коррозии в данных условиях.

Введение ингибитора ФОМ 9-20 в 0,005 м раствор HCl, насыщенный H_2S (100 мг/л) и CO_2 ($P = 1$ атм.), приводит к смещению $E_{кор}$ в анодную область на 120 мВ. Рост концентрации ингибитора практически не влияет на характер катодного процесса вблизи $E_{кор}$ и вызывает его торможение в области высоких отрицательных потенциалов, а также замедление анодной реакции. Одинаковые наклоны линейных участков поляризационных кривых в первом приближении свидетельствуют о неизменности механизма процессов и позволяют определить порядки анодной ($n_{ан}$) и катодной ($n_{кат}$) реакций по ингибитору ($n_{ан} = -0,53$, $n_{кат} = -0,32$) (рис. 2). Аналогичные результаты получены и для ФОМ 9.

В модельной пластовой воде M1 введение в фоновые растворы ингибиторов (100 мг/л) смещает $E_{кор}$ в положительную область, затормаживая анодный процесс, при некотором облегчении катодного вблизи потенциала коррозии. Однако в области отрицательных потенциалов наблюдается уже торможение и катодного процесса (рис. 3). ФОМ 9-20 более эффективно влияет, чем ФОМ 9, что согласуется с данными коррозионных испытаний (таблица 2).

Результаты исследования тока диффузии водорода через стальную мембрану показали, что одновременное введение углекислого газа и сероводорода оказывает стимулирующее действие: i_H , A/m^2 увеличивается с 0,186 до 0,324 в 0,01 м растворе HCl и с 0,058 до 0,166 в M1. По литературным данным [1, 11, 12], большинство стимуляторов общей коррозии (CO_2 , H_2S) одновременно являются стимуляторами наводороживания

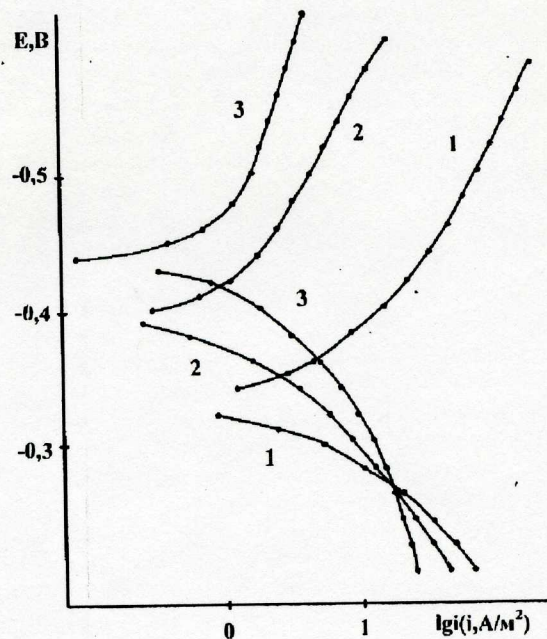


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в солянокислых растворах, содержащих 1,7 г/л CO_2 и 100 мг/л H_2S , C_{HCl} : 1 – 0,1; 2 – 0,01; 3 – 0,005

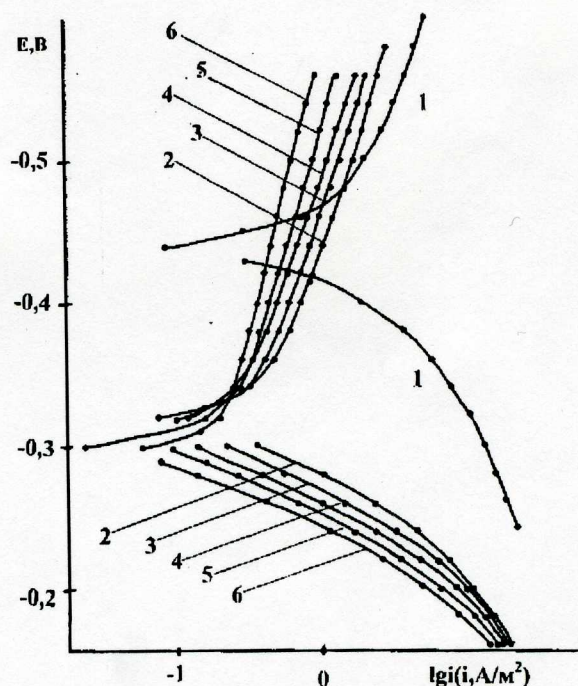


Рис. 2. Влияние концентрации ингибитора ФОМ 9-20 на поляризационные характеристики стали Ст3 в 0,005 м растворе HCl, содержащем 100 мг/л H_2S при $P_{CO_2} = 1$ атм. Концентрация ФОМ 9-20, мг/л: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 100, 6 – 200

из-за замедления этими веществами стадии удаления адсорбированного водорода, что увеличивает его поверхностную концентрацию и, как следствие, диффузию водорода вглубь металла.

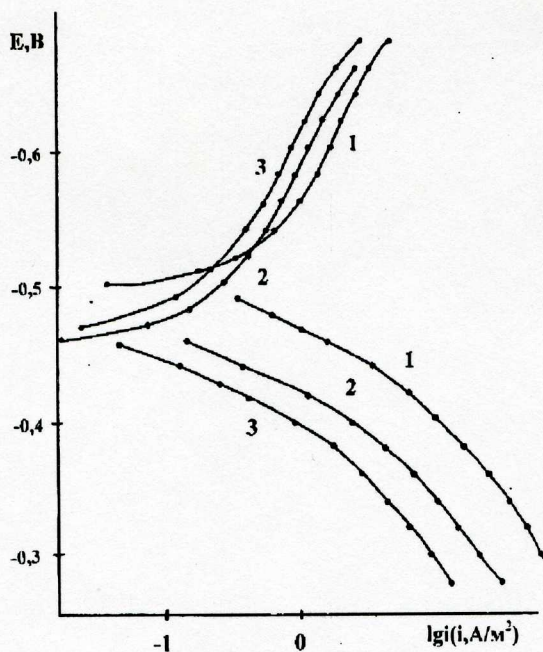


Рис. 3. Влияние добавок ингибиторов на ход поляризационных кривых стали Ст3 в модельной пластовой воде М1, содержащей 100 мг/л сероводорода и 1,7 г/л CO₂. 1 – без ингибитора, 2 – 100 мг/л ФОМ 9, 3 – 100 мг/л ФОМ 9-20

Таблица 5

Скорость диффузии водорода (i_n , А/м²) через стальную мембрану (числитель) и коэффициент торможения его проникновения γ_n (знаменатель) в зависимости от концентрации ингибитора в 0,01 м растворе соляной кислоты, содержащем H₂S (100 мг/л) и CO₂ (1,7 г/л).
 $t = 20-22 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\tau = 2 \text{ ч}$)

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л			
	25	50	100	200
ФОМ 9	<u>0,200</u>	<u>0,094</u>	<u>0,095</u>	<u>0,105</u>
	1,62	3,44	3,37	3,08
ФОМ 9-20	<u>0,287</u>	<u>0,131</u>	<u>0,124</u>	<u>0,152</u>
	1,13	2,47	2,61	2,13

Таблица 6

Влияние продолжительности испытаний на коэффициенты диффузии водорода (γ_n) в 0,01 м растворах HCl исследуемыми ингибиторами с концентрацией 100 мг/л при 20 °С в присутствии H₂S (100 мг/л) и CO₂ (1,7 г/л)

Ингибитор	Время, ч		
	2	4	8
ФОМ 9	3,37	3,90	2,57
ФОМ 9-20	2,61	2,88	2,53

Поэтому к веществам, которые предполагается использовать в качестве ингибиторов, предъявляются комплексные требования: они должны не только замедлять общую углекислотно-сероводородную коррозию, но и снижать проникновение водорода вглубь защищаемых изделий. В связи со сказанным, были проведены исследования влияния рассматриваемых ингибиторов ряда ФОМ на ток диффузии водорода через стальную мембрану (табл. 5, 6).

Из приведенных данных следует, что исследуемые ингибиторы достаточно эффективно замедляют диффузию водорода в сталь. Их оптимальная концентрация (50–100 мг/л) – та же, что и при торможении общей коррозии (табл. 2). Меньшая эффективность ФОМ 9-20, очевидно, объясняется увеличенными размерами его молекул. В связи с этим при адсорбции на поверхности металла он блокирует большее число активных центров, являющихся центрами рекомбинации адсорбированных атомов водорода.

Увеличение продолжительности испытаний до 8 часов слабо влияет на коэффициент замедления диффузии водорода в металл.

ВЫВОДЫ

1. Исследуемые вещества ряда ФОМ проявляют высокое защитное действие по отношению к стали Ст3 в сероводородно-углекислотных средах, которое увеличивается с уменьшением pH среды и ростом их концентрации.

2. Ингибирование коррозии стали, протекающей по электрохимическому механизму, осуществляется за счет замедления стадии анодного растворения.

3. Изучаемые замедлители общей коррозии стали являются достаточно эффективными ингибиторами ее наводороживания в средах, содержащих углекислый газ и сероводород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розefeld И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
2. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванищев С.С., Косьяненко Е.С. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 2. С. 286-290.
3. Можаров А.В., Цыганкова Л.Е., Иванов Е.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 6. С. 157-162.
4. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
5. Devanathan M.A., Stachurski L. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 90. P. A270.
6. Иофа З.А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 5. С. 491.
7. Иванов Е.С., Редько В.П., Свердлов К.В., Фролов В.И., Лазарев В.А., Чирков Ю.А. // Защита металлов. 1992. Т. 28. № 1. С. 107-112.
8. Антропов Л.И., Погребова И.С. // Итоги науки и техники. Коррозия и защита металлов. М.: ВИНТИ, 1973. Т. 2. С. 27.
9. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 4. С. 46-112.
10. Rauscher A., Hacl L., Horvath and all. // Ann. Univ. Ferrara. 1974. Ser. 5. Suppl. 5. P. 851.
11. Ваганов Р.К., Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И. // Защита металлов. 2002. Т. 38. № 1. С. 32-37.
12. Вигдорович В.И. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 541-545.

Поступила в редакцию 10 февраля 2003 г.