

УДК 620.193

АМИК-2 КАК ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ СТАЛИ Ст3 В УГЛЕКИСЛОТНЫХ И СЕРОВОДОРОДНЫХ СРЕДАХ

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

Tsygankova L.E., Mozharov A.V., Ivanishchenkov S.S., Kosyanenko E.S. AMIK-2 as the Inhibitor of St3 Steel Corrosion in the Carbonic Acid and Hydrogen Sulphide Media. The peculiarities of the influence of the medium composition and pH on the anticorrosion protection of steel by the products of amineamide polymerization have been studied. The electrochemical behavior of St3 steel in these conditions are considered. The inhibitor influence on the hydrogen diffusion into the steel membrane has been shown.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

В нефтяной и газовой промышленности ингибиторы коррозии находят широкое распространение. Это объясняется исключительно агрессивными средами, которые там встречаются, и большими техническим и экономическим эффектами, получающимися от их применения.

Агрессивные свойства сред обусловлены наличием в них большого количества минерализованной воды, а также сероводорода и диоксида углерода [1].

Особенно страдает от коррозии оборудование старых месторождений, в которых с целью увеличения добычи нефти в пласт закачивают высокоминерализованную воду и применяют кислотную обработку скважин, чаще всего используя при этом соляную кислоту [2].

Надежность работы оборудования нефтегазовых сероводородсодержащих месторождений в значительной мере определяется эффективностью ингибиторной защиты. Совместное присутствие H_2S и CO_2 резко ускоряет коррозию. При высоких концентрациях H_2S (250–500 мг/л) скорость коррозии малоуглеродистых сталей может достигать 1,2–1,3 мм/год. Диоксид углерода подкисляет электролит и увеличивает скорость образования сульфидных осадков – довольно эффективных катодов [3].

В настоящее время проблема защиты металлоконструкций усугубляется в результате их старения, физического износа. Торможение коррозионного процесса за счет ингибиторной защиты часто не реализуется в связи с существующим острым дефицитом ингибиторов коррозии металлов [4, 5].

Потребность в ингибиторах можно удовлетворить разработкой и исследованием новых составов, способных снизить не только прямые коррозионные потери, но и уменьшающих наводороживание металлов.

В связи с вышесказанным, проведено исследование замедления общей коррозии и процесса наводороживания стали ингибитором АМИК-2, представляющим собой смесь:

- активная форма (20 %);
- неонол (5 %);
- керосин (7 %);
- толуол (68 %).

Активная форма – это смесь полиаминоамидов с полиаминоимидозолинами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

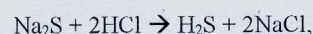
Коррозионные испытания, электрохимические измерения и изучение наводороживания стали Ст3 проводились в солянокислых средах (рН = 2; 4; 6) с добавками NaCl (0,25 и 25 г/л) и в присутствии CO_2 (0,5–2 атм.), H_2S (5–1000 мг/л), как отдельно, так и совместно. Некоторые эксперименты проведены в условиях обескислороживания растворов. Концентрация ингибитора варьировалась в пределах 100–400 мг/л.

Коррозионные испытания продолжительностью 24 часа проводились в пластмассовых сосудах объемом 1 литр с герметичными крышками. В опытах с избыточным давлением CO_2 крышки были оборудованы ниппельными клапанами и пластмассовыми держателями для крепления электродов. После экспозиции электроды протравливались 28 %-ным раствором HCl, содержащим 1 г/л уротропина и 1 г/л KI, после чего промывались водой, высушивались фильтровальной бумагой и обрабатывались мягким ластиком. Скорость коррозии оценивали по потерям массы образцов из данных трех, а нередко пяти–шести параллельных опытов. Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывался по формуле:

$$Z = \frac{K_0 - K_{\text{инг}}}{K_0},$$

где K_0 и $K_{\text{инг}}$ – скорость коррозии в неингибированном и ингибированном растворах соответственно.

Необходимые значения рН задавали путем добавления в раствор рассчитанного количества концентрированной соляной кислоты. H_2S получали непосредственно в рабочем растворе по реакции:



для чего вводили избыток HCl и требуемое количество Na_2S . CO_2 закачивали из баллона высокого давления при манометрическом контроле. Для обескислорожи-

вания системы в сосуды 7 раз закачивали CO_2 до 2 изб. атмосфер и сбрасывали его через клапан.

Электрохимические измерения проведены на неподвижном электроде с площадью рабочей поверхности $0,5 \text{ см}^2$ в потенциостатическом режиме в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Выдержка электрода при каждом потенциале составляла 30 с. Электрод сравнения – хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платина.

Скорость массопереноса водорода через сталь была оценена по методике Батракова [6] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана (пирекс), разделенной вертикальной стальной мембраной. Поляризационная часть ячейки заполнялась рабочим раствором, диффузионная – фиксированным объемом 0,01 м раствора KMnO_4 . Продолжительность опытов – 2 часа. Исследовалась зависимость потока водорода через стальную мембрану от концентрации ингибитора и pH среды. Для характеристики изменения диффузионного потока водорода через мембрану введен коэффициент диффузионной способности $\gamma_n = i_o/i$, где i_o и i – токи диффузии в фоновом растворе и в растворе с соответствующими добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В холостых опытах (без ингибитора) скорость коррозии увеличивается с уменьшением pH, причем в пределах ошибки эксперимента не зависит от концентрации NaCl .

Ингибитор АМИК-2, в отсутствие добавок CO_2 и H_2S , проявляет наибольшее защитное действие (Z) в растворах с $\text{pH} = 2$, которое резко уменьшается с увеличением pH, причем величина Z слабо зависит от концентрации ингибитора (таблица 1).

Из таблицы 1 также видно, что при $\text{pH} = 2$ с изменением концентрации NaCl защитный эффект мало изменяется, а при $\text{pH} 4$ и 6 Z незначительно снижается с увеличением концентрации соли, что, по-видимому, связано с адсорбцией ионов Cl^- . При низких pH (а следовательно, при больших концентрациях ионов Cl^- , введенных с кислотой) адсорбция этих ионов достигает своих максимальных значений, и последующее их введение с солью слабо влияет на величину адсорбции, но при снижении концентрации HCl появление дополнительного количества Cl^- -ионов с солью оказывает уже более значительное влияние, что требует специальных исследований.

Введение в рабочие среды H_2S увеличивает скорость коррозии стали, в согласии с литературными данными (таблица 2).

Присутствие H_2S в растворе также сохраняет тенденцию роста скорости коррозии с уменьшением pH среды, причем это характерно как для разбавленных солевых растворов (0,25 г/л), так и для концентрированных (25 г/л). Защитное действие ингибитора АМИК-2 увеличивается по сравнению с такими же средами, не содержащими H_2S , достигая значений 95–97 % при $\text{pH} = 2$ и концентрации сероводорода 500 мг/л. В то же время при более высоких pH, хотя и

наблюдается некоторый рост Z , но он составляет всего лишь 70–80 % при концентрации H_2S 1000 мг/л. Следует отметить, что при $\text{pH} 4$ и 6 в присутствии H_2S имеет место рост защитного эффекта с увеличением концентрации ингибитора от 100 до 400 мг/л (таблица 3).

Введение CO_2 до избыточного давления (0,5–2 атм.) при $\text{pH} = 4$ и 6 вызывает увеличение скорости коррозии контрольных образцов так же, как и в присутствии сероводорода, хотя и менее значительное (таблица 4).

Таблица 1

Зависимость защитного эффекта (Z , %) от pH среды, концентрации соли и концентрации ингибитора (в отсутствие добавок CO_2 и H_2S)

C_{NaCl} , г/л	$C_{\text{инг}}$, мг/л	Z (pH=2)	Z (pH=4)	Z (pH=6)
0,25	100	72	43	24
0,25	200	74	63	35
0,25	400	76	63	39
25	100	69	41	23
25	200	69	43	19
25	400	75	45	27

Таблица 2

Зависимость скорости коррозии стали (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) от концентрации сероводорода, $C(\text{NaCl}) = 0,25$ г/л

pH	без H_2S	5 мг/л H_2S	50 мг/л H_2S	500 мг/л H_2S	1000 мг/л H_2S
2	0,762	0,793	0,832	0,922	1,322
4	0,124	0,128	0,174	0,256	0,581
6	0,089	0,121	0,157	0,246	0,431

Таблица 3

Зависимость защитного эффекта (Z , %) от pH среды и концентрации ингибитора (числитель 50 мг/л H_2S , знаменатель – 1000 мг/л H_2S), $C_{\text{NaCl}} = 0,25$ г/л

pH	Концентрация ингибитора, мг/л			
	50	100	200	400
2	84	87	90	91
	83	92	94	94
4	40	53	87	84
	65	72	70	85
6	35	72	76	84
	50	57	62	74

Таблица 4

Зависимость скорости коррозии стали (K , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$) от давления CO_2 , $C_{\text{NaCl}} = 25$ г/л

pH	без CO_2	0,5 изб. атм.	1 изб. атм.	2 изб. атм.
6	0,122	0,193	0,258	0,280
4	0,134	0,190	0,243	0,261
2	0,710	0,392	0,372	0,408

При pH = 2 присутствие CO₂ снижает скорость коррозии по сравнению с не содержащими углекислый газ средами, то есть углекислый газ в этих условиях оказывает некоторое ингибирующее действие. Сохраняется также тенденция роста скорости коррозии при переходе от pH 4 и 6 к pH = 2. Увеличение давления CO₂ вызывает увеличение скорости коррозии, но защитный эффект остается несколько ниже, чем в присутствии H₂S, достигая максимального значения 60–70 % при pH = 2, в то время, как при pH 4 и 6 он еще меньше (до 50 %). Следует отметить, что защитный эффект ниже для концентрированных солевых систем (25 г/л), чем для разбавленных (0,25 г/л) примерно на 10–15 %, особенно при давлении CO₂ 1–2 изб. атм.

Совместное присутствие CO₂ и H₂S снижает защитное действие ингибитора по сравнению с аналогичными средами, содержащими только H₂S, что особенно заметно при концентрации H₂S 500 и 1000 мг/л (таблица 5).

Таблица 5

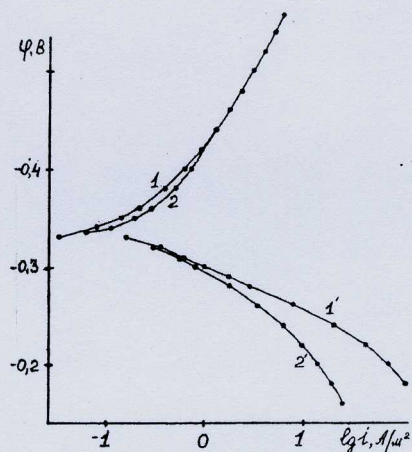
Зависимость защитного эффекта (Z, %) от концентрации ингибитора.
 C_{H₂S} = 500 мг/л, C_{NaCl} = 25 г/л, числитель – без CO₂, знаменатель – 1 изб. атм. CO₂

pH	Концентрация ингибитора, мг/л			
	50	100	200	400
6	61	87	84	76
	56	64	68	73
4	81	83	78	87
	56	76	67	78
2	85	95	96	96
	85	95	93	96

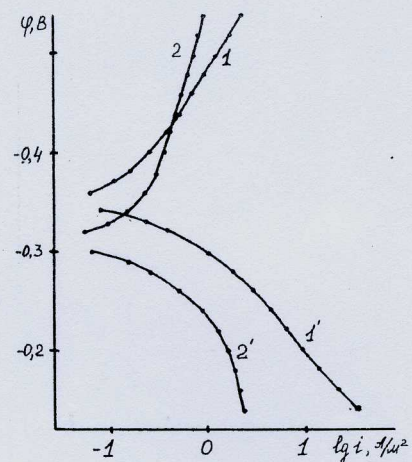
Таблица 6

Зависимость скорости коррозии стали (K, г/м²·ч) – числитель и защитного эффекта (Z, %) – знаменатель от pH среды в обескислороженных системах, C_{NaCl} = 0,25 г/л

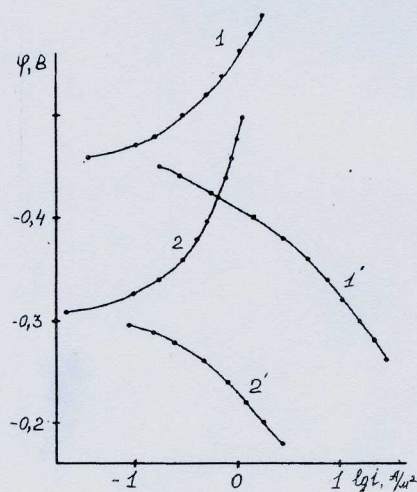
pH	1 изб. атм. CO ₂	
	Контроль	100 мг/л АМИК-2
6	0,087	0,032
	–	63
4	0,095	0,049
	–	48
2	0,0151	0,084
	–	44
1 изб. атм. CO ₂ + 500 мг/л H ₂ S		
6	0,206	0,106
	–	60
4	0,281	0,073
	–	74
2	0,525	0,067
	–	87



а)



б)



в)

Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3. а – pH = 2, б – pH = 4, в – pH = 6. 1 – 25 г/л NaCl, 2 – 0,25 г/л NaCl

Таблица 7

Скорости коррозии стали Ст3, определенные по данным гравиметрических ($i_{гр}$ – числитель) и поляризационных ($i_{эл}$ – знаменатель) измерений в исследуемых средах

pH	Контроль	200 мг/л	C_{NaCl} (г/л)
2	0,683	0,209	25
	0,240	0,135	
4	0,129	0,074	
	0,148	0,039	
6	0,117	0,094	
	0,144	0,098	

Таблица 8

Скорость диффузии водорода (i_H , А/м²) через стальную мембрану (числитель) и коэффициент диффузионной способности γ_H (знаменатель) в зависимости от концентрации ингибитора и добавок CO₂ и H₂S при pH = 2, C(NaCl) = 25 г/л, t = 20–22 °С ($\tau = 2$ ч)

	Фон	Фон + + 1,7 г/л CO ₂	Фон + + 100 мг/л H ₂ S	Фон + + 1,7 г/л CO ₂ × × 100 мг/л H ₂ S
Контроль	0,157	0,177	0,251	0,311
	–	0,89	0,63	0,50
$C_{инг} =$ 100 мг/л	0,120	0,054	0,150	0,205
	1,31	3,37	1,67	1,52
$C_{инг} =$ 200 мг/л	0,269	0,129	0,103	0,161
	0,58	1,37	2,44	1,93

Обескислороживание системы приводит к закономерному снижению скорости коррозии как контрольных образцов, так и в присутствии ингибитора. Защитный эффект при этом меняется неоднозначно: в случае избыточного давления CO₂ 1 атм. при pH = 6 и 4 он возрастает, а при pH = 2 заметно некоторое его снижение по сравнению с теми же средами, содержащими растворенный кислород. В присутствии CO₂ (1 изб. атм.) и H₂S (500 мг/л) имеет место незначительное уменьшение Z в пределах ошибки эксперимента (таблица 6).

Из поляризационных кривых на Ст3 в исследуемых средах в отсутствие добавок CO₂ и H₂S следует, что увеличение концентрации соли от 0,25 до 25 г/л вызывает смещение потенциала коррозии в отрицательную сторону, причем этот эффект увеличивается с ростом pH от 2 до 6 (рис 1а, б, в). Рост концентрации Cl⁻ в растворе облегчает анодную ионизацию стали и тем сильнее, чем выше pH.

Сопоставление скоростей коррозии стали, определенных по данным гравиметрических ($i_{гр}$) и поляризационных измерений ($i_{эл}$), показывает их удовлетворительную сходимость (таблица 7), что свидетельствует об электрохимическом механизме коррозии стали.

Введение ингибитора в концентрации 200 мг/л в раствор с pH = 6 вызывает смещение потенциала коррозии в положительную сторону и снижает ток (рис. 2) коррозии. В данном случае ингибитор АМИК-2 является преимущественно ингибитором анодного действия, катодный процесс при этом несколько облегчается.

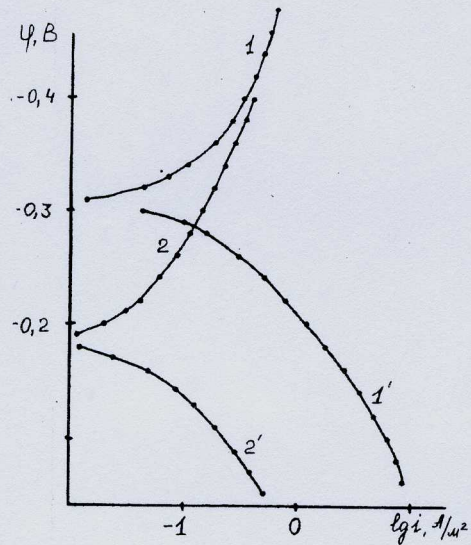


Рис. 2. Влияние ингибитора (100 мг/л) на ход поляризационных кривых на стали Ст3 при pH = 6, C_{NaCl} = 0,25 г/л, без добавок CO₂ и H₂S. 1 – без ингибитора, 2 – с ингибитором

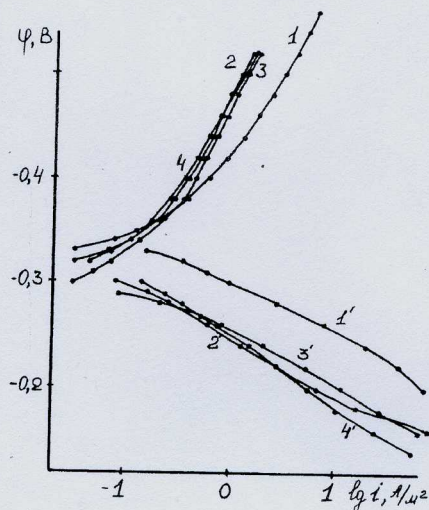


Рис. 3. Влияние концентрации ингибитора на ход поляризационных кривых при pH = 2, C_{NaCl} = 25 г/л, без добавок CO₂ и H₂S. C_{инг}, мг/л: 1 – отсутствует, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 400

Исследование влияния концентрации ингибитора АМИК-2 на ход поляризационных кривых (рис. 3) показало, что при pH = 2 ингибитор оказывает смешанное действие, затормаживая как анодный, так и катодный процессы, причем величина этого действия не зависит от концентрации ингибитора, что подтверждает результаты коррозионных испытаний.

Для оценки наводороживания Ст3 при коррозии в данных средах и влиянии ингибитора на этот процесс было исследовано изменение тока диффузии водорода через стальную мембрану. Из данных, приведенных в таблице 8, следует, что ток диффузии водорода увеличивается при введении в раствор 1,7 г/л CO₂, 100 мг/л H₂S, а также при их совместном присутствии ($\gamma_H < 1$). В отсутствие добавок газов ингибитор АМИК-2 в концентрации 100 мг/л оказывает незначительное тормо-

зующее действие, а увеличение концентрации ингибитора до 200 мг/л приводит к стимулированию процесса. В присутствии CO_2 ингибитор заметно затормаживает диффузию водорода, однако этот эффект снижается с увеличением его концентрации до 200 мг/л.

При введении сероводорода в раствор, а также при совместном присутствии сероводорода и углекислого газа ингибитор АМИК-2 замедляет поток диффузии водорода, причем в данном случае эффект усиливается с ростом его концентрации.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено в соответствии с литературными данными ускоряющее действие сероводорода на коррозию стали Ст3.
2. Показано увеличение защитного эффекта ингибитора АМИК-2 с уменьшением pH среды.
3. Коррозия стали Ст3 в данных условиях протекает по электрохимическому механизму.

4. Получены данные, свидетельствующие о том, что исследуемый ингибитор достаточно перспективен как замедлитель общей коррозии и наводороживания стали Ст3 в углекислотных и сероводородсодержащих средах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 352 с.
2. Агаев Н.М., Асланов Т.А., Мустафаев Р.И., Эминова И.Р., Гейдарова Г.Д. // Защита металлов. 1989. Т. 25. № 6. С. 992-996.
3. 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.
4. Синюткина С.Е., Вигдорович В.И., Бычкова Т.В., Макарова А.В. // Химия и химическая технология. 2001. Т. 44. Вып. 4. С. 23-27.
5. Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И., Поздняков А.П. Ингибиторы коррозии металлов. Тамбов: Изд-во ТГУ, 2001. 190 с.
6. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.

Поступила в редакцию 19 июня 2002 г.