

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ РЯДА ФОМ ПО ОТНОШЕНИЮ К СТАЛИ Ст3 В СЛАБОКИСЛЫХ И НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ, СОДЕРЖАЩИХ СЕРОВОДОРОД

© А.В. Можаров, Л.Е. Цыганкова

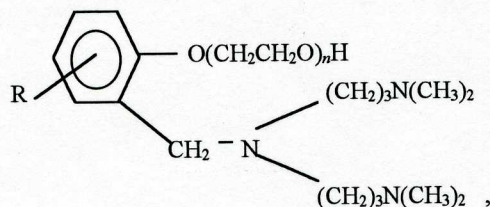
Mozharov A.V., Tsygankova L.E. The investigation of the protective efficiency of the inhibitors of MPB series with respect to St3 steel in the weak acidic and neutral media containing hydrogen sulfide. The slowing down of St3 steel corrosion by Mannich phenol bases (MPB) was investigated in the weak acidic and neutral media imitating layer waters of oilfields. The influence of inhibitor concentration and medium acidity on the duration of the experiments was considered. The electrochemical behaviour of St3 in the above media was studied. The influence of the inhibitors on the hydrogen diffusion through a steel membrane was studied too.

ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Потери от сероводородной коррозии составляют большую долю от общих коррозионных потерь. Они систематически возрастают с ростом добычи сернистых нефтей [1]. Надежность сохранения металлического оборудования нефтегазового комплекса в подобных условиях в значительной степени определяется эффективностью ингибиторной защиты. В качестве ингибиторов сероводородной коррозии часто используются азотсодержащие органические вещества, в частности, первичные и вторичные амины и гетероциклические соединения [2–4].

Несмотря на достаточно большое количество исследованных ингибиторов, и в настоящее время остается актуальным поиск новых эффективных замедлителей коррозии, обеспеченных дешевой сырьевой базой.

В связи со сказанным выше, целью данного исследования было изучение ингибирующего действия окситилированных продуктов конденсации изонилфенола с тетраметилпропилен триамином (Фенольные Основания Манниха – ФОМ) по отношению к стали Ст3 в слабокислых и нейтральных средах, содержащих сероводород:



где $R = \text{C}_9\text{H}_{19}$

Были исследованы два вещества этого ряда:
 $n = 0$ – ФОМ 9; $n = 20$ – ФОМ 9-20.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика гравиметрических коррозионных испытаний и поляризационных измерений описана в [5, 6]. Исследования проводились на углеродистой 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. Продолжительность опытов составляла 6–720 часов. Коррозионной средой служили разбавленные растворы HCl (0,005–0,1 м) и модельные пластовые воды состава:

M1: 17,0 г/л NaCl; 0,20 г/л CaCl_2 ; 0,20 г/л $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 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 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 0,14 г/л $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, которые насыщались сероводородом по методике [6].

Ингибиторы вводились в концентрации 10–200 мг/л. Их защитное действие Z рассчитывалось по обычной формуле [6].

Скорость массопереноса водорода оценивалась по методике [7] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана [8] (пирекс), разделенной вертикальной стальной мембраной и описанной в [6]. Изменение диффузионного потока водорода через мембрану в зависимости от состава раствора характеризовали коэффициентом $\gamma_H = i_H^0 / i_H$, где i_H^0 и i_H – токи диффузии в фоновом растворе и в растворе с соответствующими добавками.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Введение сероводорода в фоновые растворы увеличивает скорость коррозии стали, особенно в имитатах пластовых вод (табл. 1).

Усиление коррозии стали объясняется тем, что сероводород ускоряет парциальные электродные реакции. По [9], ускорение анодной реакции ионизации

железа сероводородом аналогично действию OH^- , так как в обоих случаях на поверхности металла возникает катализатор: в первом случае – $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$, во втором – $(\text{FeHS})_{\text{адс}}$.

Ускорение катодной реакции представляется в следующем виде, согласно [1]: на поверхности стального электрода происходит взаимодействие хемосорбированных ионов HS^- с ионами H_3O^+ из раствора, с образованием катализатора – комплекса $\text{Fe}(\text{H-S-H})_{\text{адс}}$. Протоны этого комплекса восстанавливаются до атомов водорода, которые могут частично рекомбинировать, частично диффундировать в металл, вызывая водородную хрупкость. После восстановления протона из комплекса, ионы HS^- регенерируются на поверхности металла и снова присоединяют протоны.

Защитный эффект исследуемых ингибиторов заметно повышается по сравнению с фоновыми растворами, не содержащими добавок сероводорода (табл. 2).

Таблица 1

Скорость коррозии стали в исследуемых растворах (K , $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$). Числитель – без добавки H_2S , знаменатель – 100 мг/л H_2S , $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч

Среда	0,005 м HCl	0,01 м HCl	0,1 м HCl	M1	M2
K	$\frac{0,388}{0,442}$	$\frac{0,716}{0,973}$	$\frac{1,461}{8,267}$	$\frac{0,088}{0,284}$	$\frac{0,065}{0,208}$

Таблица 2

Защитное действие ингибиторов (Z , %) в фоновых растворах (числитель) и в присутствии 100 мг/л сероводорода (знаменатель). $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч

Среда	Концентрация ингибитора, мг/л				
	10	25	50	100	200
ФОМ 9					
0,005 м HCl	36	38	56	61	52
	51	63	69	74	82
0,01 м HCl	$\frac{82}{84}$	$\frac{83}{85}$	$\frac{84}{89}$	$\frac{84}{95}$	$\frac{78}{95}$
0,1 м HCl	$\frac{83}{92}$	$\frac{86}{97}$	$\frac{89}{98}$	$\frac{87}{98}$	$\frac{86}{97}$
M1	$\frac{3}{40}$	$\frac{13}{58}$	$\frac{14}{70}$	$\frac{22}{71}$	$\frac{20}{74}$
M2	$\frac{14}{33}$	$\frac{22}{48}$	$\frac{23}{59}$	$\frac{34}{63}$	$\frac{42}{66}$
ФОМ 9-20					
0,005 м HCl	$\frac{53}{60}$	$\frac{62}{67}$	$\frac{65}{73}$	$\frac{67}{79}$	$\frac{66}{88}$
0,01 м HCl	$\frac{77}{79}$	$\frac{82}{86}$	$\frac{81}{92}$	$\frac{84}{95}$	$\frac{82}{98}$
0,1 м HCl	$\frac{83}{95}$	$\frac{85}{98}$	$\frac{90}{99}$	$\frac{88}{98}$	$\frac{85}{98}$
M1	$\frac{5}{42}$	$\frac{8}{51}$	$\frac{9}{63}$	$\frac{14}{69}$	$\frac{6}{70}$
M2	$\frac{40}{44}$	$\frac{46}{67}$	$\frac{51}{73}$	$\frac{61}{88}$	$\frac{78}{85}$

Наблюдаемый рост защитного действия ингибиторов в присутствии сероводорода обусловлен, очевидно, эффектом синергизма. Его чаще всего объясняют тем, что адсорбированные на железе анионы HS^- выполняют роль анионных мостиков, облегчающих адсорбцию ингибиторов катионного типа R^+ . Кроме того, органические молекулы ингибитора могут образовывать с сероводородом нерастворимые соединения, создавая фазовый барьер [10].

По данным табл. 2, можно отметить рост Z с уменьшением pH среды. Это объясняется тем, что в кислых средах органические амины протонируются и в таком виде лучше адсорбируются на поверхности стали. Очевидно, с этим связана и более высокая величина Z в M2 по сравнению с M1, так как состав M2 способствует кислой реакции среды вследствие гидролиза солей.

В 0,1 м растворе HCl, содержащем H_2S , Z приближается к 100 % и практически не зависит от концентрации ингибитора в интервале 50–100 мг/л . В менее кислых хлороводородных растворах, как и в модельных пластовых водах, Z систематически растет с увеличением концентрации ингибиторов в присутствии H_2S .

Скорость коррозии в растворах с добавками сероводорода увеличивается с ростом его концентрации (табл. 3). Значение Z при этом проходит через максимум, который в 0,01 м растворе HCl соответствует 100 мг/л , а в M1 – 200 мг/л H_2S .

Защитное действие ингибиторов в 0,01 м растворе HCl, содержащем 100 мг/л H_2S , при увеличении времени экспозиции образцов до 720 часов заметно уменьшается, в то время как в имитате пластовой воды M1, наоборот, становится выше, чем при суточных испытаниях (табл. 4). А в солянокислых сероводород-содержащих средах это явление связано не с увеличением скорости коррозии во времени в присутствии ингибитора, а с уменьшением ее в фоновых растворах,

Таблица 3

Зависимость скорости коррозии (K , $\text{г/м}^2\cdot\text{ч}$) (числитель) и защитного действия (Z , %) (знаменатель) ингибиторов (100 мг/л) от концентрации сероводорода. $t = 20^\circ\text{C}$, $\tau = 24$ ч

Добавка ингибитора	Концентрация сероводорода, мг/л			
	50	100	200	400
0,01 м раствор HCl				
Отсутствует	$\frac{0,714}{---$	$\frac{0,973}{---$	$\frac{1,038}{---$	$\frac{1,233}{---$
ФОМ 9	$\frac{0,052}{93}$	$\frac{0,051}{95}$	$\frac{0,114}{89}$	$\frac{0,204}{83}$
ФОМ 9-20	$\frac{0,102}{86}$	$\frac{0,051}{95}$	$\frac{0,134}{87}$	$\frac{0,319}{74}$
M1				
Отсутствует	$\frac{0,245}{---$	$\frac{0,248}{---$	$\frac{0,398}{---$	$\frac{0,432}{---$
ФОМ 9	$\frac{0,113}{54}$	$\frac{0,082}{71}$	$\frac{0,051}{87}$	$\frac{0,098}{77}$
ФОМ 9-20	$\frac{0,091}{63}$	$\frac{0,087}{69}$	$\frac{0,098}{75}$	$\frac{0,149}{66}$

Таблица 4

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

Добавка ингибитора	Время, ч			
	6	24	240	720
0,01 м раствор HCl				
ФОМ 9	93	95	84	68
ФОМ 9-20	96	95	79	69
M1				
ФОМ 9	72	71	86	84
ФОМ 9-20	74	69	83	77

так как в них на поверхности электродов образуется плотный слой продуктов коррозии, которые оказывают блокировочный эффект. В модельной воде этого не наблюдается.

Введение сероводорода в 0,01 м фоновый раствор HCl вызывает смещение потенциала коррозии ($E_{кор}$) в катодную область и увеличение тока коррозии. Тафелевские наклоны b_k и b_a при этом не изменяются (рис. 1).

Рост кислотности среды при одной и той же концентрации сероводорода смещает потенциал коррозии в положительную сторону и увеличивает $i_{кор}$. Сопоставление скоростей саморастворения, полученных путем экстраполяции поляризационных кривых на $E_{кор}$ и по данным гравиметрических испытаний, показывает удовлетворительную сходимость, что свидетельствует об электрохимическом механизме коррозии.

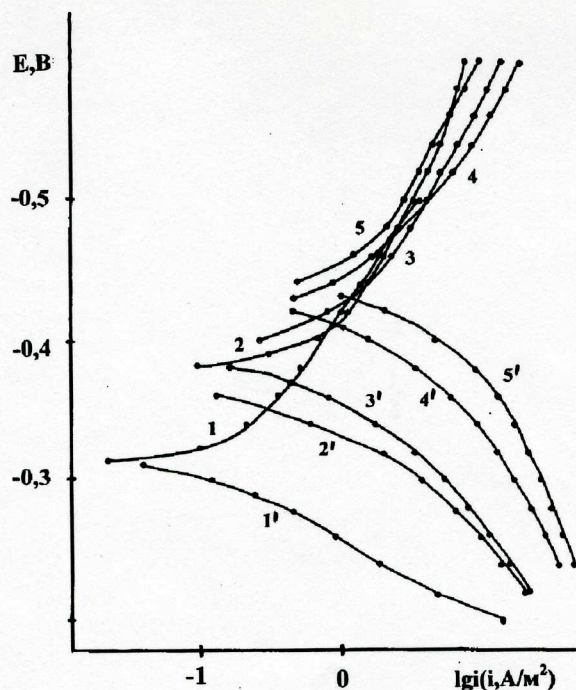


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в 0,01 м растворе HCl, содержащем сероводород, мг/л: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 400

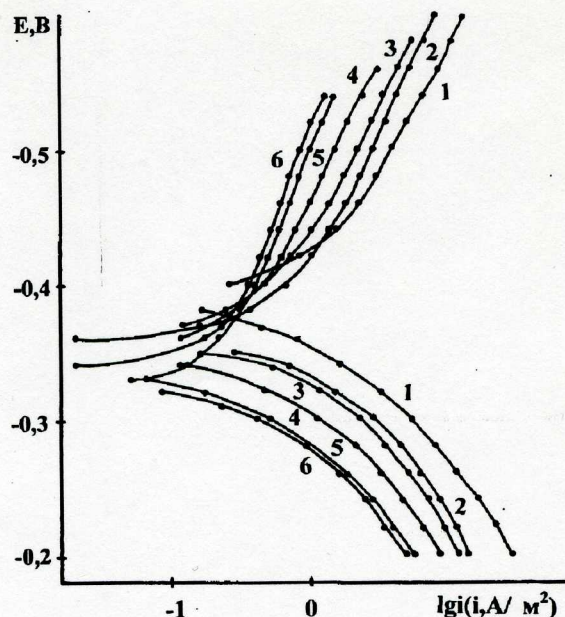


Рис. 2. Влияние концентрации ФОМ 9-20 на ход поляризационных кривых в 0,01 м растворе HCl, содержащем 100 мг/л H_2S . Концентрация ингибитора, мг/л: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 100, 6 – 200

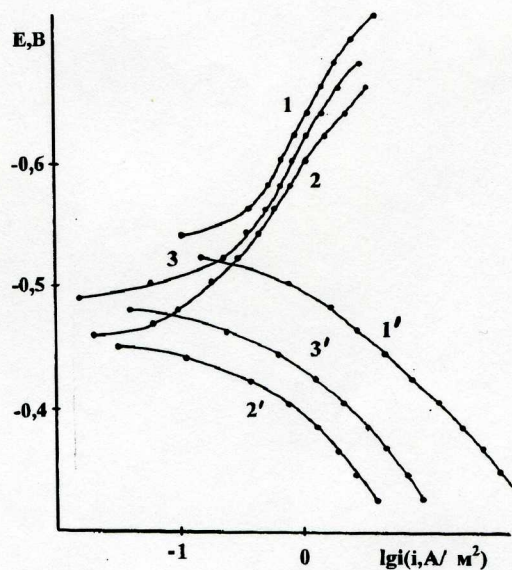


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в модельной пластовой воде M1, содержащей 100 мг/л сероводорода. 1 – без ингибитора, 2 – 100 мг/л ФОМ 9, 3 – 100 мг/л ФОМ 9-20

Увеличение концентрации ингибитора ФОМ 9-20 способствует облегчению катодного процесса в кинетической области и более существенному торможению анодной реакции ионизации металла при одновременном смещении $E_{кор}$ в положительную сторону в 0,01 м растворе HCl, содержащем 100 мг/л H_2S (рис. 2). Следует отметить, что ингибитор уменьшает величину катодного предельного тока тем в большей степени, чем выше его концентрация. Это связано, очевидно, с тем, что увеличение катодного потенциала способствует

ет более полной адсорбции протонированной формы ингибитора и формированию защитной пленки на поверхности электрода, увеличивающей толщину диффузионного слоя. Значения тафелевских наклонов b_k и b_a не меняются, что, в первом приближении, говорит о неизменности механизма коррозии. Аналогичные результаты получены и для ФОМ 9.

В модельной пластовой воде М1 в присутствии 100 мг/л сероводорода ФОМ 9 и ФОМ 9-20 также являются ингибиторами анодного действия, при этом первый в большей степени замедляет анодный процесс, чем второй (рис. 3), что согласуется с его более высоким значением Z (табл. 2).

Исследование наводороживания стали в 0,01 м растворе соляной кислоты показало, что в условиях сероводородной коррозии увеличивается проникновение водорода в металл (i_H , А/м² возрастает с 0,186 в средах, не содержащих добавок, до 0,348). Это связано, очевидно, с тем, что H₂S замедляет стадию удаления адсорбированного водорода, увеличивая тем самым поверхностную концентрацию этих атомов и способствуя диффузии вглубь металла.

Исследование влияния ингибиторов на этот процесс показало их достаточную эффективность как замедлителей наводороживания (табл. 5).

По данным таблицы 5 можно отметить более высокую эффективность ФОМ 9, что объясняется, очевидно, уменьшением молярной концентрации ФОМ 9-20 за счет повышения его молярной массы.

Таблица 5

Скорость диффузии водорода (i_H , А/м²) через стальную мембрану (числитель) и коэффициент его диффузионной способности γ_H (знаменатель) в зависимости от концентрации ингибитора в 0,01 м растворе соляной кислоты. H₂S = 100 мг/л, $t = 20-22$ °С ($\tau = 2$ ч)

Ингибитор	Концентрация ингибитора			
	25	50	100	200
ФОМ 9	<u>0,128</u>	<u>0,080</u>	<u>0,085</u>	<u>0,095</u>
	2,72	4,35	4,09	3,66
ФОМ 9-20	<u>0,125</u>	<u>0,132</u>	<u>0,122</u>	<u>0,162</u>
	2,78	2,63	2,85	2,15

Наличие минимумов тока диффузии водорода, возможно, определяется тем, что ингибиторы оказывают двойное действие: с одной стороны, снижая скорость общей коррозии, они замедляют процесс образования водорода, а с другой, – ускоряют удаление H_{адс} в газовую фазу. С увеличением концентрации ингибитора изменяется и соотношение скоростей этих процессов.

Полученные данные не позволяют сделать обобщенное заключение о влиянии ингибирующих добавок на механизм и кинетику катодного процесса, но эффективность исследуемых веществ, как замедлителей наводороживания, они характеризуют достаточно полно.

ВЫВОДЫ

1. Исследуемые Фенольные Основания Манниха проявляют достаточно высокое защитное действие по отношению к стали Ст3, которое увеличивается с ростом их концентрации и уменьшением pH среды, содержащей сероводород.

2. Торможение коррозии стали, протекающей по электрохимическому механизму, осуществляется вследствие замедления данными ингибиторами анодного процесса ионизации металла.

3. Изучаемые ингибиторы являются достаточно эффективными замедлителями наводороживания стали в сероводородсодержащих солянокислых растворах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Розefeld И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977. 350 с.
2. Подобаев Н.И. и др. // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 4. С. 709.
3. Подобаев Н.И., Козлов А.Н. // Защита металлов. 1988. Т. 24. № 2. С. 336.
4. Маркин А.Н. // Защита металлов. 1994. Т. 30. № 1. С. 51.
5. Можаров А.В., Цыганкова Л.Е., Иванов Е.С. // Вестн. Тамбов. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 1. С. 148-152.
6. Цыганкова Л.Е., Можаров А.В., Иванищев С.С., Косьяненко Е.С. // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. Тамбов, 2002. Т. 7. Вып. 2. С. 286-290.
7. Кардаш Н.В., Батраков В.В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. № 4. С. 441-444.
8. Devanathan M.A., Stachurski L. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 90. P. A270.
9. Иофа З.А. // Защита металлов. 1970. Т. 6. № 5. С. 491.
10. Антропов Л.И., Панасенко В.Ф. // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии. М.: ВИНТИ, 1975. Т. 4. С. 46-112.

Поступила в редакцию 17 декабря 2002 г.