

ЗАЩИТА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ РЯДОМ ИНГИБИТОРОВ В ИМИТАТЕ ПЛАСТОВОЙ ВОДЫ, НАСЫЩЕННОЙ H_2S И CO_2

© 2008 Л. Е. Цыганкова, О. А. Фоменков, О. В. Комарова

Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, ул. Интернациональная 33, 392622 Тамбов, Россия

Поступила в редакцию: 01.10.08 г.

Аннотация. Исследована защитная эффективность ряда ингибиторов по отношению к углеродистой стали в имитате пластовой воды, насыщенной сероводородом и углекислым газом. Исследуемые ингибиторы, помимо торможения общей коррозии, вызывают снижение диффузии водорода в сталь и способствуют сохранению ею пластических свойств.

Ключевые слова: ингибитор, коррозия, защита, пластические свойства, диффузия, сероводород, углекислый газ, пластовая вода.

ВВЕДЕНИЕ

В современных условиях в связи с определенным истощением традиционных и давно эксплуатируемых нефтегазовых провинций возникает необходимость включать в разработку новые нефтяные месторождения, зачастую с осложненными условиями их освоения.

Коррозионная активность нефтепромысловых сред часто характеризуется высокой обводненностью добываемой продукции и высокой минерализованностью пластовых и закачиваемых вод. Наибольшая или наименьшая коррозионная активность определяется физико-химическими свойствами отделяемой от нефти водной фазы (рН, температура, солевой состав и т. д.) и присутствием в ней таких наиболее агрессивных компонентов, как сероводород, углекислый газ и кислород [1—2]. Высокая агрессивность эксплуатационных сред является одной из основных причин отказов оборудования скважин, его преждевременного выхода из строя [3—4]. Для его защиты в подобных условиях применяют обычно N-содержащие органические основания (амины, амиды и т.д.) и их соли [5].

Негативное коррозионное воздействие не ограничивается только повреждением металлических конструкций. Осыпавшиеся продукты коррозии (сульфиды и оксиды железа), попадая на насосное оборудование, вызывают его засорение и заклинивание, что приводит к снижению продуктивности нефтеносных пластов. Кроме того, выносимые вместе с продукцией скважин сульфиды и оксиды

железа служат стабилизаторами нефтяных эмульсий, что увеличивает затраты на деэмульсацию и подготовку нефти к дальнейшей переработке на установках [6].

Целью данной работы было исследование ингибирующего действия ряда составов по отношению к общей коррозии стали Ст3 и ее наводороживанию в средах, имитирующих пластовые воды нефтяных месторождений, в присутствии CO_2 и H_2S совместно и раздельно. Использовались ингибиторы: кастазол (азотсульфокислота), телаз (борсодержащий ароматический амин), а также составы, разработанные в ЗАО «АМДОР», г. Санкт-Петербург: ИНКОР-ГАЗ-01 ОН (амид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты) и ИНКОР-ГАЗ-11 ОН (диамид на основе оксиэтилированного диамина и жирной кислоты), активная форма (30%) которых растворена в смешанном органическом растворителе, содержащем добавки ПАВ. Концентрация присадок составляла 200 мг/л.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на стали Ст3 в имитате пластовой воды М1 состава, г/л: $NaCl$ — 17, $NaHCO_3$ — 0,8, $MgCl_2 \times 6H_2O$ — 0,2, $CaCl_2$ — 0,2. Среды насыщались сероводородом и углекислым газом раздельно и совместно. Давление CO_2 составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль).

Сероводород (50—1000 мг/л) получали непосредственно в рабочем растворе (в среду вводились соответствующие количества Na_2S и HCl), концен-

трация которого контролировалась йодометрическим титрованием [7].

Гравиметрические коррозионные испытания проведены в герметичных сосудах, емкостью 1 л на образцах стали размером 30×15×3 мм продолжительностью 24, 240 и 720 часов. Перед испытаниями образцы зачищались и обезжиривались ацетоном.

Защитная эффективность ингибитора рассчитывалась по формуле:

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

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

Скорость массопереноса водорода через сталь была оценена по методике [8] с использованием двухкамерной ячейки Деванатхана (пирекс), разделенной вертикальной стальной мембраной толщиной 300 мкм [9], в той же среде. Продолжительность эксперимента 2 часа. Растворы для этих исследований насыщали CO_2 из аппарата Киппа. Концентрация углекислого газа (1,7 г/л) контролировалась по привесу и соответствовала $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм. Влияние исследуемых ингибиторов на поток диффузии водорода через стальную мембрану оценивалось по величине коэффициента γ_n :

$$\gamma_n = i_{0,n} / i_n,$$

где $i_{0,n}$ и i_n — токи твердофазной диффузии водорода в отсутствие и присутствии ингибитора в растворе. Торможению проникновения водорода в сталь соответствует $\gamma_n > 1$.

Дополнительно к оценке влияния ингибиторов на наводороживание по величине γ_n изучена их способность сохранять пластичность стали после экспозиции в ингибированных растворах. Последняя, оценивалась по числу перегибов до разрушения ленточных образцов пружинной стали 65 Г после их выдержки в исследуемом растворе без и с добавкой ингибитора в течение 24 часов. Сталь 65 Г, кроме железа, содержит примеси, масс. %: С — 0,65, S — 0,23, Mn — 1,05, Cr — 0,2. Используются образцы размером 110 × 8 × 0,5 мм, отожженные при 850° С с последующей закалкой в масле (200° С) и отпуском с остывающей печью.

Поляризационные измерения, позволяющие установить механизм действия ингибиторов, проводились на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, отвержденную полиэтиленполиамином, с рабочей площадью 0,36 см² в потенциостатическом режиме (потенциостат

П-5827м) в трехэлектродной ячейке с разделенными катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения — насыщенный хлорсеребряный, вспомогательный — платиновый. Потенциалы приведены по НВШ. В опытах с избыточным давлением CO_2 использовалась герметичная пластиковая ячейка [10]. Поляризацию проводили из катодной в анодную область с выдержкой 30 с. при каждом значении потенциала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что с ростом концентрации сероводорода pH раствора уменьшается в согласии с [11], а с введением ингибиторов, наоборот, повышается (табл. 1).

Поверхность образцов, оцененная визуально, в неингибированных растворах после 24 часов испытаний покрывается темным налетом, который тем прочнее связан с поверхностью, чем больше концентрация сероводорода, но при продолжительности эксперимента 240 и 720 часов помимо этого развивается подповерхностная коррозия, характер которой также зависит от $C_{\text{H}_2\text{S}}$: с ростом концентрации последнего доля данного типа разрушения увеличивается. Введение ингибиторов предотвращает развитие этих видов коррозии.

Скорость коррозии увеличивается с ростом концентрации сероводорода от 50 до 600 мг/л, однако в присутствии 1000 мг/л наблюдается ее снижение. При одновременном присутствии CO_2 и H_2S рост концентрации последнего сопровождается систематическим увеличением коррозионных потерь, которые, однако, ниже, чем в отсутствие CO_2 (табл. 2).

По данным суточных испытаний, защитный эффект кастазола не превышает 67% и проходит через минимум с ростом $C_{\text{H}_2\text{S}}$. При одновременном присутствии H_2S и CO_2 он находится в пределах

Таблица 1. Зависимость водородного показателя среды (pH) от концентрации сероводорода.

$C_{\text{H}_2\text{S}}$, мг/л ингибитор	50	100	400	600	1000
отсутствует	5,0	4,7	4,0	3,8	3,6
кастазол	6,8	6,6	6,3	6,2	6,0
телаз	6,9	6,7	6,4	6,4	6,3
ИНКОРГАЗ-01 ОН	7,0	6,8	6,6	6,6	6,6
ИНКОРГАЗ-11 ОН	7,0	6,9	6,7	6,6	6,6

Таблица 2. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H_2S (числитель), H_2S и CO_2 (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах ($\tau = 24$ часа).

ингибитор C_{H_2S} , мг/л		-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН
50	K	0,499/0,385	0,16/0,18	0,125/0,185	0,095/0,092	0,095/0,081
	Z	-	67/54	75/52	81/76	81/84
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/6	6/5
100	K	0,50/0,413	0,189/0,195	0,149/0,174	0,107/0,087	0,092/0,042
	Z	-	64/53	71/58	79/79	82/90
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/5	6/4
400	K	0,519/0,447	0,213/0,27	0,181/0,164	0,115/0,0959	0,0996/0,038
	Z	-	59/54	65/63	78/79	82/91
	БКС	7/6	6/6	6/6	6/6	6/4
600	K	0,623/0,489	0,25/0,284	0,182/0,166	0,137/0,108	0,106/0,049
	Z	-	60/53	71/66	78/78	83/90
	БКС	7/7	6/6	6/6	6/6	6/4
1000	K	0,6/0,503	0,206/0,293	0,151/0,165	0,144/0,11	0,107/0,041
	Z	-	65/52	75/67	77/78	82/92
	БКС	7/7	6/6	6/6	6/6	6/4

52—54 %, практически не меняясь с ростом концентрации сероводорода. Телаз характеризуется несколько более высокой величиной Z , которая систематически возрастает с ростом C_{H_2S} в сероводородной-углекислотных средах, достигая 67%. При отсутствии CO_2 зависимость $Z = f(C_{H_2S})$, как и для кастазола, проходит через минимум. ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН характеризуются более высоким защитным эффектом в обоих случаях, не зависящим от C_{H_2S} и примерно одинаковым для первого ингибитора в обеих средах, для второго — эффективность выше в среде, содержащей одновременно H_2S и CO_2 (Z достигает 90—92 %).

Увеличение продолжительности испытаний до 240 (табл. 3) и особенно до 720 часов (табл. 4) сопровождается ростом защитного эффекта всех ингибиторов, для ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН это особенно характерно в средах с $C_{H_2S} \geq 100$ мг/л. Z этих ингибиторов достигает 95—97%, что соответствует 2 баллу по десятибалльной шкале коррозионной стойкости [13], т.е. скорость коррозии не превышает 0,003 мм/год.

Рост эффективности ингибиторов во времени определяется более высоким снижением скорости

коррозии стали в ингибированных средах по сравнению с неингибированными, что, очевидно, обусловлено постепенным усилением защитных свойств поверхностных пленок в присутствии ингибиторов. Более высокий защитный эффект ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, очевидно, обусловлен наличием в составе их молекул амидных групп.

Ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемых средах заметно снижается при введении ингибиторов, по данным двухчасовых экспериментов (табл. 5). Наиболее высокое значение коэффициента торможения диффузии γ_H характерно для ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН в присутствии одновременно H_2S и CO_2 .

Для количественной характеристики влияния ингибиторов на сохранение пластических свойств стали использовался коэффициент $\beta = n_{инг}/n_0$, где $n_{инг}$ и n_0 — числа перегибов образцов до разрушения в ингибированном и фоновом растворах соответственно (табл. 6).

Величина коэффициента β свидетельствует о том, что в присутствии ингибиторов пластические свойства стали выше по сравнению с неингибированными растворами. Таким образом, можно гово-

Таблица 3. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H₂S (числитель), H₂S и CO₂ (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах (τ = 240 часов).

ингибитор C _{H2S} , мг/л		-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН
50	К	0,119/0,11	0,036/0,047	0,027/0,035	0,011/0,018	0,03/0,0156
	Z	-	70/58	82/68	90/84	75/86
	БКС	6/6	4/5	4/4	4/4	4/4
100	К	0,127/0,121	0,041/0,051	0,028/0,033	0,010/0,01	0,024/0,013
	Z	-	68/58	78/73	92/92	81/89
	БКС	6/6	4/5	4/4	4/4	4/4
400	К	0,136/0,13	0,05/0,54	0,038/0,033	0,008/0,0065	0,02/0,027
	Z	-	65/58	72/75	94/95	85/94
	БКС	6/6	5/5	4/4	3/3	4/4
600	К	0,213/0,134	0,073/0,59	0,064/0,03	0,013/0,0068	0,037/0,0067
	Z	-	66/56	70/77	94/95	83/95
	БКС	6/6	5/5	5/4	4/3	4/3
1000	К	0,244/0,135	0,065/0,062	0,059/0,03	0,017/0,0081	0,034/0,0068
	Z	-	73/54	76/78	93/94	86/95
	БКС	6/6	5/5	5/4	4/3	4/3

Таблица 4. Скорость коррозии (K , г/м²×ч), защитная эффективность (Z , %) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавками H₂S (числитель), H₂S и CO₂ (знаменатель) и балл коррозионной стойкости (БКС) стали Ст 3 в ингибированных растворах (τ = 720 часов).

ингибитор C _{H2S} , мг/л		-	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН
50	К	0,051/0,043	0,014/0,017	0,0072/0,014	0,006/0,005	0,012/0,004
	Z	-	73/61	86/67	89/88	77/90
	БКС	5/4	4/4	3/4	3/3	4/3
100	К	0,058/0,051	0,018/0,017	0,011/0,012	0,003/0,0031	0,0081/0,036
	Z	-	70/68	82/78	95/94	86/93
	БКС	5/5	4/4	4/4	2/2	3/2
400	К	0,062/0,057	0,023/0,016	0,013/0,011	0,0019/0,0028	0,0075/0,0043
	Z	-	63/71	80/81	97/97	88/96
	БКС	5/5	4/4	4/4	2/2	3/2
600	К	0,102/0,087	0,035/0,017	0,018/0,014	0,0022/0,0028	0,0112/0,0028
	Z	-	66/80	82/87	98/95	89/95
	БКС	6/5	4/4	4/4	2/2	4/2
1000	К	0,13/0,108	0,039/0,02	0,023/0,0189	0,0028/0,0014	0,0133/0,0019
	Z	-	70/82	82/82	98/97	90/97
	БКС	6/6	4/4	4/4	2/2	4/2

Таблица 5. Ток твердофазной диффузии водорода (i_H) (числитель) и коэффициент диффузии (γ_H) (знаменатель) ингибиторов (200 мг/л) в М1 с добавкой H_2S (400 мг/л) ($\tau = 2$ часа).

ингибитор добавка	Отсутствует	кастазол	телаз	ИНКОРГАЗ-01 ОН	ИНКОРГАЗ-11 ОН
H_2S (400 мг/л)	2,61/-	0,90/2,90	0,63/4,14	0,63/4,14	0,54/4,83
H_2S (400 мг/л) + CO_2 (1,7 г/л)	1,52/-	0,96/2,60	0,58/4,3	0,41/6,11	0,48/5,22

Таблица 6. Влияние ингибиторов на коэффициент повышения пластичности стали 65Г (β) по сравнению с неингибированными растворами, по данным 24-часовых испытаний в исследуемых средах.

ингибитор	β в растворах М1, содержащих	
	H_2S (400 мг/л)	H_2S (400 мг/л) + CO_2 (1 атм.)
телаз	1,4	1,3
ИНКОРГАЗ-11 ОН	1,2	1,6

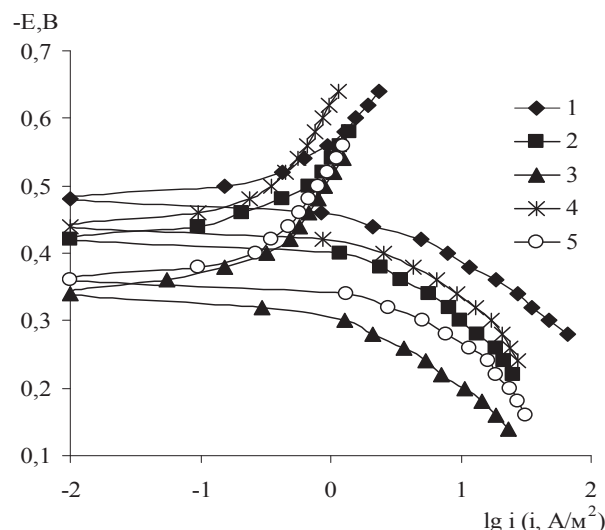
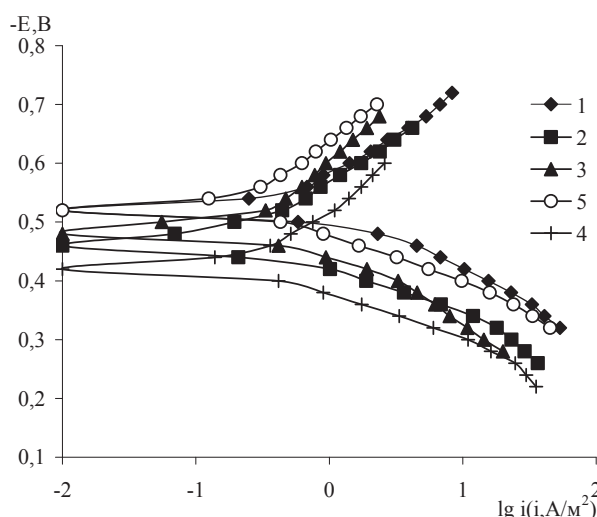
речь о наличии корреляции между торможением диффузии водорода ингибиторами и сохранением в их присутствии пластичных свойств стали.

Анализ потенциостатических кривых показал, что в присутствии малых концентраций сероводорода (50 и 100 мг/л) ингибиторы замедляют преимущественно анодный процесс (рис. 1). Рост концентрации H_2S до 400 мг/л приводит к тому, что телаз, и ИНКОРГАЗ-11 ОН затормаживают обе электродные реакции, кастазол — лишь анодную при отсутствии влияния на катодную, а ИНКОРГАЗ-01 ОН — анодную при некотором облегчении катодной (рис. 2). Введение углекислого газа одновременно с H_2S (рис. 3) существенно не меняет картины, и характер зависимости остается прежним.

Таким образом, из испытуемых ингибиторов наиболее эффективными являются составы, разработанные в ЗАО «АМДОР», которые при концентрации товарной формы 200 мг/л соответствуют 60 мг/л активного начала.

ВЫВОДЫ

1. В сероводородсодержащих средах наибольшую эффективность проявляют ингибиторы ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, которая растет с увеличением концентрации сероводорода и времени экспозиции.

**Рис. 1.** Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (50 мг/л), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗа-11 ОН (5).**Рис. 2.** Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (400 мг/л), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗа-11 ОН (5).

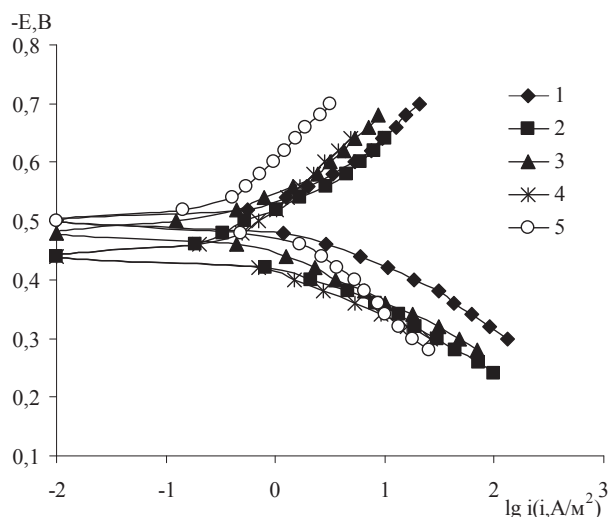


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в имитате пластовых вод М1, с добавкой H_2S (400 мг/л) и CO_2 (1 атм.), без (1) и в присутствии 200 мг/л кастазола (2), телазы (3), ИНКОРГАЗа-01 ОН (4), ИНКОРГАЗА-11 ОН (5).

2. Ток диффузии водорода через стальную мембрану в исследуемых средах заметно снижается в присутствии испытуемых ингибиторов, по данным двухчасовых экспериментов. Наиболее эффективны ингибиторы телаз, ИНКОРГАЗ-01 ОН и ИНКОРГАЗ-11 ОН, в присутствии которых коэффициент торможения γ_H достигает 4—6.

3. В присутствии ингибиторов пластичные свойства стали повышаются по сравнению с неингибированными растворами.

4. Анализ потенциостатических кривых показал, что исследуемые ингибиторы замедляют преимущественно анодный процесс.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты № 08-03-97516-а-р и № 08-08-12034 офу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мустафин Ф. М., Быков Л. И., Гумеров А. Г. и др. Защита трубопроводов от коррозии. СПб.: Недра, 2007. Т. 2. 70С с.
2. Сорокин Г. М., Ефремов А. П., Саакян Л. С. Коррозионно-механическое изнашивание сталей и сплавов. М.: Изд-во Нефть и газ РГУ нефти и газа, 2002. 424 с.
3. Басарыгин Ю. М., Будников В. Ф., Булатов А. И. Теория и практика предупреждения осложнений и ремонта скважин при их строительстве и эксплуатации: М.: Недра-Бизнесцентр, 2004. Справ, пособие. В 6 т. Т. 6. 447 с.

4. Гафаров Н. А., Гончаров А. А., Кушнаренко В. М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М.: Изд-во Недра, 1998. 437 с.

5. Розенфельд И. Л. «Ингибиторы коррозии металлов». М.: Химия, 1977. 350 с.

6. Гутман Э. М., Гетманский М. Д., Кларчук О. В., Кригмая Л. Е. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии. М.: Недра, 1988. 200 с.

7. Алексеев В. Н. «Количественный анализ». М.: Химия, 1972. С. 401.

8. Кардаш Н. В., Батраков В. В. // Защита металлов. 1995. Т. 31. С. 441—444.

9. Devanathan M. A., Stachurski L. // Proc. Roy. Soc. 1962. V. 90. P. A270.

10. Кузнецов Ю. И., Андреев Н. Н., Ибатуллин К. А. // Защита металлов. 1999. Т. 4. № 2. С. 143—144.

11. Можаров А. В. Дисс. канд. наук. Тамбов. 2003.

12. Улиг В. В., Ревы Г. В. Коррозия и борьба с ней: Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.

13. Романов В. В. Методы исследования коррозии металлов. М.: Металлургия, 1965. 280 с.

Цыганкова Людмила Евгеньевна — д.х.н., профессор, заведующая кафедрой аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Фоменков Олег Анатольевич — аспирант кафедры аналитической и неорганической химии Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Комарова О. В. — студентка химического отделения института естествознания Тамбовского государственного университета им. Г.Р. Державина; тел.: (4752) 723655, e-mail: vits21@mail.ru

Tsygankova Ludmila E. — doctor of chemical sciences, professor of chemistry, head of Analytical and Inorganic Chemistry Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Fomenkov Oleg A. — post graduate student of Analytical and Inorganic Chemistry Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru

Komarova Olga V. — student of Chemical Department in Tambov State University named after G.R. Derzhavin; e-mail: vits21@mail.ru