

38

Р.В. Кашковский, Р.К. Вагапов
ООО «Газпром ВНИИГАЗ», п. Развилка,
Московская область, Россия
Ю.И. Кузнецов, Институт физической
химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина
РАН, Москва, Россия

О роли химической структуры аминов при разработке летучих ингибиторов сероводородной коррозии стали

В работе изучено защитное действие аминов от коррозии сталей в средах, имитирующих условия газоконденсатных месторождений с различным содержанием сероводорода. Исследовано влияние C_{H_2S} , pH, температуры, присутствия углеводородной фазы и динамики агрессивной среды на защитное действие изучаемых веществ. Показано, что летучие амины являются эффективными парожидкофазными ингибиторами сероводородной коррозии стали.

При разработке многих месторождений, например, Оренбургского НГКМ, Астраханского ГКМ и др. нефтегазовый сектор столкнулся с комплексом проблем, вызванных коррозионным разрушением промышленного оборудования и трубопроводов [1–4]. Высокая агрессивность добываемого влажного природного газа объясняется наличием в нем паров воды и кислых коррозионных агентов (H_2S и CO_2). Особенно опасен H_2S , который не только стимулирует коррозию, но и ускоряет наводороживание стали, что приводит к потере ею пластических свойств и растрескиванию [5].

Опыт эксплуатации нефтегазопромысловых объектов показывает, что одним из наиболее эффективных и технологичных способов борьбы с коррозией на этапах добычи и первичной переработки сырья является ингибиторная защита. Таким способом удается повысить долговечность и надежность работы оборудования без существенного вмешательства в производственный процесс [6 - 7].

В практике противокоррозионной защиты промышленного оборудования широкое распространение получили контактные ингибиторы коррозии, однако они обладают защитным действием в газопаровой фазе лишь при предварительном нанесении их на защищаемую поверхность. Подобные искусственно нанесенные покрытия не могут самовосстанавливаться в случае нарушения

их целостности, например, потоком газа, что может приводить к появлению более опасной локальной коррозии металлоконструкций. Летучие ингибиторы коррозии (ЛИК) обладают достаточным давлением пара (p_s), чтобы улетучиваться, насыщать газопаровую фазу и адсорбироваться из нее на поверхности сталей, создавая самоорганизующиеся защитные слои [8]. При этом они способны защищать от коррозии и в агрессивной жидкофазной эмульсии (углеводород/пластовая вода), что относит такой класс веществ к трехфазным (или парожидкофазным) ингибиторам коррозии. Однако, сведения о разработке новых ЛИК для защиты сталей именно от сероводородной коррозии (СВК) в современной научной литературе весьма ограничены [9 - 11]. В связи с этим в настоящей работе на основании собственных исследований авторов обсуждается возможность применения в качестве парожидкофазных ингибиторов СВК различных летучих аминов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Коррозионное поведение стали изучали на образцах из низкоуглеродистой (Ст.3, Ст.20, 08пс, СВ08А) и высокоуглеродистой (70С2ХА) стали, состав которых представлен в Табл. 1. Модельной средой служил раствор NACE (0.5% NaCl, 0.25 г/л CH_3COOH , pH 3.6), имитирующий пластовую воду газоконденсатного ме-

сторождения. Исследования проводились при различных концентрациях H_2S , содержание которого контролировали стандартным йодометрическим титрованием. В ряде экспериментов исследования проводили в присутствии углеводородной фазы (уайт-спирит или осветительный керосин), соотношение углеводород-вода составляло 1:10, и при избыточном давлении $p_{N_2}=1$ атм. Влияние ингибиторов на коррозию сталей определяли гравиметрическим методом. Скорость коррозии (K) оценивали по усредненной потере массы стальных образцов (Δm), отнесенной к их площади (S) за определенный промежуток времени (t):

$$K = \frac{\Delta m}{S \cdot t} \quad (1)$$

Защитный эффект ингибитора (Z) рассчитывался по формуле:

$$Z(\%) = \frac{K_0 - K_{ин}}{K_0} \cdot 100 \quad (2)$$

где K_0 и $K_{ин}$ – скорость коррозии в неингибированной и ингибированной средах. Подробнее методика коррозионных испытаний рассмотрена в [12]. Значение pH до и после коррозионных опытов определяли при помощи анализатора жидкости ЭКСПЕРТ-001.

Эксперименты в потоке влажного H_2S проводили в ячейках Дрекселя, используя плоские образцы Ст.20 ($S = 24.8 \text{ см}^2$) и проволоку из стали СВ08А ($L = 11 \text{ см}$). Сероводород продувался через ячейку в течение 5 ч, предварительно систему деаэрировали азотом (30 мин). Ячейки наполовину заполнялись фоновым раствором NACE, при этом ЛИК вводили непосредственно в жидкую фазу. Стальные образцы помещали как в жидкую, так и паровую фазу над раствором. Испытания при повышенной температуре выполняли аналогичным образом, но ячейки помещали в водяную баню с автоматическим термоконтролем.

Влияние периодического смачивания изучалось на установке типа «Колесо» ($w=80$ об/мин, $t=20^\circ\text{C}$, $\tau=5$ ч), используя образцы из Ст.3 ($S=10 \text{ см}^2$).

Пластичность стали СВ08А оценивали на приборе НГ-1-3М по числу перегибов образцов ($L=11 \text{ см}$) до их разрушения в исходном состоянии (n_0) и после их испытания в растворе с добавкой ингибитора (n). Остаточную пластичность стали ($P, \%$) определяли по формуле:

$$P = (n/n_0) \cdot 100\% \quad (3)$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7, 9–11], что ингибиторами СВК сталей чаще всего являются азотсодержащие органические соединения, а для того, чтобы являться ЛИК, – они

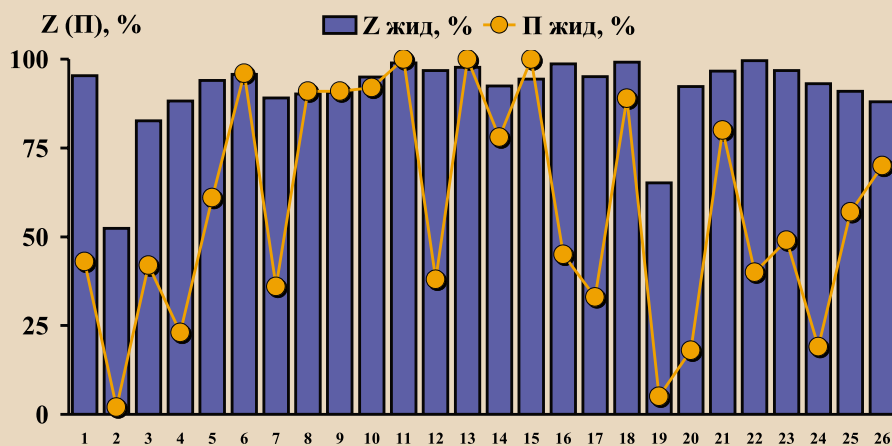


Рис. 1. Защитные эффекты аминов ($C_{ин} = 1 \text{ г/л}$) от СВК и остаточная пластичность стали 70С2ХА в жидкой фазе после 1.5-часовых испытаний в среде NACE, содержащей 2 г/л H_2S . 1 – аллиламин, 2 – трет-бутиламин, 3 – циклогексиламин, 4 – бензиламин, 5 – гептиламин, 6 – смесь первичных аминов ($C_{10}-C_{13}$), 7 – диэтиламин, 8 – дипропиламин, 9 – дибутиламин, 10 – диизоамиламин, 11 – бензилциклогексиламин, 12 – диметилбензиламин, 13 – триэтиламин, 14 – диметилноктиламин, 15 – трибутиламин, 16 – этилендиамин, 17 – диаминопропан, 18 – аминопропанол, 19 – диэтанолламин, 20 – бензилэтанолламин, 21 – бутиленэтанолламин, 22 – (диметиламино)этанол, 23 – (диэтиламино)этанол, 24 – N,N-дибутилэтанолламин, 25 – N-этилдиэтанолламин, 26 – триэтанолламин

должны обладать давлением пара (p_s) не менее 10^{-6} мм рт. ст. [8]. В связи с этим нами в качестве летучих ингибиторов СВК были исследованы алифатические и ароматические амины. Соответствующие величины их p_s были рассчитаны по методу, предложенному в [13] и основанному на принципе линейного соотношения энергий.

Вначале на основании кратковременных (1.5 ч) коррозионных испытаний в растворе NACE, насыщенном до 2 г/л H_2S , была оценена возможность защиты стали исследуемыми соединениями от СВК в жидкой фазе (рис. 1). Скорость коррозии высокопрочной стали 70С2ХА в отсутствие ингибитора в такой среде составила $0.856 \text{ г/(м}^2\text{ч)}$. Алифатические амины, как и ожидалось, повышают защитное действие с ростом гидрофобности их углеводородного радикала, а следовательно, и поверхностной активности самого ингибитора.

Добавление в молекулу кратной связи (аллиламин) несколько увеличивает защиту в жидкой фазе. По-видимому, это объясняется тем, что амин взаимодействует с сероводородом и образует поверхностно-активные соединения,

которые лучше адсорбируются на стали.

Присутствие бензольного кольца в структуре амина снижает защитный эффект ингибитора. Так, бензиламин и гептиламин имеют в своем составе одинаковое количество атомов углерода (C_7) и близкую молекулярную массу, но защите от коррозии стали в жидкой фазе лучше проводить алифатическим амином. Аналогичная ситуация наблюдается и для третичных аминов (диметилноктиламин и диметилбензиламин). Это можно объяснить большей гидрофобностью алкильного радикала по сравнению с арильным.

Самую низкую защиту стали из изученных аминов демонстрирует трет-бутиламин, что, возможно, связано с наличием разветвленного радикала, который создает пространственные затруднения адсорбции ингибитора.

При увеличении времени экспозиции образцов до 10 сут скорость коррозии стали в жидкой фазе уменьшается до $K=0.28 \text{ г/(м}^2\text{ч)}$. Это обусловлено образованием пленки продуктов коррозии (сульфидов железа), обладающих определенными защитными свойствами.

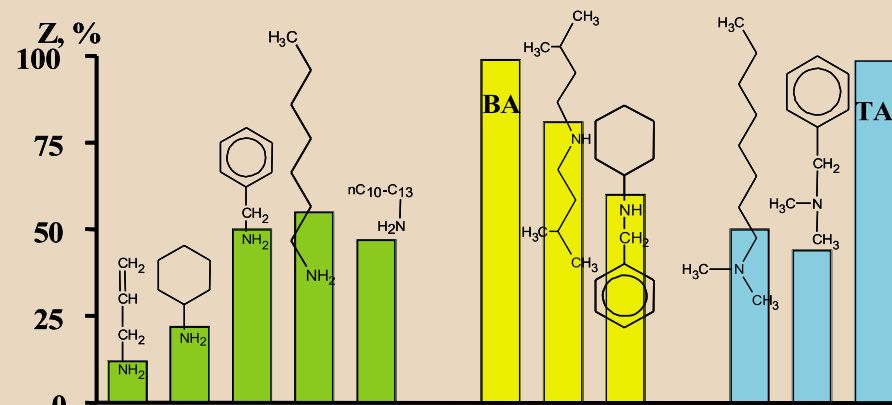


Рис. 2. Защитные эффекты аминов ($C_{ин} = 2 \text{ г/л}$) от СВК (Ст.08пс) в парогазовой фазе после 10-тисуточных испытаний в среде NACE, содержащей 2 г/л H_2S

ингибиторы

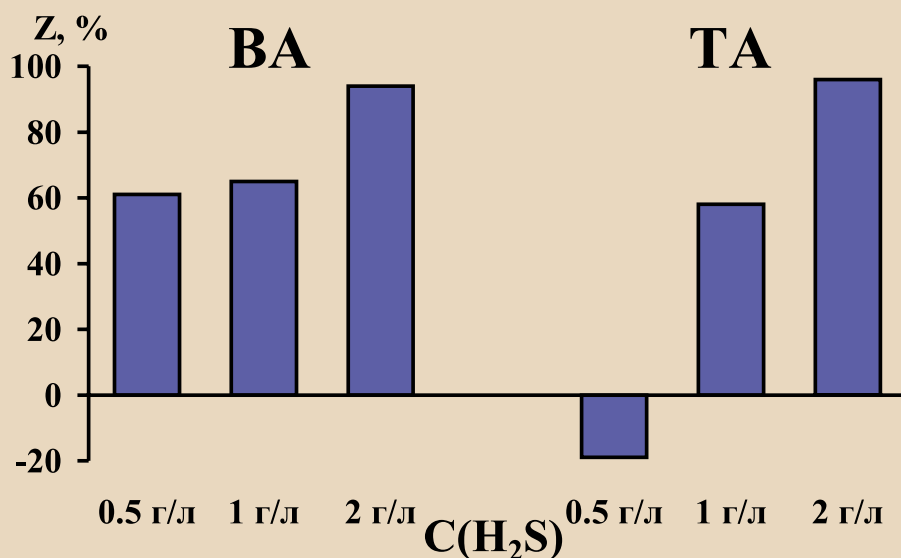


Рис. 3. Защитные эффекты аминов в паровой фазе после 10-тисуточных испытаний в растворе NACE, насыщенном до 0,5, 1 и 2 г/л H_2S , $p_{N_2} = 1$ атм.

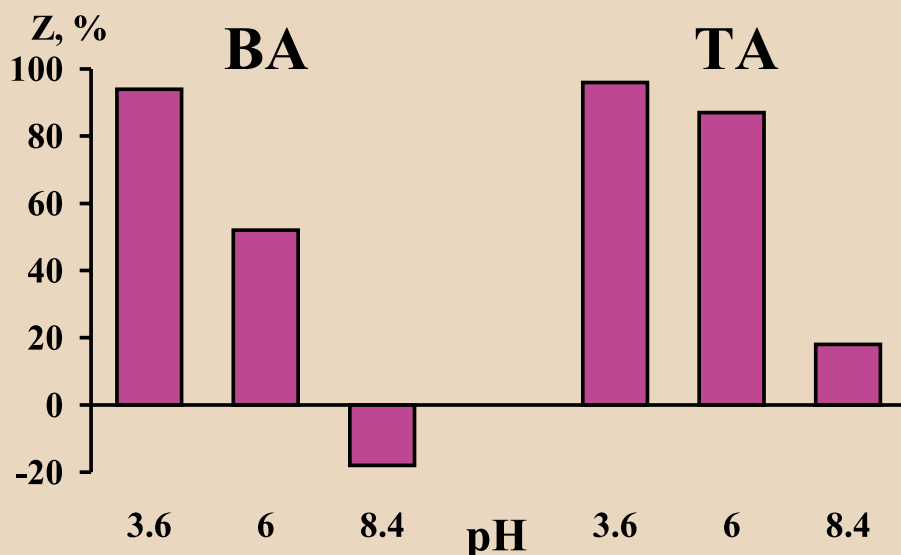


Рис. 4. Влияние начального pH среды на защитные эффекты аминов ($C_{ин} = 2$ г/л) в паровой фазе. Раствор NACE, содержащий 2 г/л H_2S , $p_{N_2} = 1$ атм. Продолжительность экспозиции - 10 сут.

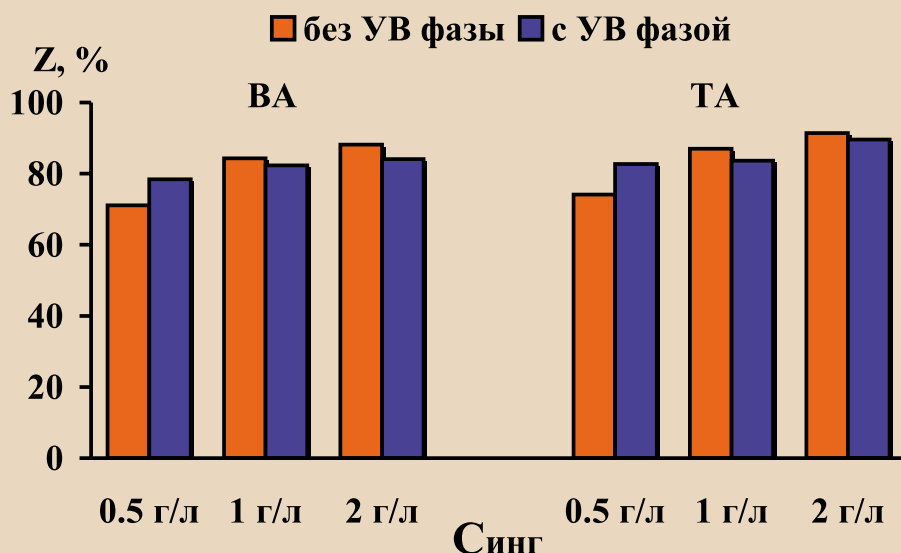


Рис. 5. Защитные эффекты аминов от СВК в условиях периодического смачивания на установке «Колесо» без и с углеводородной фазой, $\tau = 5$ ч, $C_{H_2S} = 2$ г/л.

Эффективность защиты стали от СВК в жидкой фазе аминами мало изменяется по сравнению с краткосрочными испытаниями ($\pm 2\%$).

В паровой фазе скорость коррозии за 10 сут несколько выше – $K = 0.35$ г/(m^2 ч), при этом вышеописанные зависимости защитного эффекта аминов от их химической структуры в паровой фазе выражены значительно сильнее. Из полученных в газопаровой фазе данных следует (рис. 2), что вторичные и третичные амины обладают значительно более высокой защитой, нежели первичные амины. Наиболее эффективными летучими ингибиторами являются отдельные представители вторичных (ВА) и третичных (ТА) аминов. Далее мы рассмотрим защитные свойства этих двух аминов в различных условиях агрессивных сред.

Как уже отмечалось ранее [14], определяющее влияние на защитные свойства ингибиторов СВК оказывает C_{H_2S} . Действительно, при увеличении C_{H_2S} в отсутствие ЛИК величина K стали 08пс закономерно увеличивалась как в жидкой (0.071, 0.098, 0.23 г/(m^2 ч)), так и в паровой фазах (0.145, 0.155, 0.455 г/(m^2 ч)) при $C_{H_2S} = 0.5, 1.0$ и 2.0 г/л соответственно. Аналогичная картина наблюдалась и на высокопрочной стали 70С2ХА $K_{жид} = 0.162, 0.41, 0.43$ г/(m^2 ч), $K_{газ} = 0.118, 0.161, 0.417$ г/(m^2 ч).

Амины становятся более эффективными с увеличением C_{H_2S} , что особенно ярко проявляется в газопаровой фазе (рис. 3). Падение защиты аминами при уменьшении C_{H_2S} , по-видимому, связано со снижением содержания H_2S в газовой фазе. При этом возникают затруднения в образовании сульфидной пленки, которая в некоторой степени может обладать защитными функциями и облегчать адсорбцию аминов [15, 16]. Кроме того, возможно и изменение механизма коррозии в паровой фазе, которая начинает протекать преимущественно с кислородной деполяризацией.

Важным фактором, влияющим на степень защиты сталей аминами, безусловно, является изменение pH раствора. Для исследования были выбраны следующие значения pH раствора – 3.6; 6.0 и 8.4, в которых содержание летучей молекулярной формы $[H_2S]$ соответственно равно 99.96, 91.30 и 4.00 мол.% [12]. При увеличении pH скорость коррозии сталей 08пс и 70С2ХА уменьшалась соответственно в газопаровой фазе (г/(m^2 ч)): 0.455, 0.43, 0.188 и 0.417, 0.36, 0.141, а в жидкой фазе: 0.23, 0.126, 0.035 и 0.433, 0.058, 0.016 (при pH 3.6, 6.0, 8.4).

Сложнее оказывалось влияние pH на защитные свойства аминов (рис. 4).

Введение в исходную щелочную среду 2.0 г/л ВА значительно замедляет коррозию стали в жидкости, однако для защиты сталей в газопаровой фазе такое увеличение pH раствора имеет негативные последствия, наблюдается даже значительное стимулирование коррозии низкоуглеродистой стали в среде ВА, в то время как ТА демонстрирует очень слабую защиту.

Важным свойством ингибиторов СВК является их способность защищать стальную поверхность в зоне периодического смачивания, которая изучалась на установке «Колесо». Защитные свойства аминов в таких условиях в течение 5 ч исследовали на образцах из Ст.3 (рис. 5). Скорость коррозии в отсутствие ЛИК в среде без углеводородной фазы и с ней $K=4.68$ и $3.5 \text{ г/м}^2\text{ч}$ соответственно. Защитный эффект обоих ЛИК увеличивался с ростом их содержания в смачивающей жидкости, приближаясь к $Z=90\%$ при $C_{\text{ин}}=2.0 \text{ г/л}$. Присутствие углеводородной фазы увеличивало Z аминов при $C_{\text{ин}}=0.5 \text{ г/л}$. Однако при $C_{\text{ин}} \geq 1.0 \text{ г/л}$ величина Z несколько снижалась, хотя оставалась довольно близкой. Это, можно объяснить тем, что углеводороды снижают коррозионную активность среды примерно на 1/3 [12].

Заслуживает внимания действие ЛИК в потоке влажного H_2S (рис. 6), что моделирует его действие в динамических условиях. Скорость коррозии Ст. 20 в газопаровой фазе над фоновым раствором составляла 1.19 и $1.53 \text{ г/(м}^2\text{ч)}$, а в жидкой фазе – 0.6 и $3.6 \text{ г/(м}^2\text{ч)}$ при 20 и 80°C соответственно. При увеличении $C_{\text{ин}}$ закономерно возрастал Z аминов. Однако, увеличение температуры до 80°C приводило к некоторому падению защиты от коррозии для ВА при всех изученных $C_{\text{ин}}$ и для ТА при $C_{\text{ин}}=0.5 \text{ г/л}$. Для ВА ингибирующее действие оставалось достаточно высоким при $C_{\text{ин}}=2 \text{ г/л}$. Рост эффективности ТА при $C_{\text{ин}}=1 \div 2 \text{ г/л}$ можно связать как с увеличением скорости коррозии стали в неингибированной среде, так и с ростом летучести амина при повышении температуры. Величины $C_{\text{H}_2\text{S}}$, определенные в растворах после испытаний, свидетельствуют, что жидкая фаза насыщалась H_2S до максимальной (при данных условиях) концентрации. Результаты экспериментов, проведенных в динамических условиях (по сравнению со статическими испытаниями) позволяют оценивать возможности эффективной защиты сталей в более реальных условиях, особенно в газопаровой фазе.

Определено влияние химической структуры аминов на их защитные свойства. Найдены соединения, обладающие оптимальным химическим строением для того, чтобы использоваться в качестве ЛИК в H_2S -содержащих средах. На

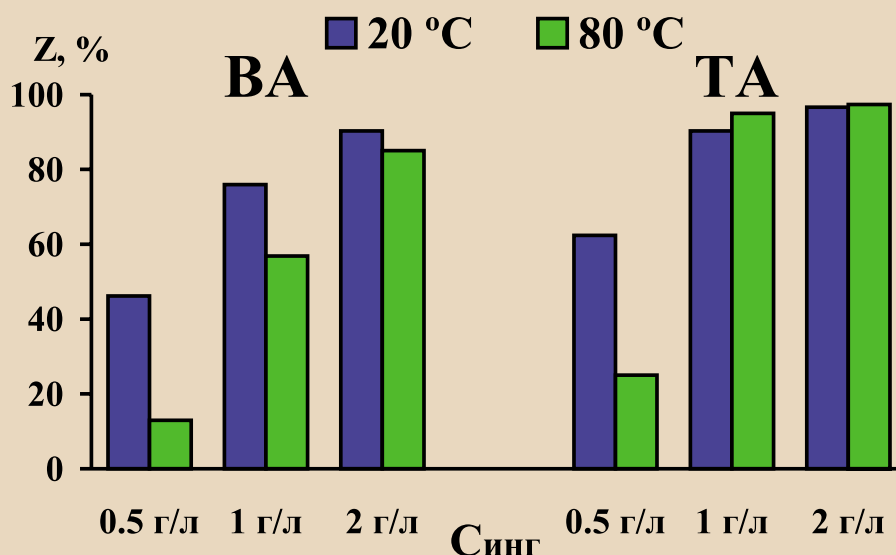


Рис. 6. Защитные эффекты аминов в газопаровой фазе после 5 ч непрерывной продувки влажным H_2S (предварительная деаэрация в течение 30 мин) при 20 и 80°C

Таблица 1. Химический состав (масс. %) исследованных сталей

Марка стали	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Cu	As
Ст.3	0.18	0.5	0.21	0.04	0.05	-	-	-	-
Ст.20	0.21	0.5	0.27	-	-	0.25	-	-	-
Ст.СВ08А	0.1	0.47	0.03	0.03	0.03	0.12	0.25	-	-
Ст.08пс	0.08	0.5	0.11	0.035	0.04	0.1	0.25	0.25	0.08
Ст.70С2ХА	0.7	0.52	1.52	-	-	0.3	-	-	-

основе этих соединений могут быть созданы эффективные ингибиторы коррозии, которые могут успешно применяться для защиты стального оборудования на различных стадиях технологического процесса, обеспечивая высокий уровень защиты как в газопаровой, так и в жидкой фазах.

Выводы:

1. рассмотрено влияние химической структуры на защитные свойства летучих аминов как парожидкофазных ингибиторов сероводородной коррозии стали;
2. определены амины, вторичные и третичные, которые могут эффективно ингибировать СВК как в условиях периодического смачивания и присутствия углеводородной фазы, так и в потоке влажного H_2S .

Список литературы

1. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. М: ОАО ВНИИОЭНГ, 2005. 332 с.
2. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. М.: Недра, 1976. 192 с.
3. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. М: ОАО Изд. Недра, 1998. 437 с.
4. Мустафин Ф.М., Быков Л.И., Гумеров А.Г. Промысловые трубопроводы и оборудование. М: ОАО Изд. Недра, 2004. 662 с.

5. Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И. Наводороживание металла в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
6. Кузнецов Ю. И., Люблинский Е. Я. Ингибиторы для защиты от коррозии при отстое, хранении и транспортировке нефти. М.: ВНИИОЭНГ, 1980. 71 с.
7. Rozenfeld I. L., Frolova L. V., Brusnikina V. M. In the book: Soviet Scientific Reviews, Section B. Chemistry reviews. Amsterdam: OPA Ltd, 1987. Vol. 8. P. 115 - 162
8. Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. //Успехи химии. 2005. Т. 74. № 8. 755 - 767 с.
9. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. //Защита металлов. 2000. Т. 36. №5. С.520-524; 2002. Т. 38. № 3. 32 - 37 с.
10. Вагапов Р.К., Фролова Л.В., Кузнецов Ю.И. //Защита металлов. 2002. Т. 38. № 1. 244 - 249 с.
11. Киченко С.Б., Киченко А.Б. //Практика противокоррозионной защиты. 2007. № 1(43). 12-17 с.
12. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. //Коррозия: материалы, защита. 2010. № 4. 13-19 с.
13. Андреев Н. Н., Кузнецов Ю. И. //Журнал физической химии. 1993. № 9. 1912-1917 с.
14. Розенфельд И.Л., Кримчевеева Г.Г., Везирова В.Р. //Коррозия и защита в нефтяной пром.: сб. науч. тр. 1980. М.: ВНИИОЭГ, – в. 4. 3–5 с.
15. Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К. //Коррозия: материалы, защита. 2010. № 6. (в печати)
16. V.I. Vigdorovich, L.E. Tsygankova and N.V. Shel // Surf. Interface Anal. 2010. №5. (in print)