УДК 665.622.4

А. Р. Фархутдинова, Н. И. Мукатдисов, А. А. Елпидинский, А. А. Гречухина

СОСТАВЫ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СРЕД

Ключевые слова: металл, коррозия, защита, ингибитор, состав.

В зависимости от состава и значений pH среды, условий работы оборудования, применяемых конструкционных материалов, требований технологии добычи, доступной сырьевой базы и целого ряда других факторов применяют ингибиторы коррозии различного типа и состава. Были приведены некоторые составы ингибиторов коррозии для сероводородсодержащей, кислородсодержащей и прочих сред.

Keywords: metal, corrosion, defence, inhibitor, composition.

Depending on the composition and pH of the medium, the conditions of the equipment used by construction-materials, the requirements of production technology, available resource base and a number of other factors are used corrosion inhibitors of various types and composition. Provided some compounds corrosion inhibitors for hydrogen sulfide, oxygen and other environments.

Введение

Сегодня ущерб от коррозии в развитых странах оценивается в 2–4% от объема валового внутреннего продукта (ВВП). В США, по данным NACE, ущерб от коррозии, включая затраты на борьбу с ней, составляют 3,1% ВВП ($276 млрд в год), в Германии — 2,8% ВВП. В пределах 2–4% ВВП находится этот показатель и в других развитых странах. Потери от вышедших из строя металлических конструкций, изделий и оборудования составляют 10–20% от годового производства стали. Еще больший ущерб наносят косвенные потери при простоях оборудования во время замены прокорродировавших деталей и узлов, при утечке нефти и газа, нарушении технологических процессов. Убытки от коррозии, таким образом, нельзя сводить лишь к прямым потерям — стоимости разрушившихся конструкций, замены оборудования и затратам на мероприятия по защите от коррозии. В нашей стране нет официальной статистики, которая бы отражала экономический ущерб от коррозии, но, по оценкам экспертов, он составляет не менее 5% от ВВП [1].

Эти цифры делают необходимым всестороннее теоретическое изучение коррозии, которое, в свою очередь, служит основой для разработки методов борьбы с коррозионными процессами.

Коррозией называется процесс разрушения материалов в результате взаимодействия с агрессивной средой. При этом в результате химического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой происходит потеря их эксплуатационных свойств. Нередко под коррозией подразумевается лишь процесс разрушения металлов, что не совсем правильно, так как понятие коррозии применимо и к неметаллам. Тем не менее, механизмы и кинетика коррозионных процессов для металлов и неметаллов будут различными [2].

По механизму процесса различают химическую и электрохимическую коррозию металлов.

При химической коррозии с повышением температуры среды происходит интенсивный гидролиз хлоридов, содержащихся в пластовой воде. При этом выделяется сильно корродирующий агент – хлористый водород. Наиболее легко гидролизуется хлористый магний, за ним следует хлористый кальций и труднее всех гидролизуется хлористый натрий.

Гидролиз хлоридов идет согласно следующим уравнениям:

$$MgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2HCl;$$

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow MgOHCl + HCl.$$

Коррозионные процессы усиливаются если в среде есть сероводород. Сероводород, реагируя с железом, образует нерастворимый в воде сульфид железа (FeS), который покрывает тонкой пленкой стенки аппаратов и таким образом защищает их от дальнейшего действия коррозионных агентов. Но выделившийся при гидролизе хлористый водород разлагает защитную пленку сульфида железа, при этом выделяются новые порции коррозионного H_2S и образуется растворимое в воде хлористое железо по реакции:

$$H_2S + Fe \rightarrow FeS;$$

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S.$$

В результате обнажается поверхность металла и протекает интенсивная сопряженная коррозия H_2S и HCl.

Одновременно с химической коррозией минерализованная вода вызывает и электрохимическую коррозию, которая интенсивно протекает уже при обычных температурах. Этот вид коррозии возникает в растворах электролитов (минерализованной воде), причем ей сопутствуют протекающие на поверхности металла электрохимические процессы: окислительный – растворение металла и восстановительный – электрохимическое восстановление компонентов среды. На скорость электрохимической коррозии влияют особенности как самого металла (вид, структура, неоднородности, наличие пленок и покрытий), так и электролитическая среда (состав, концентрация, температура, кислотность) [3]. В результате коррозии на поверхности металла появляются язвы, трещины или равномерный слой продуктов коррозии.

Процесс электрохимической коррозии представляет собой совокупность двух сопряжено протекающих реакций:

1) анодная – переход поверхностных атомов металла в раствор в виде ионов с остав-

лением эквивалентного количества электронов в металле: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$ (окисление металла).

2) катодная – поглощение появившихся в металле избыточных электронов с помощью так называемых деполяризаторов, которыми могут являться атомы, молекулы, ионы раствора, подвергающиеся восстановлению на всей поверхности металла или отдельных ее участках.

Примерами катодных реакций могут служить следующие:

• восстановление ионов водорода в кислой среде

$2H^+ + 2e \rightarrow 2H \rightarrow H_2$;

• восстановление растворенного кислорода в кислой среде

$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$;

• восстановление растворенного кислорода в нейтральной или щелочной среде

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$.

В общей формуле уравнение катодной реакции выглядит так:

$Д + Ze \rightarrow [ДZe]$,

где Д – деполяризатор (окислитель), присоединяющий к себе Z электронов, освобождающихся в результате анодной реакции (ионизации металла).

На анодных участках идет процесс растворения металла, а на катодных – процесс потребления деполяризатора. Поэтому потеря массы металла, т.е. коррозия сосредоточена на анодных участках. В кислых средах катодная реакция разряда ионов водорода проходит быстро. Поэтому и процесс растворения железа идет с большой скоростью. Напротив, в щелочных и нейтральных средах катодная реакция протекает значительно медленнее, в этих условиях железо корродирует с меньшей скоростью [5].

Схематически электрохимическая коррозия показана на рисунке 1.

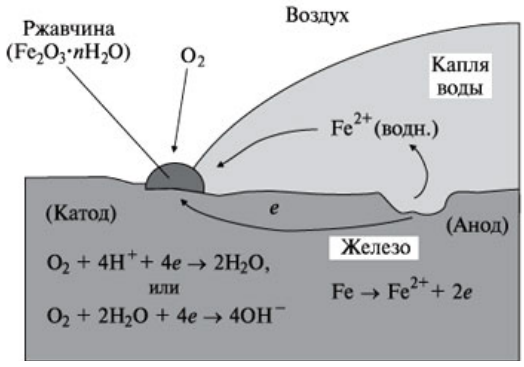

Рис. 1 - Электрохимическая коррозия

Одним из наиболее распространенных способов борьбы с коррозией является ингибиторная защита. На объектах добычи нефти и газа широко применяются ингибиторы коррозии (ИК) с целью предотвращения воздействия на металл труб и оборудования как сильнокислых, так и слабокислых сред. Слабокислую среду представляют такие агрессивные вещества, как сероводород, двуокись углерода, кислород, солевые растворы, слабые растворы органических и неорганических кислот, обычно содержащихся во флюидах нефтяных и газоконденсатных скважин.

Защитное действие ИК связано с изменением в состоянии поверхности защищаемого металла и в кинетике реакций, лежащих в основе коррозионного процесса.

ИК делятся на три группы:

• дезактивирующие или связывающие коррозионные агенты;

• ингибиторы анодного и катодного действия;

• ингибиторы пленочного действия.

Защитное действие ингибиторов второй и третьей группы осуществляется за счет адсорбции. Для ингибиторов второй группы имеет значение величина заряда поверхности металла. Если поверхность данного металла в условиях коррозии заряжена отрицательно, то адсорбируются ингибиторы, относящиеся к катионным поверхностно-активным веществам (ПАВ). Это ИК анодного типа. Анодные ингибиторы замедляют коррозионные процессы за счет снижения скорости анодного процесса путем смещения потенциала коррозирующего металла в положительную сторону с переводом металла в устойчивое пассивное состояние и за счет образования на его анодных участках кроющих защитных пленок. Анодные ингибиторы, добавленные в агрессивную среду в концентрации ниже минимальной, могут вызвать питтинговую коррозию, т.е. в виде отдельных точечных поражений.

Катодные ингибиторы снижают скорость растворения металла за счет повышения перенапряжения катодного процесса. Катодными реакциями при коррозии являются реакции выделения водорода, восстановления кислорода или какого-либо другого деполяризатора. Торможение ингибитором катодных реакций может происходить либо в результате уменьшения концентрации деполяризатора вследствие взаимодействия с ним, либо за счет затруднения доступа деполяризатора к поверхности металла. Для проявления второго эффекта применяются анионные ПАВ, которые называются катодными ингибиторами. В отличие от анодных ингибиторов, катодные ИК при малых концентрациях не вызывают усиления коррозии

Механизм защитного действия ингибиторов пленочного действия в основном заключается в образовании на поверхности металла защитных пленок, с помощью которых осуществляется разделение агрессивной среды и металла. Адсорбция на металле осуществляется за счет полярных групп ИК, а гидрофобная углеводородная часть обращена в сторону раствора. На этой гидрофобной части может происходить адсорбция второго слоя молекул углеводородов. Ингибиторы пленочного действия – это в основном неионогенные ПАВ. Образование защитной ингибиторной пленки на поверхности металла определяется двумя факторами: силой адсорбции и конфигурацией углеводородной цепи молекул ингибитора [5, 6].

В зависимости от состава и значения pH среды, условий работы оборудования, применяемых конструкционных материалов, требований технологии добычи и/или переработки неф-

ти и газа, доступной сырьевой базы и целого ряда других факторов применяют ингибиторы коррозии различного типа и состава.

Эти ингибиторы являются, как правило, поверхностно-активными веществами и относятся к производным азот-, серо-, кислород- и фосфорорганических соединений. Синтезируются они на основе доступного природного и синтетического сырья, зачастую с использованием отходов производства.

Применяемые в нефтегазовой промышленности ингибиторы должны отвечать целому комплексу требований и обладать высоким защитным эффектом при минимальных концентрациях; не оказывать отрицательного воздействия на технологические процессы сбора, подготовки, транспортировки и переработки нефти и газа; быть умеренно токсичными. Главное требование состоит в том, чтобы защитное действие ингибитора было как можно более высоким, т.е. чтобы он с максимальной эффективностью противостоял коррозионному воздействию агрессивных сред [7].

Анализ патентной и научно-технической литературы показал, что имеются десятки компаний, специализирующихся по разработке ингибиторов и технологии их применения. Производство и ассортимент ингибиторов из года в год расширяются, но их состав, технология получения, объем производства тщательно оберегаются фирмами-производителями.

Была проведена систематизация и анализ отобранной патентной информации по используемым веществам в составе ингибиторов коррозии.

Ингибиторы коррозии для сероводородсодержащих сред

В связи с возрастанием добычи сернистых нефтей, содержание H_2S в которых достигает 500 мг/л, в последние годы отмечается усиленное повреждение металлического оборудования нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности из-за сероводородной коррозии. Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и способствует разрушению металлических конструкций в результате электрохимической, а также химической коррозии и водородного охрупчивания. Интенсивность сероводородной коррозии возрастает с повышением парциального давления сероводорода и концентрации сульфидов. К особенностям ингибирования в сероводородсодержащих средах относится наблюдаемое на практике синергетическое действие ингибитора и H_2S.

В качестве основы ингибиторов коррозии для сероводородсодержащих сред используются:

- высшие алифатические амины и их соли;
- алкилзамещенные этаноламины;
- диамин;
- алкилированные полиамины;
- моноолеаты диаминов (часто добавляются к углеводородным топливам и минеральным маслам);
- оксиды аминов (N-оксид);
- соли дициклогексиламинов и жирных кислот;
- производные лутидина, оксихинолина, акридина, пиридина, имидазолина;
- фосфоросодержащая кислота, этаноламин.

Некоторые составы приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Составы ингибиторов коррозии для серосодержащих сред

Основной компонент	Добавка
Фосфоросодержащая кислота, этаноламин	Неионогенное ПАВ
Таловое масло, полиэтиленполиаминамин, пятиокись фосфора, неонол	Растворитель
Смесь фосфитов	
Дичетвертичные соли 2-(хинолил-4)бензимидазола	
Полиэтиленполиамины, олеиновая кислота	Растворитель, диспергатор
Бромистый алкил, гексаметилентетрамин	Растворитель
Монохлоруксусная кислота, гексаметилентетрамин	Неионогенное ПАВ
Продукт взаимодействия борной кислоты, диэтаноламина и смеси жирных кислот	Растворитель
Продукт взаимодействия амина, диэтаноламина и смеси жирных кислот	Неионогенное ПАВ, растворитель
Продукт взаимодействия талового масла или олеиновой кислоты и амина	Неионогенное ПАВ, растворитель
Продукт присоединения окиси этилена к жирному амину и последующего взаимодействия полученного продукта с органической кислотой	
Имидазолин, 2-гидроксиалканкарбоновая кислота, гликоль	Углеводородный растворитель
Смесь имидазолина с аминами	
Имидазолин, хлористый бензил	
Азотсодержащее вещество, алкилимидазолин	Неионогенное ПАВ, толуол
Тяжелые пиридиновые основания, фенольная смола	Одноатомные спирты, сивушное масло
Жирный амин	Растворитель
Остатки СЖК С21 и выше, моноэтаноламин, оксиэтилированные фенолы	Алкилпиридины или пиридиновые основания
Смеси имидазолинов,аминов, пиперазинов (1-диэтилендиамино-2-алкил-2-имидахолинов, моноамидов-алкилоилтриэтиленаминов и 1,4-диалкилоилпиперазинов)	Растворитель (ацетон, ароматические углеводороды)
1-фурфуролокси-3-бензиламинопропанол-2	
N-ацетил-2(2,3-дигидроксициклопентенил)анилин	

Ингибиторы коррозии для кислородсодержащих сред

Кислородсодержащие соединения нефти представлены карбоновыми кислотами различного строения, смолистыми соединениями. К ним следует отнести и воду, которая может появиться в процессах деструктивной переработки нефти в результате гидрирования кислородсодержащих соединений. Содержание кислорода в нефтях колеблется от 0,1 до 1,0%.

Нафтеновые и высшие кислоты (C_{13} - C_{18}) найдены во всех нефтях, но в незначительных количествах (от сотых долей до 3,0%). Распределение кислот по фракциям нефти неодинаково. В бензиновых и лигроиновых фракциях их, как правило, очень немного, в керосиновых дистиллятах может быть несколько больше, но в масляных фракциях их содержание доходит до 2—3%. Нафтеновые кислоты содержат карбоксильную группу, что позволяет отнести их к карбоновым кислотам C_nH_mCOOH. По химическим свойствам они сходны с жирными кислотами, с щелочами образуют соли:

$$C_nH_mCOOH + NaOH = C_nH_mCOONa + H_2O.$$

Эта реакция позволяет выделить нафтеновые кислоты из нефтяных фракций. Нафтеновые кислоты даже не очень низкокипящих фракций представляют собой сложные многокомпонентные смеси. Они вызывают коррозию оборудования установок первичной переработки нефти, работающего при 200—400°С, затрудняют обессоливание нефти на установках ЭЛОУ.

Нафтеновых кислот (молекулярная масса 220—350) больше содержится в нефтях нафтенового основания, чем парафинистых. Высоким содержанием нафтеновых кислот отличаются нефти Бакинского района и Черноморские.

В качестве основы ингибиторов коррозии для кислородсодержащих сред используются:

- первичные амины $C_8 – C_{25}$ или их смеси;
- неонолы;
- фосфорная кислота;
- диэтиленгликоль;
- таловое масло;
- ароматические углеводороды (Нефрас);
- крекинг-остаток.

Некоторые составы приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Составы ингибиторов коррозии для кислородсодержащих сред

Основной компонент	Добавка
Первичные амины $C_8 – C_{25}$	Неионогенное ПАВ, растворитель
Таловое масло, амины жирного ряда	Неионогенное ПАВ, растворитель
Моноэтаноламин, фосфорная кислота	Растворитель
2-алкилимидазолин, кубовые остатков СЖК	ПАВ ОП-7 или ОП-9
Легкокипящие амины, эфиры, этиленгиликоли	Сульфат кобальта, гидрохинон, оинол, оксим
Монометиламин и диметиламин, формальдегид	Растворитель, диспергатор
Продукт конденсации моноэтаноламина и фенола	Одноатомные спирты

Ингибиторы совместного действия (сероводородсодержащие и углекислотные среды)

Для газовых и нефтяных месторождений характерна также углекислотная коррозия, концентрация углекислого газа в которых может достигать 0,7...1,6 %. К особенностям действия диоксида углерода относится:

1) увеличение скорости катодного выделения водорода;

2) образование карбонатно-оксидных пленок.

Кроме того, при растворении CO_2 происходит подкисление электролита, что стимулирует коррозию стали.

Защита от коррозии данного типа возможна по двум направлениям:

– использование ингибиторов, эффективно тормозящих катодный процесс;

– применение реагентов-нейтрализаторов, которые будут повышать pH до 8…10 и этим способствовать формированию на металле защитных карбонатно-оксидных слоев.

Одновременное присутствие в среде сероводорода и углекислого газа усиливает коррозионный процесс, однако установлено, что в малых концентрациях ионы HCO_3^- ингибируют действие другого, более сильного стимулятора – H_2S, то есть имеет место конкурентная адсорбция.

В качестве основы ингибиторов совместного действия (сероводородсодержащих и углекислотных сред) используются:

- α-аминоспирты C_8-$C_{20;}$
- вещества на основе жирной кислоты;
- первичные алифатические амины или изоалканы в смеси с кислотой и формальдегидсодержащими соединениями.

Некоторые составы приведены в табл. 3.

Таблица 3 – Составы ингибиторов коррозии сероводородсодержащих и углекислотных сред

Основной компонент	Добавка
Полиэфир, фосфоросодержащий агент, аминосодержащий агент	Смесь моноалкиловых эфиров и моно- или диэтиленгликолей
Смесь производных циклогексиловых эфиров (синтетическое масло)	Дипроксамин
Побочный продукт гидрирования бензола	

Ингибиторы коррозии бактерицидного действия

Основным возбудителем анаэробной коррозии являются СВБ, ответственные за восстановление сульфатов до сероводорода. Есть предположение, что бактерии используют поляризованный водород с поверхности металла для сульфатредукции. Водород используется бактериями для восстановления сульфатов до суль-

фидов. В отсутствие активности СВБ катод поляризуется, и коррозия прекращается. Микробной сульфатредукцией называют восстановление микроорганизмами полностью или частично окисленных минеральных соединений серы в анаэробных условиях (бескислородная среда или без участия кислорода в процессе) за счет окисления органического вещества или водорода. Этот процесс был открыт русским химиком Н.Д. Зелинским в 1890–1893 гг. Среди всех видов бактерий СВБ представляют наибольшую коррозионную опасность. Как продукт анаэробного дыхания, они продуцируют в среде сероводород путем поглощения водорода и восстановления сульфатов, сульфитов, тиосульфатов и других соединений серы в сульфиды.

В качестве основы ингибиторов бактерицидного действия используют: первичные алифатические амины фракции $C_8 – C_{18}$; продукты взаимодействия первичных и вторичных алифатических аминов с техническим диметилфосфитом. Некоторые составы приведены в табл. 4.

Таблица 4 – Составы ингибиторов коррозии бактерицидного действия

Основной компонент	Добавка
Первичные алифатические амины фракции $C_8 – C_{18}$ и производное фосфоросодержащей кислоты (фосфористая кислота и многоатомный спирт)	
Продукт взаимодействия тетраметилдипропиленамина с алкилбромидами	
Продукт на основе гетероциклических азотсодержащих соединений и эфира монохлоруксусной кислоты	
Фосфат мочевины, эфир ортофосфорной кислоты и триэтаноламина Оксиэтилендифосфоновая кислота	Вода Хлорид цинка, бис-арилсульфонат аммония
Смесь одно- и многоатомных спиртов, полиакриловая кислота и/или ее соль	Лигносульфонат
Моноэтаноламин, ортофосфорная кислота	

Литература

1. Кузнецов Ю.И., Вагапов Р.К., Игошин Р.В. Возможности защиты ингибиторами коррозии оборудования и трубопроводов в нефтегазовой промышленности // Журнал "Территория нефтегаз". – 2010. - №1.
2. Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Журнал "Инженерная практика". – 2010. - №6.
3. Мукатдисов Н.И., Фархутдинова А.Р., Елпидинский А.А. Опыт эксплуатации системы измерения скорости коррозии «Моникор-2М», поставленной в рамках НИУ КНИТУ // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. - №2. – С.174-177.
4. Фархутдинова А.Р., Мукатдисов Н.И., Елпидинский А.А., Гречухина А.А. Изучение влияния ингибиторов коррозии на эффективность реагентов-деэмульгаторов // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15. - №18. – С.85-87.
5. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения – М.: Недра, 1976. - 193 с.
6. Гафаров Н.А., Гончаров А.А., Кушнаренко В.М. Коррозия и защита оборудования сероводородсодержащих нефтегазовых месторождений. - М: Недра, 1998, 437 с.
7. Мустафин Ф.М., Быков Л.И., Гумеров А.Г. Промысловые трубопроводы и оборудование. - М: Недра, 2004, 662 с.

© **А. Р. Фархутдинова** – асп. каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, alfa105@mail.ru; **Н. И. Мукатдисов** - магистр той же кафедры, NiMif@list.ru; **А. А. Елпидинский** - канд. техн. наук, доц. той же кафедры, sinant@yandex.ru; **А. А. Гречухина** - канд. техн. наук, доц. той же кафедры.