

УДК 628.543.3/9

КОСМИНА М. М., НОСАЧОВА Ю. В. *, ШАБЛІЙ Т. О.
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ ІНГІБІТОРНОГО ЗАХИСТУ МЕТАЛЕВИХ ПОВЕРХОНЬ В АГРЕСИВНИХ ВОДНО-НАФТОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

В даній роботі було детально досліджено ефективності інгібування корозійних процесів в агресивних водно-нафтових середовищах. За допомогою масометричного методу визначено ефективність інгібування та швидкість протікання корозії. Визначено, що на швидкість протікання процесу корозії впливає мінеральний склад розчину та склад кородуючого металу. Результати показують, що нафта хоч і знижує швидкість корозії за рахунок утворення плівки на поверхні металу, але при підвищенні вмісту карбонових кислот наявність нафти ніяким чином не впливає на швидкість корозії.

Ключові слова: корозія металів, нафтовмісні середовища, інгібіторний захист, алкілімідозолін

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2024.319148

*Corresponding author: j.nosachova@gmail.com

Received 21 November 2024; Accepted 05 December 2024

Постановка проблеми. Одним із суттєвих факторів, що негативно впливає на роботу нафтопромислового обладнання, є внутрішня корозія устаткування. Саме корозія становить велику небезпеку для резервуарів, трубопроводів та іншого обладнання в системі видобування, транспортування та зберігання нафти і нафтопродуктів [1, 2]. Це складне явище, яке виникає через взаємодію металів з компонентами водно-нафтового середовища, такими як вода, органічні кислоти, сірководень, діоксид вуглецю та мінеральні солі. Корозія викликає руйнування обладнання, зменшує ефективність технологічних процесів і часто призводить до аварій із серйозними економічними та екологічними наслідками.

Вуглеводні, які входять до складу нафти та моторних палив у чистому вигляді, за відсутності води корозійно неактивні по відношенню до металів. Небезпечними у корозійному відношенні вони стають за наявності в них сірчистих сполук (меркаптанів, сірководню, сірчистого газу тощо), цим обумовлене підвищення агресивності середовища. Крім того, наявність органічних кислот, мінеральних солей, підвищення температури середовища призводять до суттєвого зростання ступеня корозії за рахунок реалізації різних корозійних механізмів. Електрохімічна корозія обумовлена наявністю води, що діє як електроліт, який сприяє утворенню корозійних комірок на поверхні металів. Сульфідна корозія реалізується у присутності сірководню – утворюються сульфіди металів, що викликають піттинг-корозію (локальні глибокі пошкодження). Присутність органічних кислот у нафті може посилювати корозійні процеси за рахунок протікання кислотної корозії. При транспортуванні нафти у водно-нафтових сумішах абразивні частинки, що містяться в нафті, можуть викликати механічне пошкодження поверхні, посилюючи корозію [3].

У переважній більшості випадків корозія промислового обладнання протікає за електрохімічним механізмом у разі контакту металу з водним мінералізованим середовищем. Тому доцільно використовувати саме інгібіторний захист обладнання від процесів корозії.

Відомо, що інгібітори корозії – це речовини, введення яких у відносно невеликих кількостях в агресивне середовище викликають помітне сповільнення корозії металів. По суті це речовина, яка гальмує процес корозії за рахунок конкуруючої адсорбції з частинками активаторів та утворення на металевій поверхні

захисних адсорбційних або фазових плівок, іноді з бар'єрними властивостями. Інгібітори корозії впливають на кінетику електродних процесів, які проходять під час корозії, а також характеризуються здатністю утворювати на металі оксидні, гідрооксидні або інші плівки і переводити метал у пасивний стан.

Тривале використання вуглецевої сталі в корозійно агресивних середовищах під час видобутку та використання нафти та газу вимагає застосування ефективних інгібіторів корозії. При цьому до інгібіторів корозії висуваються певні вимоги. Вони повинні забезпечувати необхідну захисну дію під час тестування в модельних системах як за умов високих тисків та температур, так і за звичайних умов: температура +40 °С, тиск 1 атм.; а також за умов високих швидкостей потоку та наявності в ньому абразивних частинок [5].

Інгібітор повинен мати низьку температуру застигання (не менше – 50 °С), високу розчинність у корозійному середовищі та високу адсорбційну здатність, а також не повинен впливати на стабілізацію водонафтових емульсій.

За механізмом дії інгібітори поділяються на адсорбційні та пасиваційні.

Інгібітори-пасиватори сприяють формуванню на поверхні металу захисної плівки та переходу металу в пасивний стан. Найбільш широко пасиватори застосовуються для боротьби з корозією у нейтральних або близьких до них середовищах, де корозія протікає переважно з кисневою деполяризацією. Механізм дії таких інгібіторів в основному, визначається їх хімічним складом та будовою. Серед неорганічних речовин-окиснювачів вони представлені нітритами, молібдатами, хроматами. Існують пасиватори, які утворюють з іонами металу, що кородує, важкорозчинні сполуки – поліфосфати, силікати, карбонати лужних металів. Окрему групу складають органічні сполуки, які не є окиснювачами, але сприяють адсорбції розчиненого кисню на металі, що приводить до його пасивації. Ефективність інгібуючої дії більшості органічних сполук визначається їх адсорбційною здатністю у разі контакту з поверхнею металу. Як правило, ця здатність досить велика через наявність в цих молекулах атомів або функціональних груп, що забезпечують активну адсорбційну взаємодію інгібітора з металом. Такими активними групами можуть бути азот-, сірко-, кисень- та фосфоровмісні групи, які адсорбуються на металі за донорно-акцепторними та водневими зв'язками.

Найбільш поширеними є інгібітори на основі азотовмісних сполук [5]. Захисний ефект виявляють аліфатичні аміни та їхні солі, аміноспирти, амінокислоти, азометини, аніліни, гідразиди, іміди, акрилонітрили, іміни, азотовмісні п'ятичленні (імідазоліни, бензотриазолі, бензімідазолі тощо) та шестичленні гетероцикли. Знайшли застосування феноли, циклічні та лінійні ефіри, ефіри алілових спиртів, бензальдегіди та бензойні кислоти, спирти, діоксани тощо.

Проте органічні інгібітори класу амінів, імідазолінів, амідів та їх похідних знижують швидкість загальної корозії, але не завдають істотного впливу на кількість відмов технологічного обладнання та трубопроводів. Крім того органічні інгібітори даного типу мало вивчені для різних конструкційних металів, що використовуються в технологічному обладнанні нафтопромисловості [6].

Метою дослідження було вивчення закономірностей перебігу корозійних процесів для ряду металів у водно-нафтових середовищах різного складу для з'ясування механізму інгібування та ефективного підбору типу інгібітора корозії.

Методика роботи

Під час проведення досліджень були використані в якості інгібіторів корозії наступні речовини:

- алкіламідазолін (ІмАмПАВ) (являє собою похідні 4,5-дигідро-1,3-діазола (або 4,5-дигідроімідазола);
- інгібітори, отриманні з соняшникової олії та поліалкіленполіаміну (АС-1), етилендіаміну (АС-2);

Для вивчення корозійних процесів у розчинах з нафтою було вирішено використовувати наступний склад модельного розчину: 140 см³ NaCl (30 г/дм³), 10 см³ нафти, 0,75 та 1,5 см³ концентрованої оцтової кислоти.

В якості кородуючих матеріалів у дослідженні були використані зразки металів міді (М2), латуні (Л62), сталі (Ст3 та Ст20).

Ступінь корозії визначали масометричним методом. Для випробувань готувалися зразки металів у вигляді прямокутних пластин. Перед випробуванням зразки шліфували вручну, потім полірували механічно тонким абразивним матеріалом до повного видалення рисок, що залишаються від шліфування, маркували. Знежирення проводили етиловим спиртом, зважували на аналітичних вагах з точністю $\pm 0,0001$ г. Після випробувань протягом 6 годин з поверхні металу видаляли продукти корозії, пластини промивали, висушували і знову зважували.

Швидкість корозії (W) визначали за формулою:

$$W = \frac{(Mn - Mk)}{S \cdot \tau}, \text{ г/(м}^2\cdot\text{год)} \quad (1)$$

де Mn – початкова маса зразка, г;

Mk – маса зразка після дослідження, г;

S – площа зразка, м²;

τ – тривалість досліджень, год.

Коефіцієнт зниження швидкості корозії (J) розраховувал за формулою:

$$j = \frac{W_i}{W_x}, \quad (2)$$

де W_i – швидкість корозії у присутності інгібітора, г/(м²·год);

W_x – швидкість корозії холостої проби, г/(м²·год).

Ступінь захисту металу від корозії (Z) розраховували, виходячи із коефіцієнту зниження швидкості корозії, за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{j}\right) \cdot 100\%, \quad (3)$$

де j – коефіцієнт зниження швидкості корозії.

Виклад основного матеріалу

Основним фактором, що впливає на корозійну активність агресивного середовища, є співвідношення нафти і води. Зі збільшенням вмісту води в бінарній водонафтовій емульсії відбувається розшарування останньої з виділенням води як відокремленої фази. Пластова вода, що контактує з нафтою, є досить мінералізованою. Вона може містити мінеральні дисперсні частинки (глина, пісок тощо); розчинені хлориди, карбонати, бікарбонати, сульфати кальцію, магнію, натрію, калію та заліза; газоподібні домішки: H₂S, CO₂, O₂, вуглеводневі гази. Мінералізована водна фаза відноситься до хлоридно-натрієвого типу, в якій превають хлориди натрію і кальцію, гідрокарбонати кальцію; міститься невелика кількість сульфатів з практично нейтральною реакцією середовища (рН 6,5÷7,5).

В роботі проводили дослідження щодо визначення показників швидкості корозії для трьох типів модельних розчинів, які імітували мінералізовані водно-нафтові суміші і які відрізнялися за співвідношенням компонентів нафта: оцтова кислота. Крім того, дослідження проводились для різних видів металів: мідь, латунь, сталь. Результати досліджень представлені в таблиці 1.

Перший тип розчину, що містив лише емульсію води з нафтою, прогнозовано не мав чітко виражених кородуючих властивостей для всіх видів металів. Швидкість корозії була на рівні 0,0006–0,009 г/(м²·год). При додаванні оцтової кислоти, що моделювала наявність карбоксильних речовин у нафтових сумішах, корозійна агресивність середовищ підвищувалася у 10 – 200 разів, в залежності від типу металу. Для міді значення швидкості корозії мали найменші значення – 0,05 г/(м²·год) при концентрація нафти 10 см³/дм³ та оцтової кислоти 10 мг/дм³. Найбільші значення швидкості корозії були характерні для сталі до 0,2 г/(м²·год).

Тому для подальших досліджень визначення ефективності запропонованих інгібіторів в якості корозійно агресивних середовищ використовували водно-нафтові емульсії з додаванням оцтової кислоти.

В якості інгібуючого реагенту застосовували відомий інгібітор – алкілімідазолін та синтезовані інгібітори АС-1 та АС-2 на основі соняшникової олії.

Результати визначення ефективності інгібіторів корозії представлені на рис. 1 – 2.

Як видно з рисунків, застосування алкіламідозаліна та інгібіторів АС-1, АС-2 в дозах 5 – 10 мг/дм³ забезпечує захист від корозії на рівні 85 – 95 %. Подальше збільшення дози інгібітора є недоцільним, так як не відбувається значного зростання ступеня захисту від корозії.

Виходячи зі структури алкілімідазоліну та його похідних, можна припустити, що молекули адсорбуються на поверхні металу саме атомами азоту, а вуглеводневі радикали, що мають гідрофобні властивості, направлені в сторону розчину і відштовхують воду і частину агресивного середовища від поверхні металу. При цьому разом з гідрофобністю дані групи забезпечують екранування значної частини поверхні. Адсорбційним центром в даному випадку виступають атоми азоту, що пояснюється електронним перерозподілом у молекулі. Завдяки цьому атом азоту дістає частково позитивний заряд.

Таблиця 1 – Швидкість корозії металів у водно-нафтових сумішах різного складу з постійною мінеральною складовою (140 см³ NaCl концентрацією 30 г/дм³)

Метал	Концентрація нафти, см ³ /дм ³	Концентрація оцтової кислоти, мг/дм ³	Швидкість корозії, W, г/(м ² ·год)
Мідь	10	0	0,009
Латунь			0,0006
Ст3			0,007
Ст20			0,001
Мідь	10	5	0,08
Латунь			0,06
Ст3			0,2
Ст20			0,16
Мідь	10	10	0,05
Латунь			0,11
Ст3			0,2
Ст20			0,19

Згідно з результатами досліджень, ефективність захисту від корозії при використанні інгібіторів на основі амідозолінів досягає 90 % у розчинах з нафтою вже в дозах 5 – 10 мг/дм³, де використовувались зразки міді, латуні. Для зразків зі сталі Ст 3 та сталі Ст 20 ефективність була дещо меншою, хоча і трималася на рівні 80 – 90 %.

Враховуючи те, що в основному, обладнання нафтопромисловості виготовляється зі сталі, потрібно шукати більш ефективні інгібітори або методи зниження корозійного впливу.

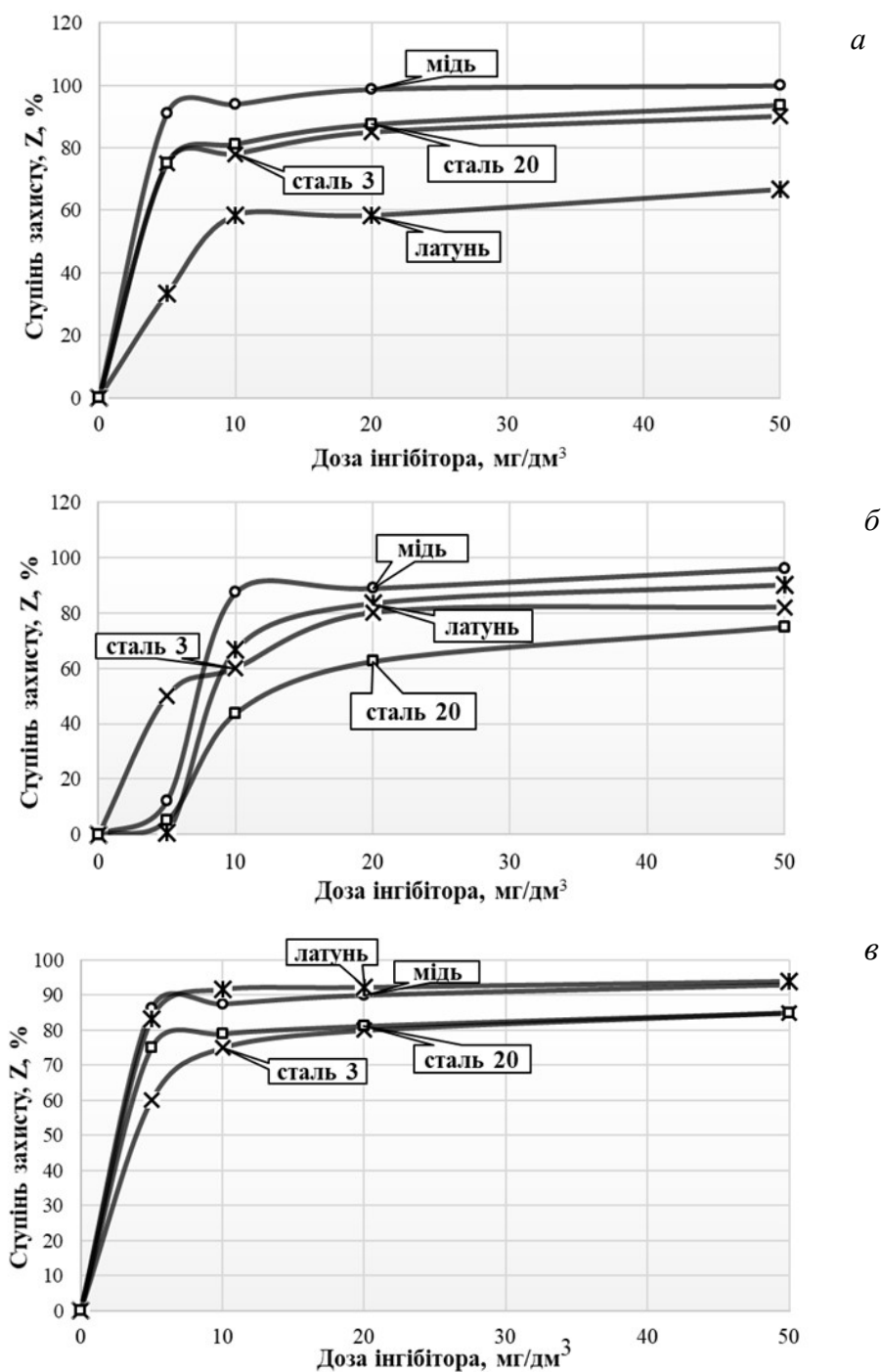


Рис. 1 – Ефективність захисту металів від корозії в залежності від дози інгібітора в модельних сольових розчинах NaCl з концентрацією нафти 10 см³/дм³ та оцтової кислоти 5 мг/дм³ (а – алкілімідазолін, б – АС-1, в – АС-2)

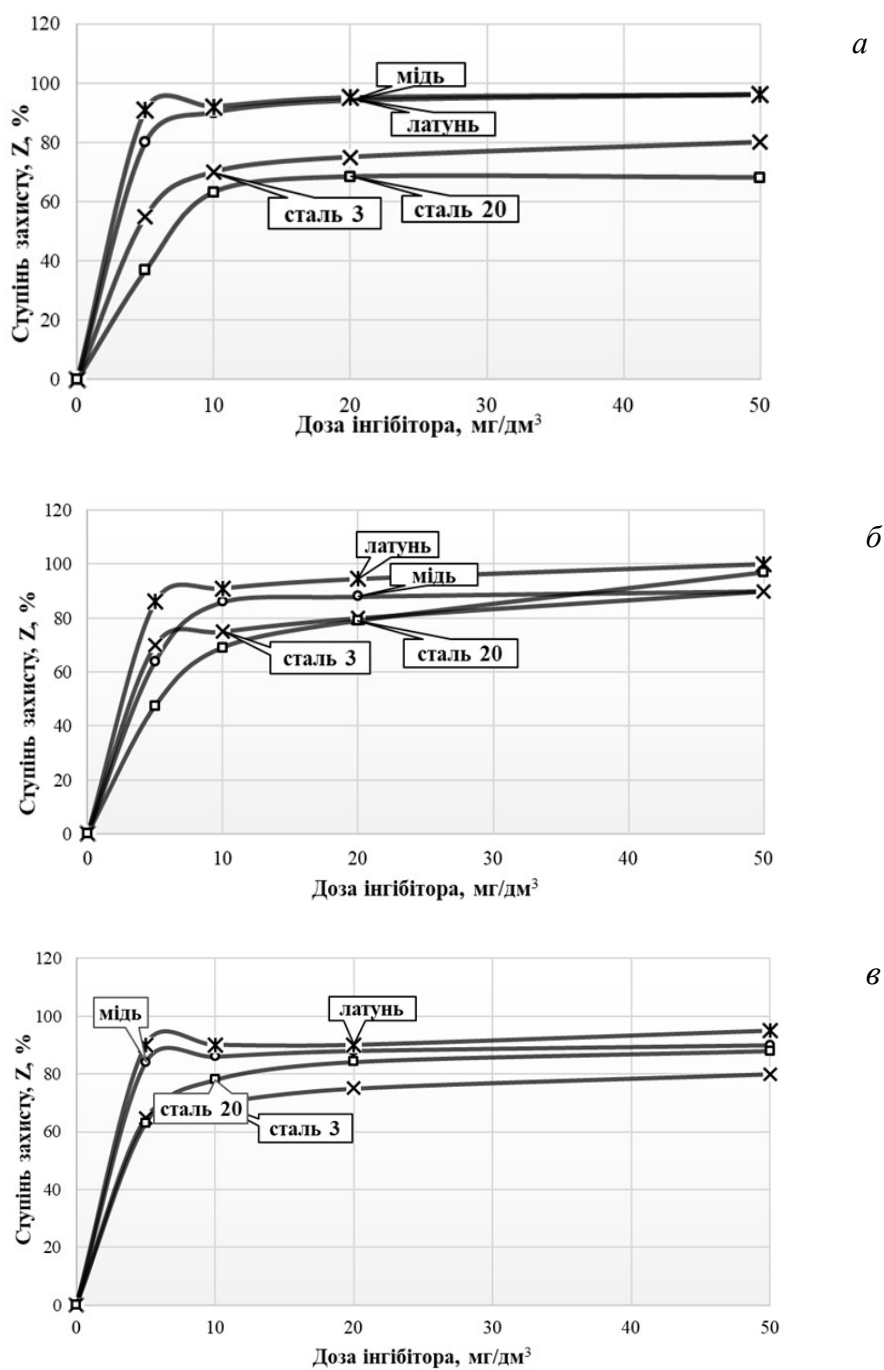


Рис. 2 – Ефективність захисту металів від корозії в залежності від дози інгібітора в модельних сольових розчинах NaCl з концентрацією нафти $10 \text{ см}^3/\text{дм}^3$ та оцтової кислоти $10 \text{ мг}/\text{дм}^3$
(а – алкілімідазолін, б – АС-1, в – АС-2)

Список використаної літератури

1. Wiener M. S., Salas B. V. Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. *Corrosion Engineering, Science and Technology. The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, 2018. 53. pp. 80-81.
2. Groysman A. Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels. *Identification, Monitoring and Solutions*, 2014. 297 p.
3. *Corrosion Engineering: Principles and Practice.* / Edited by R.A. Rapp. New York: Wiley, 2012. 912 p.
4. *Corrosion Science and Engineering: Fundamentals and Applications.* / Edited by V.S. Sastri. - Amsterdam: Elsevier, 2017. 960 p.
5. Two α -aminophosphonic acids as corrosion inhibitors for carbon steel in 0.5M HCl: Electrochemical and DFT/MD simulation. / Siham Abdoune . et al. *Journal of Molecular Structure*. 2023.
6. H. Namdar-Asl, F. Fakheri, S. Pour-Ali, R. Tavangar, S. Hejazi. Synthesis and Corrosion Inhibition Study of 1-Aminobenzotriazole for Mild Steel in HCl Solution: Electrochemical, Surface Analysis, and Theoretical Investigations. *Progress in Color Colorants Coating* 17 (2023), 61-74.

Mykola Kosmyna, Yuliia Nosachova, Tetyana Shablii

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF INHIBITOR PROTECTION OF METAL SURFACES IN AGGRESSIVE WATER AND OIL ENVIRONMENTS

The article analyzes the problems associated with the occurrence of corrosion processes of equipment during oil and gas production. The main anti-corrosion methods and means used in modern conditions are considered.

In the vast majority of cases, the corrosion of industrial equipment proceeds by an electrochemical mechanism when the metal is in contact with an aqueous mineralized environment, therefore it is advisable to use the inhibitory protection of the equipment against corrosion processes. It is known that corrosion inhibitors are substances, the introduction of which in relatively small quantities into an aggressive environment causes a noticeable slowing down of metal corrosion. In fact, it is a substance that inhibits the corrosion process due to competitive adsorption with particles of activators and the formation of protective adsorption or phase films on the metal surface, sometimes with barrier properties. Corrosion inhibitors affect the kinetics of electrode processes that occur during corrosion, and are also characterized by the ability to form oxide, hydroxide or other films on the metal and transfer the metal to a passive state.

Taking into account the mechanism and conditions of corrosion processes during the extraction and transportation of oil-containing products and gas condensate, a chemical method of equipment protection was chosen for research.

Known inhibitors based on phosphonic acids, as well as synthesized substances based on sulfonates, imidazolines, and diamines, were used as chemical agents in the research.

As a result of the research, the effectiveness of protecting metals from corrosion was evaluated depending on the composition of the highly mineralized environment, the type of metal, the type of inhibitor and its concentration, and the effectiveness of the developed scale stabilizer (sodium nitrile dimethyl sulfonate) was evaluated in comparison with known reagents.

It is shown that the effectiveness of protecting metals from corrosion in water-oil mixtures using alkylimidazoline inhibitors and inhibitors developed on the basis of sunflower oil and polyalkylene polyamine (AC-1), ethylenediamine (AC-2) reaches 90% in doses of 5 - 50 mg/dm³.

Keywords: metal corrosion, oil-containing media, inhibitor protection, alkylimidazoline

References

1. Wiener M. S., Salas B. V. (2018). Corrosion in systems for storage and transportation of petroleum products and biofuels. *Corrosion Engineering, Science and Technology. The International Journal of Corrosion Processes and Corrosion Control*, (53), 80-81.
2. Groysman A. (2014). Corrosion in Systems for Storage and Transportation of Petroleum Products and Biofuels. *Identification, Monitoring and Solutions*, 297 p.
3. Edited by R.A Rapp, (2012). *Corrosion Engineering: Principles and Practice*. New York: Wiley. 912 p.
4. Edited by V.S. Sastri, (2017). *Corrosion Science and Engineering: Fundamentals and Applications*. Amsterdam: Elsevier, 960 p.
5. Siham Abdoune et al, (2022). Two α -aminophosphonic acids as corrosion inhibitors for carbon steel in 0.5M HCl: Electrochemical and DFT/MD simulation. *Journal of Molecular Structure*.
6. Namdar-Asl, H., Fakheri, F., Pour-Ali, S., Tavangar, R. та Hejazi, S., (2023). Synthesis and Corrosion Inhibition Study of 1-Aminobenzotriazole for Mild Steel in HCl Solution. *Electrochemical, Surface Analysis, and Theoretical Investigations. Progress in Color Colorants Coating*. (17), 61–74.