

**А.Б. Шейн**

Пермский государственный национальный  
исследовательский университет

**А.В. Денисова, О.В. Козловская**

ООО «ФЛЭК»

**В.Г.Рябов**

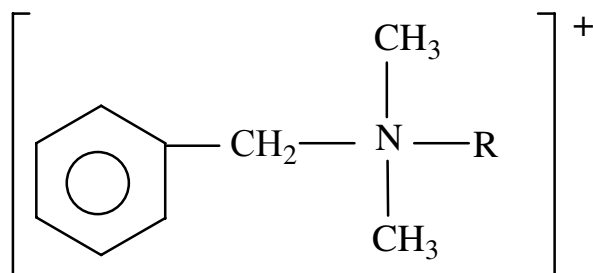
Пермский национальный исследовательский  
политехнический университет

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ЭФФЕКТА АЛКИЛДИМЕТИЛБЕНЗИЛАММОНИЙ ХЛОРИДА В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

*Исследовано влияние содержания сероводорода в модельных средах на защитный эффект алкилдиметилбензиламмоний хлорида гравиметрическим и электрохимическим методами. Определена оптимальная дозировка ингибитора коррозии.*

По совокупности литературных данных наиболее эффективными ингибиторами коррозии (ИК) в сероводородсодержащих средах являются азотосодержащие соединения, в частности, катионные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1], например, катионный ПАВ – алкилдиметилбензиламмоний хлорид (АДБАХ) с длиной углеводородного радикала  $C_{12}$ – $C_{14}$ .

В соответствии с отрицательной заряженностью гидроксида и сульфида железа (II) в нейтральной и кислой области pH [2] органический радикал АДБАХ, представленный группой



обладает способностью к ориентируемой хемосорбции на стальной поверхности с ее прочным экранированием (гидрофобизацией) от действия агрессивных ионов водной среды [3].

По теории А.Н. Фрумкина [4], при адсорбции четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) за счет положительно заряженного атома азота на поверхности металла создается значительный по величине потенциал положительного знака, что приводит к увеличению энергии активации диффузии ионов водорода и замедлению стадии его разряда. В конечном итоге стадия катодного выделения водорода становится лимитирующей, что и объясняет энергетический механизм действия АДБАХ.

При защите нефтепромыслового оборудования от коррозии (подача АДБАХ с помощью насосов-дозаторов) применение данных ИК производится в виде растворов различной концентрации (товарной форме).

Основной акцент при создании товарной формы АДБАХ был сделан на определение оптимального ингибирующего состава (активная основа – растворитель), удовлетворяющего основным производственным требованиям: защитный эффект более 80 % при минимальном расходе, низкой стоимости и температуре застывания до  $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ . В данной статье представлены результаты защитного действия АДБАХ, содержащего 20 % активной основы.

По способности к снижению межфазного равновесия водные растворы электролитов имеют устойчивую тенденцию к расположению в ряд  $\text{NaCl} < \text{CaCl}_2 < \text{MgCl}_2$  [5].

Несомненным преимуществом является то, что в растворах NaCl поверхность металла покрыта адсорбированными ионами хлора, которые способствуют электростатической адсорбции аминов, в том числе катионных ПАВ. По степени усиления гидрофобного взаимодействия анионы располагают в ряд:  $\text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{SCN}^- > \text{Cl}^-$ . При исследованиях были использованы модельные коррозионные среды, представляющие собой 3 % NaCl, содержащие 60, 100, 150 мг/дм<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S.

Исследование данных концентраций сероводорода в модельной среде обусловлено их средними значениями, установленными в водах региона Пермского края, Республик Татарстан, Башкортостан и Казахстан.

Рядом исследований скорости коррозии стали в водных средах установлено повышение защитного действия азотсодержащих ИК при наличии H<sub>2</sub>S, а зачастую и с ростом его концентрации [6, 7]. Это объясняется созданием адсорбционных «мостиков» между ионами Fe<sup>2+</sup> и гидросульфид-ионом с приобретением плакированной поверхностью

отрицательного заряда. При наличии в данной системе азотсодержащего соединения с избыточным позитивным зарядом на атоме (атомах) азота происходит его облегченная адсорбция с электростатическим (хемосорбционным) удержанием и стабилизацией защитной пленки сульфидов железа. Это препятствует не только проникновению сероводорода к корродирующему железу, но и перекристаллизации стабильных форм сульфидов (макинавита, пирита) в менее стабильные соединения (грейгит, пирротин), и одновременно снижает количество поглощаемого сталью водорода.

В водной минерализованной среде, не содержащей  $H_2S$ , катионный ингибитор Катамин АБ (АДБАХ) даже в концентрации до  $200 \text{ мг/дм}^3$  незначительно снижает скорость коррозии с  $\approx 2,1$  до  $\approx 1,25 \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  на протяжении 6 ч [8]. Его защитный эффект начинает проявляться только в области концентраций  $H_2S \geq 25 \text{ мг/дм}^3$ . На основании этого при выполнении лабораторных исследований была принята начальная дозировка ИК  $25 \text{ г/дм}^3$ .

Защитный эффект (Z) ИК оценивали традиционными методами: гравиметрическим и электрохимическим.

Абсолютную скорость коррозии металла ( $V_k$ ) определяли по потере массы стали марки Ст. 3 при температуре  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 5 ч гравиметрическим методом на установке типа «колесо» по «Методике проведения коррозионных испытаний в закрытых системах» (ПермНИПИ-нефть, 1981 г.) с последующей оценкой защитной способности ИК по ГОСТ 9.506–88.

Для оценки влияния ИК на кинетику катодного выделения водорода и анодного растворения стали использовали электрохимический метод. Результаты обрабатывались в соответствии с теоретическими представлениями о механизме действия ИК [9–12].

Полученные экспериментальные данные представлены в таблице.

В результате исследования товарной формы АДБАХ в модельных коррозионных средах, представляющих собой 3 % NaCl, содержащих 60, 100, 150  $\text{мг/дм}^3 H_2S$ , было установлено следующее:

1) защитный эффект ИК по отношению к низкоуглеродистой стали Ст. 3, определенный гравиметрическим и электрохимическим методами испытаний, повышается при увеличении концентрации  $H_2S$  в воде;

2) оптимальная дозировка ИК при концентрации сероводорода в воде 100 и 150  $\text{мг/дм}^3$  составила  $50 \text{ мг/дм}^3$ , при этом установлен защитный эффект более 80 %, что соответствует ГОСТ 9.506–88;

Влияние концентрации АДБАХ на защитное действие  
по отношению к Ст. 3 в 3%-ном водном растворе NaCl + H<sub>2</sub>S

[H <sub>2</sub> S], мг/дм <sup>3</sup>	Z, %, при концентрации ингибитора, мг/дм <sup>3</sup>		
	25	50	75
<i>Гравиметрический метод</i>			
60	42,8	71,7	81,9
100	54,7	80,9	86,5
150	68,6	89,5	90,8
<i>Электрохимический метод</i>			
60	52,0	76,9	85,3
100	61,5	86,9	91,1
150	72,5	91,7	93,8

3) при дозировке ИК 25 мг/дм<sup>3</sup> во всех исследуемых сероводородных средах не был получен защитный эффект более 80 %.

Результаты лабораторных испытаний ингибитора коррозии носят прикладной характер (нефтедобывающая промышленность) и устанавливают область его применения в агрессивных средах, содержащих определенное количество сероводорода.

### Список литературы

1. Куделин Ю.И., Куликов Н.В., Легезин Н.Е. Влияние концентрации сероводорода на коррозию и водородопроницаемость углеродистой стали // РНТС. Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности / ВНИИОЭНГ. – М., 1977. – № 1. – С. 10–13.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей: пер. с англ. / под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
3. Кузнецов Ю.И. Физико-химические аспекты защиты металлов от коррозии нано- и микрогазовыми покрытиями // Коррозия: материалы, защита. – 2006. – Т. 42, № 1. – С. 3–12.
4. Фрумкин А.Н. Влияние адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов // Основные проблемы в современной теоретической электрохимии. – М.: Мир, 1965. – 302 с.
5. Глущенко В.Н. Обратные эмульсии и суспензии в нефтегазовой промышленности. – М.: Наука, 2008. – 725 с.
6. Кузнецов В.А., Иофа З.А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах // Журн. физ. химии. – 1947. – Т. 21, № 2. – С. 201–214.

7. Влияние ингибиторов серии «Нефтехим» на электродные процессы и коррозию железа в модели сточной воды нефтепромысла, содержащей  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$  и катионы  $\text{Ca}^{2+}$  / Н.И. Подобаев, Ю.К. Шафраник, Л.Ф. Ляшенко, Т.К. Атанасян // ИС. Научно-технические достижения и передовой опыт, рекомендуемые для внедрения в нефтяной промышленности / ВНИИОЭНГ. – М., 1990. – № 9. – С. 36–41.

8. Клыков В.Ю. Методы борьбы с коррозией ГНО в НГДУ «Воткинский» ОАО «Удмуртнефть» // Инженерная практика. – 2010. – № 6. – С. 87–93.

9. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1979. – 103 с.

10. Лошкарев Ю.М. О принципах выбора органических ингибиторов электроосаждения металлов. – Львов: Изд-во АН УССР. 1979. – 81 с.

11. Поставная Г.Г. Коррозия и защита металлов: метод. указания к лаб. работам. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1998. – 40 с.

12. Техника экспериментальных работ по электрохимии, коррозии и поверхностной обработке металлов / под ред. А.Т. Куна. – СПб.: Химия, 1994. – С. 314.

Получено 20.06.2012