

УДК 620.197.3

## ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ В ХЛОРИДНО-АЦЕТАТНОМУ РОЗЧИНІ ТА ПЛАСТОВІЙ ВОДІ НІТРОГЕНВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ

З. В. СЛОБОДЯН<sup>1</sup>, Л. А. МАГЛАТЮК<sup>1</sup>, Р. Б. КУПОВИЧ<sup>1</sup>,  
Ю. Я. РІЗУН<sup>1</sup>, Р. М. ЮРКЕВИЧ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

<sup>2</sup> Національна академія сухопутних військ ім. гетьмана Петра Сагайдачного, Львів

Гравіметричними та електрохімічними дослідженнями встановлено, що в хлоридно-ацетатному розчині за перемішування нітрогенвмісні уротропін, карбамід, цистеїн за концентрацій 1 г/л та композиція карбамід + цистеїн мають задовільні інгібувальні властивості. У пластовій воді цистеїн та його композиції з уротропіном і камеддю ефективно гальмують швидкість корозії сталі. Досліджені сполуки є інгібіторами змішаної дії, оскільки сповільнюють обидві електродні реакції.

**Ключові слова:** екологічно безпечні інгібітори, ступінь захисту, синергізм.

Gravimetric and electrochemical studies established that nitrogen-containing urotropin, urea, cysteine of concentrations 1 g/l and the composition of urea + cysteine exhibit satisfactory inhibitory properties in a chloride-acetate solution upon mixing. In stratal water, cysteine and its compositions with urotropin and gum effectively inhibit the rate of steel corrosion. The studied compounds are inhibitors of mixed action, since they retard electrode reactions.

**Keywords:** environmentally safe corrosion inhibitors, degree of protection, synergism.

**Вступ.** Стабільне та продуктивне функціонування газодобувних і газотранспортних систем вимагає врахування всіх ризиків корозійного впливу та застосування ефективних засобів протикорозійного захисту. У деяких випадках можна замінити дорогі леговані сталі на звичайні вуглецеві. Найекономічнішим, достатньо ефективним і технологічним є інгібіторний захист, який повинен забезпечувати зниження швидкості корозії обладнання мінімум до 0,05 mm/year.

Асортимент інгібіторів для захисту обладнання в нафтогазовій промисловості доволі широкий [1]. Промислові інгібітори, здебільшого, містять дві основні групи діючих речовин: піридинові і хінолінові основи та їх солі; похідні імідазолу [2–6]. Це Visko-804, Servo, Dodicor, серії КХО, Нафтохім, ІНКО-С. Діючі речовини обох груп містять нітроген у тому чи іншому вигляді. Саме нітроген зі своїми вільними парами електронів забезпечує специфічну адсорбцію таких сполук. Однак посилення вимог до екобезпечності інгібіторів, призначених для застосування у нафтогазовій промисловості, змщує увагу дослідників на природні речовини або на їх синтетичні аналоги. Це, зокрема, камеді [7, 8], екстракти рослин [9], вищі жирні кислоти або ж нітрогенвмісні сполуки – уротропін, карбамід, цистеїн тощо [10].

Мета роботи – дослідити протикорозійні властивості та механізм захисної дії уротропіну, карбаміду і цистеїну стосовно сталі 20 у хлоридно-ацетатному розчині та модельній пластовій воді.

**Матеріали та методи досліджень.** Протикорозійні властивості уротропіну (1), карбаміду (2), цистеїну (3) (рис. 1) та композиції на їх основі досліджували за попередньо визначеної концентрації 1 г/л та температури середовища 25°C. Як можливий синергіст використовували ксантанову камедь.

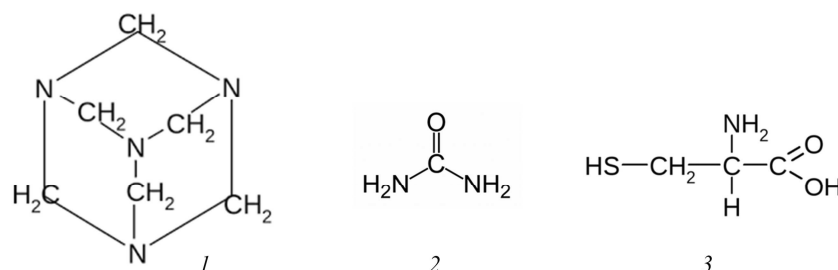


Рис. 1. Структурні формули N-вмісних сполук: 1 – уротропін; 2 – карбамід; 3 – цистеїн.

Fig. 1. Structural formules of N-containing compounds: 1 – urotropin; 2 – urea; 3 – cysteine.

Корозивними середовищами слугували: хлоридно-ацетатний розчин складу 3% NaCl + 0,5% CH<sub>3</sub>COOH та модельний розчин пластової води (базовий склад Семиренківського родовища, г/л: NaCl – 77,4; CaCl<sub>2</sub> – 10,23; MgCl<sub>2</sub> – 3,04; KJ – 0,005; KBr – 0,15; FeSO<sub>4</sub> – 0,08; FeCl<sub>3</sub> – 0,18; NH<sub>4</sub>Cl – 0,1; H<sub>3</sub>BO<sub>4</sub> – 0,06; NaHCO<sub>3</sub> – 0,3).

Порівнювали корозійну тривкість вуглецевої сталі 20 (ДСТУ 7809:2015) та сталей газового сортаменту V150, Q125, P110 [11, 12] у цих середовищах гравіметрично. Подальші випробування захисних властивостей інгібіторів здійснювали на сталі 20.

Гравіметричні випробування виконували на дискових зразках (Ø 2 cm) за динамічних умов (швидкість обертання магнетної мішалки 400 cycles/min). Підготовку зразків здійснювали за відомими методиками [13].

Швидкість корозії  $K_m$  (г/(см<sup>2</sup>·h)) розраховували за формулою:

$$K_m = (m_1 - m_2) / (S \cdot \tau), \quad (1)$$

де  $m_1$ ,  $m_2$  – початкова вага зразка та після експозиції в корозивному середовищі і усунення продуктів корозії, відповідно, г;  $S$  – загальна площа зразка, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – тривалість експозиції зразка в корозивному середовищі, h.

Ступінь інгібіторного захисту ( $Z$ , %) розраховували за формулою

$$Z = (K_m - K_{inh} / K_m) \cdot 100\%, \quad (2)$$

а коефіцієнт гальмування –

$$\gamma = K_m / K_{inh}, \quad (3)$$

де  $K_m$  і  $K_{inh}$  – швидкості корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах, відповідно.

Електрохімічні дослідження здійснювали на потенціостаті IPC-Pro з програмним забезпеченням у потенціодинамічному режимі з розгорткою потенціалу 1 mV/s. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний Ag/AgCl, допоміжний – платиновий. Струми корозії та константи Тафеля визначали графоаналітичним методом.

**Результати та їх обговорення.** Швидкість корозії сталі 20 у хлоридно-ацетатному розчині незначно відрізняється від швидкостей корозії сталей V150, Q125 і P110 (рис. 2). За динамічних умов ці швидкості помітно вищі порівняно зі

статичними. Тому всі подальші випробування захисних властивостей потенційних інгібіторів виконували на доступнішій сталі 20 за динамічних умов.

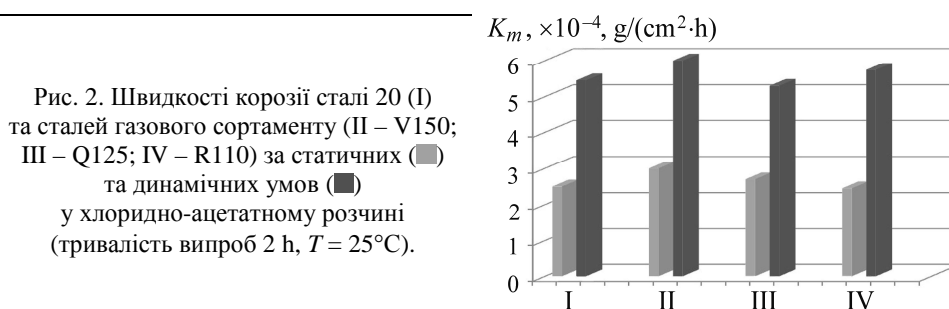


Fig. 2. Corrosion rates of steel 20 (I) and steels of gas range (II – V150; III – Q125; IV – R110) under static (■) and dynamic conditions (■) in a chloride-acetate solution (testing time 2 h,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ ).

Всі досліджені речовини проявили інгібіторні властивості стосовно сталі 20 зі середнім ступенем захисту  $Z = 40\text{...}50\%$  (табл. 1). У слабкокислому хлоридно-ацетатному середовищі найнижча ефективність уротропіну, хоча в хлоридній кислоті це достатньо сильний інгібітор [14]. Найвищу ефективність за концентрації 1 г/л показали цистеїн та карбамід: 67 та 68% з відповідним показником гальмування швидкості корозії  $\gamma = 3,1$ . Зниження здатності молекули уротропіну адсорбуватися на поверхні сталі можливо пов'язане з конкурентною адсорбцією карбоксильних груп ацетатної кислоти.

**Таблиця 1. Вплив потенційних інгібіторів на швидкість корозії ( $K_m$ ) сталі 20 у хлоридно-ацетатному розчині ( $\tau = 2$  h,  $T = 25^{\circ}\text{C}$ , концентрація 1 г/л, динамічні умови)**

Середовище	Інгібітор	$K_m, \times 10^{-4}, \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	Z, %	$\gamma$
Хлоридно-ацетатний розчин	–	5,45	–	–
	уротропін	3,30	40	1,7
	карбамід	1,76	68	3,1
	цистеїн	1,78	67	3,1
	карбамід + цистеїн (1:1)	3,38	39	1,6
	цистеїн + камедь (1:1)	1,21	77	4,5

Створено двокомпонентні композиції цистеїну з карбамідом та ксантановою камеддю, інгібіторні властивості якої в деяких середовищах попередньо відомі [7]. Співвідношення компонентів 1:1. Складові композиції з карбамідом виявили антагоністичні властивості, в результаті чого її захисна здатність була суттєво нижчою, ніж окремих компонентів. У композиції цистеїну з камеддю спостерігали їх синергічний вплив. Ступінь захисту  $Z = 77\%$  робить цю композицію перспективною для подальших досліджень і модифікацій (табл. 1).

Уротропін у модельній пластовій воді має низьку захисну здатність стосовно сталі 20 ( $Z = 12\%$ ), камедь дещо вищу:  $Z = 25\%$  та  $\gamma = 1,3$ . Найнижчу швидкість корозії спостерігали за цистеїну: ступінь захисту  $Z = 56\%$ , показник гальмування  $\gamma = 2,3$  (рис. 3, табл. 2). Карбамід у модельній пластовій воді не лише не зменшує швидкість корозії сталі 20, а навіть її прискорює.

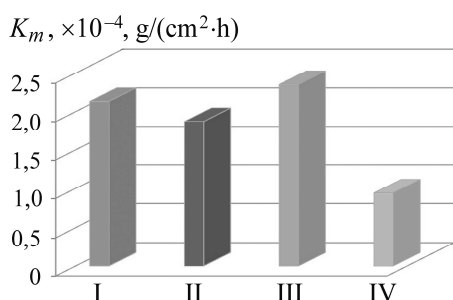


Рис. 3. Швидкості корозії сталі 20 у модельній пластовій воді (I) та з додатками (1 g/l) інгібіторів: II – уротропін; III – карбамід; IV – цистеїн.

Fig. 3. Corrosion rates of steel 20 in model stratal water (I) and with additives (1 g/l) of inhibitors: II – urotropin; III – urea; IV – cysteine.

Композиції на основі цистеїну (табл. 2) показали таке. За співвідношення 1:1 уротропін збільшує захисну здатність цистеїну на 5%. Додавання до композиції цистеїн–уротропін 0,2 g/l камеді підвищує її ефективність на 65%. Ступінь захисту сталі 20 зростає до 85%, що свідчить про синергічне взаємопідсилення захисної дії компонентів.

**Таблиця 2. Вплив потенційних інгібіторів на швидкість корозії ( $K_m$ ) сталі 20 у модельній пластовій воді ( $\tau = 2$  h,  $T = 25^\circ\text{C}$ , концентрація 1 g/l, динамічні умови)**

Середовище	Інгібітор	$K_m, \times 10^{-4}, \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$	Z, %	$\gamma$
Модельна пластова вода	–	2,13	–	–
	камедь	1,60	25	1,3
	уротропін	1,87	12	1,1
	карбамід	2,35	–	–
	цистеїн	0,94	56	2,3
	цистеїн + уротропін (1:1)	0,89	58	2,4
	цистеїн + уротропін (1:1) + 0,2 g/l камедь	0,33	85	6,5

Досліджуючи вплив інгібіторів на електрохімічну поведінку сталі 20 в хлоридно-ацетатному розчині та модельній пластовій воді, виявили, що стаціонарний потенціал ( $E_{st}$ ) на сталі 20 в хлоридно-ацетатному розчині та в присутності карбаміду, камеді і цистеїну встановлюється впродовж 20 min. Під впливом карбаміду та цистеїну він зміщується в бік менш від'ємних значень, а в присутності камеді збігається з фоновим (рис. 4a, табл. 3).

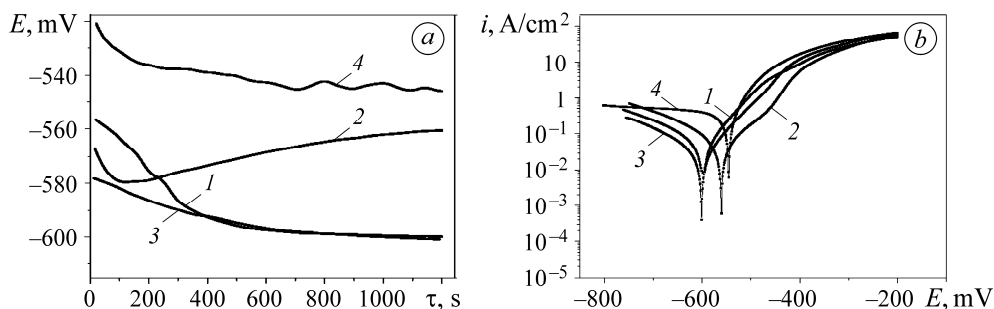


Рис. 4. Встановлення стаціонарного потенціалу (a) та поляризаційні криві (b) на сталі 20 у хлоридно-ацетатному розчині (1) і з додатками (1 g/l) цистеїну (2), камеді (3), карбаміду (4).

Fig. 4. Establishment of stationary potential (a) and polarization curves (b) on steel 20 in chloride-acetate solution (1) and with additives (1 g/l) of cysteine (2), gum (3), urea (4).

**Таблиця 3. Електрохімічні характеристики сталі 20 у хлоридно-ацетатному розчині та модельній пластовій воді і з додатками інгібіторів (концентрація 1 г/л)**

Середовище	Інгібітор	$-E_{st}$ , mV	$i_{corr}$ , mA/cm <sup>2</sup>	Константи Тафеля, mV	
				$b_c$	$b_a$
Хлоридно-ацетатний розчин	–	600	$8 \cdot 10^{-3}$	58	72
	Камедь	601	$5 \cdot 10^{-4}$	90	80
	Карбамід	545	$6 \cdot 10^{-3}$	60	64
	Цистеїн	560	$4 \cdot 10^{-4}$	86	75
Модельна пластова вода	–	517	$2 \cdot 10^{-2}$	62	65
	Цистеїн	564	$3 \cdot 10^{-3}$	86	88
	Камедь	520	$8 \cdot 10^{-3}$	68	70

Всі досліджені сполуки впливають на обидві електродні реакції, збільшуючи коефіцієнти Тафеля. Максимальне зниження струмів корозії з  $8 \cdot 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> у фоновому розчині до  $4 \cdot 10^{-4}$ ... $6 \cdot 10^{-4}$  А/см<sup>2</sup> (рис. 5, табл. 3) спостерігали під впливом камеді та цистеїну, що задовільно узгоджується з результатами гравіметричних досліджень. Базуючись на цих результатах, електрохімічні дослідження в модельній пластовій воді здійснювали в присутності цистеїну та камеді. У пластовій воді та інгібованих розчинах стаціонарний потенціал на сталі 20 встановлюється теж впродовж 20...25 min. У пластовій воді  $E_{st}$  на 80...83 mV від'ємніший, ніж у хлоридно-ацетатному розчині. Під впливом цистеїну та камеді він зсувається в область більш від'ємних значень (рис. 5a, табл. 3). Зсув потенціалу та характер поляризаційних кривих вказує на змішану природу захисної дії цих сполук з переважуванням впливу катодної реакції, що підтверджується збільшенням констант Тафеля. Струми корозії при цьому знижуються на 18% в присутності камеді і на 65% – цистеїну (рис. 5b).

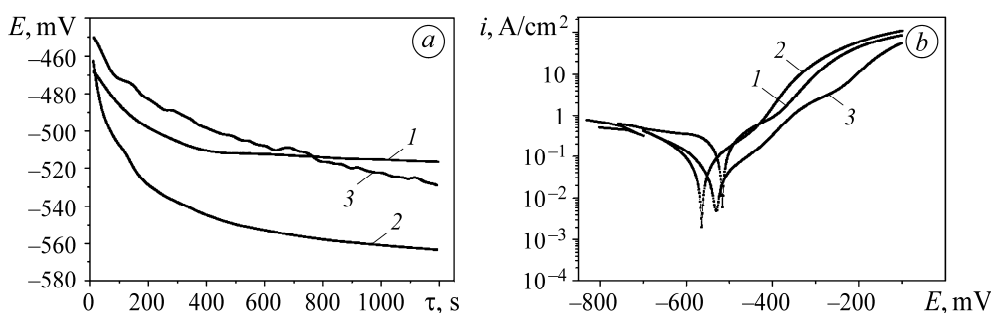


Рис. 5. Встановлення стаціонарного потенціалу (a) та поляризаційні криві (b) на сталі 20 у модельній пластовій воді (1) і з додатками (1 г/л) цистеїну (2), камеді (3).

Fig. 5. Establishment of stationary potential (a) and polarization curves (b) on steel 20 in model stratal water (1) and with additives (1 g/l) of cysteine (2), gum (3).

Досліджені нітрогенвмісні органічні сполуки є інгібіторами змішаної дії. Найефективнішим виявився цистеїн, молекула якого здатна адсорбуватися на поверхні сталі не лише через атоми нітрогену як нуклеофільного реагента, але й завдяки електронно-акцепторній карбоксильній групі [9].

### ВИСНОВКИ

Показано, що швидкості корозії сталей газового сортаменту в хлоридно-ацетатному розчині та модельній пластовій воді за статичних і динамічних умов незначно відрізняються від швидкості корозії сталі 20, що дає змогу випробову-

вати потенційні інгібітори на сталі 20. Встановлено, що в хлоридно-ацетатному розчині за динамічних умов уротропін, карбамід, цистеїн за концентрації 1 г/л захищають сталь 20 на 40...68%. Розроблені двокомпонентні композиції карбамід-цистеїн та цистеїн-камедь: у першій спостерігаємо антагонізм компонентів, у другій – синергізм. Ступінь захисту сталі від корозії становить 77%. У пластовій воді за динамічних умов лише цистеїн гальмує швидкість корозії сталі на 56%, а в композиції з уротропіном та камеддю ступінь захисту від корозії становить 85%, що свідчить про синергічне підсилення захисної дії. Встановлено, що досліджені сполуки є інгібіторами змішаної дії, які гальмують обидві електродні реакції. Під впливом цих речовин струми корозії знижуються залежно від природи інгібітора, що задовільно узгоджується з результатами гравіметричних досліджень.

1. *Перспективні інгібітори корозії та реагенти в газовидобуванні* / А. П. Мельник, Я. І. Сенишин, К. М. Діхтенко, С. О. Крамарев // *Нафтова і газова промисловість*. – 2009. – № 2. – С. 36–38.
2. *Корозійні та електрохімічні властивості трубної сталі в сірководневих середовищах* / О. Радкевич, О. П'ясецький, Г. Чумало, І. Василенко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2000. – Спец. вип. № 1. – С. 148–152.
3. *Механіка руйнування та міцність матеріалів: Довідн. пос.* / Під заг. ред. В. В. Панасюка. Т. 11. Міцність і довговічність нафтогазових трубопроводів і резервуарів / Г. М. Никифорчин, С. Г. Поляков., В. А. Черватюк, І. В. Ориняк, З. В. Слободян, Р. М. Джала / Під ред. Г. М. Никифорчина. – Львів: Сполом, 2009. – 504 с.
4. *A study of hydroxyethyl imidazoline as H<sub>2</sub>S corrosion inhibitor using electrochemical noise and impedance spectroscopy* / M. A. Lucio-Garcia, J. G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafañe, G. Dominguez-Patiño, M. A. Neri-Flores, and J. G. Chacon-Nava // *J. Appl. Electrochem.* – 2010. – **40**. – P. 393–399.
5. *Оцінка ефективності протикорозійного захисту свердловин деяких родовищ інгібітором корозії “Нафтохім-3”* / А. Мельник, Я. Сенишин, Л. Шешора, Г. Хоменко // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2004. – Спец. вип. № 4. – С. 416–420.
6. *Патент UA 20420*. Інгібітор корозії сталі / В. М. Жовнірчук, З. В. Слободян, Ю. Г. Скрипник, Д. М. Завербний, Л. А. Маглатюк, Г. М. Никифорчин. – Опубл. 15.07.1997; Бюл. № 1.
7. *Corrosion protection of carbon steels by the composition based on natural polysaccharide* / S. A. Korniy, I. M. Zin', M. B. Tymus', O. P. Khlopyk, and M. O. Danyliak // *Material Science*. – 2021. – **56**, № 4. – P. 602–607.
8. *Danyliak M.-O. M. and Rizun Y. Y. Gum arabic as an environmentally friendly inhibitor for corrosion protection of 09G2S steel in neutral media* // *Material Science*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 47–53.
9. *Корозійно-електрохімічна поведінка сталі 20 в інгібованих 5%-их розчинах деяких кислот* / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, Ю. Я. Максіншко // *Наукові нотатки*. – 2021. – С. 99–104.
10. *Experimental and computational study of penicilliamine drug and cysteine as water-soluble green inhibitors of mild steel* / Razieh Farahati, S. Monteza Mousati-Khoshadel, Ali Chaffarinejad, and Hadi Behzadi // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – **142**. – Article number 106567. DOI:10.1016/j.porgcoat.2020.105567
11. *Influence of hydrogen sulfide on the carbon-dioxide corrosion and the mechanical characteristics of high strength pipe steel* / M. S. Khoma, S. A. Korniy, V. A. Vynar, B. M. Datsko, Yu. Ya. Maksishko, O. V. Dykha, and R. L. Bukliv // *Material Science*. – 2022. – **57**, № 6. – P. 805–812.
12. *Corrosion and the mechanical fracture of steel for casing pipes under the influence of elevated temperatures and carbon dioxide* / M. S. Khoma, V. A. Vynar, B. M. Datsko, V. R. Ivashkiv, M. R. Chuchman, Yu. Ya. Maksishko, and R. L. Bukliv // *Material Science*. – 2021. – **57**, № 1. – P. 94–100.
13. *Лабораторные работы по коррозии и защите металлов* / Н. Д. Томашов, П. Н. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
14. *Rosenfeld I. L. New data on the mechanism of metals protection with inhibitors* // *Corrosion*. – 1981. – **37**, № 7. – P. 371–377.

Одержано 10.04.2023