



Дорогие друзья!

Новый год каждый раз дает надежду на то, что все изменится к лучшему, а проблемы и огорчения останутся в прошлом. Особенно этого хочется в нынешнее непростое время.

Поверьте – так и будет, справимся. Кстати, по опыту знаем, что самоизоляция проходит гораздо легче со свежим номером журнала «Практика противокоррозионной защиты».

*С Новым годом, друзья, с новым счастьем!
Здоровья и стойкости вам и вашим близким.*

Редакция журнала





**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 25 № 4 2020 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»
– индекс 87750, 88009

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Издатель
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:
Москва, Ленинский проспект,
дом 31, стр. 5
Почтовый адрес:
119071 г. Москва, а/я 64
Тел. (495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты»

Редакционная коллегия

АКОЛЬЗИН Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, Генеральный директор
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

ПОЛЯКОВ Николай Анатольевич (зам. главного
редактора), кандидат химических наук, директор АНО
«ЦНИИКС», заведующий лабораторией Института
физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Российская Федерация

АБРАШОВ Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

АНДРЕЕВ Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

ГРОЙСМАН Алик, кандидат химических наук, председатель
Ассоциации инженеров-химиков и химиков Израиля, г. Тель-
Авив, Израиль; профессор Израильского технологического
института Технион, г. Хайфа, Израиль

КАЛУЖИНА Светлана Анатольевна, доктор химических
наук, профессор Химического факультета Воронежского
государственного университета, г. Воронеж, Российская
Федерация

ЛЕКОРЕ Фабрис, магистр физики, директор департамента
Электрисите де Франс, г. Париж, Франция

МИНЕЕВА Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор Государственного университета по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

РЕФОРМАТСКАЯ Ирина Игоревна, доктор химических наук,
профессор Академии Государственной противопожарной
службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

ТИМОНИН Виктор Алексеевич, доктор химических
наук, профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ЩЕРБИНА Анна Анатольевна, доктор химических наук,
проректор по науке Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ФАМ Зуи Нам, кандидат химических наук, Заместитель
Генерального директора по науке Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического
центра (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК»

Выпускающий редактор

НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна

Технический редактор

ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич



**THEORY AND PRACTICE OF
CORROSION PROTECTION**

Volume 25 Issue 4 2020

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year
Published 1996 – present

“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009

Founder
CARTEC LLC

Publisher
CARTEC LLC

Registered by Press Committee of the
Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:
Leninskii prospect 31, building 5
Moscow, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian
Federation
Tel.: +7(495) 955-40-12, 952-56-48
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion
Protection”, journal

Editorial Board

Andrey P. AKOL’ZIN (editor-in-chief),
Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. POLYAKOV (deputy editor-in-chief), Ph.D. in
Chemistry, Director of Independent Non-Profit Organization
“Central Research Institute for Corrosion and Certification”,
Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian
Federation

Alexey A. ABRASHOV, Ph.D. in Technical Sciences, assistant
professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Nikolay N. ANDREEV, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. ANUFRIEV, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alec GROYSMAN, Ph.D. in Physical Chemistry and Corrosion,
chairman of the Israel Association of Chemical Engineers and
Chemists, Tel Aviv, Israel; Technion (Israel Institute of Technology),
Haifa, Israel

Svetlana A. KALUZHINA, Doctor of Chemistry, Professor of
Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian
Federation

Fabrice LECURET, Ph.D. in Physics, Directeur de Departement,
Electricité de France, Paris, France

Nadezhda Ya. MINEEVA, Doctor of Geography, Professor, State
University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Irina I. REFORMATSKAYA, Doctor of Chemistry, Professor,
Academy of the State Fire Service, EMERCOM of Russia, Moscow,
Russian Federation

Viktor A. TIMONIN, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

Anna A. SHCHERBINA, Doctor of Chemistry, Vice Rector in
Science, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Duy Nam PHAM, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for
science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology
Centre, Hanoi, Vietnam

Managing Editor

Alla V. AKOL’ZINA, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC LLC

Copy Editor

Ekaterina N. NARKEVICH

Setting and Design

Vyacheslav G. GLUKHOV



В номере:

ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов

Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода..... 7

М.Д. Ибрагимова, С.А. Мамедханова, А.Б. Абдуллазаде, Д.Б. Агамалиева, С.А. Сеидова, Н.М. Мамедова

Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии..... 18

ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА

А.Г. Дидух, Е.Т. Асенов, Э.Д. Елеусизова, Д.Б. Абдухалыков, Д.К. Жамбакин

Подбор ингибитора для защиты от коррозии межтрубного пространства подводного перехода магистрального нефтепровода «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш..... 26

МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Ле Хонг Куан, Май Ван Минь, Нгуен Ван Чи, Нонг Куок Куанг, Донг Ван Киен, Као Ньат Линь

Исследование эффективности защиты от коррозии цинк-наполненными покрытиями на основе натриевого жидкого стекла..... 32

Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульникова, Ю.А. Горбатенко

Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3)..... 40

КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ – ОБЩИЕ ВОПРОСЫ

Т.А. Алиев, Яшар Гасаноглы

Влияние лейцина на энергию активации процесса коррозии стали марки Ст3 в системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин..... 48

СПИСОК СТАТЕЙ, ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2020 ГОДУ..... 53

СЕРТИФИКАЦИЯ..... 56



Contents:

EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION AND OIL AND GAS PROCESSING – CORROSION AND PROTECTION

R.K. Vagapov, D.N. Zapevalov

Aggressive environmental factors causing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide.....	7
--	---

M.J. Ibragimova, S.A. Mammadkhanova, A.B. Abdullazade, D.B. Agamaliyeva, S.A. Seidova, N.M. Mammadova

Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion.....	18
---	----

PIPELINES – CORROSION AND PROTECTION

A.G. Didukh, E.T. Asenov, E.D. Yeleussizova, D.B. Abdukhalykov, D.K. Zhambakin

Selection of an inhibitor for corrosion protection of the inter-pipe space of the underwater transition of the “Pavlodar – Shymkent” oil pipeline through the Irtysh river.....	26
---	----

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

Le Hong Quan, Nguyen Van Chi, Mai Van Minh, Nong Quoc Quang, Dong Van Kien, Cao Nhat Linh

The study of the effectiveness of corrosion protection of zinc-rich coating on the base of water sodium silicate.....	32
---	----

B.N. Dricker, A.A. Protazanov, N.V. Tsirulnikova, Yu. A. Gorbatenko

Inhibition of Corrosion of structural steels (St3).....	40
---	----

CORROSION AND PROTECTION AGAINST CORROSION – GENERAL ISSUE

T.A. Aliyev, Yashar Hasanoglu

Effect of leucine on the activation energy of the corrosion process of St3 steel in 0,04% CH ₃ COOH solution – kerosene system.....	48
--	----

<u>LIST OF ARTICLES PUBLISHED IN 2020</u>	53
--	----

<u>SERTIFICATION</u>	56
-----------------------------------	----



Подписка на 2021 год продолжается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009.

Стоимость годовой подписки печатной версии – 3960 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость электронной версии одного экземпляра журнала – 3360 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (495) 955-4012, 952-5648.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Практика противокоррозионной защиты» входит в утвержденный ВАК Министерства науки и образования РФ перечень научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по всей номенклатуре химических и химико-технологических специальностей, а также входит в международные базы данных Chemical Abstracts Service (CAS) и Ulrich's Periodicals Directory.



**ОБОРУДОВАНИЕ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL
AND GAS PROCESSING –
CORROSION AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1.

Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода

Р.К. Вагапов[✉], Д.Н. Запечалов

ООО «Газпром ВНИИГАЗ»,
РФ, 142717, Московская обл., Ленинский район, сельское поселение Развилковское, поселок Развилка, Проектируемый проезд № 5537, владение 15, строение 1

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Современный этап освоения перспективных газовых и газоконденсатных месторождений на территории РФ связан с объектами, в составе добываемой продукции которых присутствует диоксид углерода. К таким объектам относятся Уренгойское НГКМ (ачимовские отложения), Бованенковское НГКМ, Кириновское ГКМ. Наличие в добываемом газе CO_2 , в сочетании с конденсацией влаги и рядом иных факторов, стимулирует интенсивное развитие локальных процессов коррозии. Рассмотрены основные факторы, которые оказывают влияние на развитие коррозии на объектах инфраструктуры и ее локализацию в присутствии CO_2 . Отмечается, что при оценке степени агрессивности среды следует рассматривать не только содержание CO_2 , но и другие основные параметры эксплуатации, способные повлиять на коррозию. При эксплуатации газовых месторождений возникают способствующие коррозии условия конденсации влаги, которая проявляется, когда возникает градиент температур и происходит быстрое охлаждение добываемого газа. Более высокие температуры увеличивают как количество выпадающей влаги, так и, соответственно, скорость локальной коррозии. Имитационные испытания показали, что развитие локальных форм коррозии (питтинги, язвы) возможно даже при низких парциальных давлениях CO_2 (от 0,025 МПа и выше) в условиях присутствия конденсированной влаги.

Ключевые слова: коррозия, углекислотная коррозия, агрессивные факторы коррозии, эксплуатационные условия, скорость коррозии.

Для цитирования: Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н. Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 7-17. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1.

Статья получена: 10.07.2020, опубликована 01.12.2020.

Aggressive environmental factors causing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide

R.K. Vagapov[✉], D.N. Zapevalov

Gazprom VNIIGAZ LLC,
possession 15, building 1, 5537 Proyektiruyemyy Proyezd, village Razvilka, Razvilkovsky, Leninsky district, Moscow region, 142717, Russian Federation

e-mail: D_Zapevalov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The current stage in the development of promising gas and gas condensate fields in the Russian Federation is associated with facilities whose production includes carbon dioxide. Such objects include the Urengoyevskoye oil and gas condensate field (Achimov deposits), the Bovanenkovskoye oil and gas condensate field, and the Kirinskoye gas and condensate field. The presence of CO_2 in the produced gas, in combination with moisture condensation and a number of other factors, stimulates the intensive development of local corrosion processes. The main factors that influence the development of corrosion at infrastructure facilities and its localization in the presence of CO_2 are considered. It is noted that when assessing the degree of aggressiveness of the environment, it is necessary to consider not only the CO_2 content, but also other basic operating parameters that can affect corrosion. During the exploitation of gas fields, the conditions of moisture condensation that contribute to corrosion arise, which occurs when a temperature gradient arises and the produced gas is rapidly cooled. Higher temperatures increase both the amount of precipitated moisture and, accordingly, the rate of local corrosion. Simulation tests have shown that the development of local forms of corrosion (pitting, ulcers) are possible even at low CO_2 partial pressures (from 0,025 MPa and above) in the presence of condensed moisture.

Keywords: corrosion, carbon dioxide corrosion, aggressive corrosion factors, environmental conditions, corrosion rate.

For citation: Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N. (2020). Aggressive environmental factors causing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 7-17. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1.

Received: July 10, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Надежная и безопасная работа, а также обеспечение длительного срока службы оборудования и трубопроводов, являются системными задачами при эксплуатации углеводородных месторождений. Наличие коррозионно-агрессивных газов и других компонентов в добываемых и транспортируемых по промысловым трубопроводам средах, стимулирующих развитие коррозии, негативно влияет на коммуникации и оборудование объектов добычи углеводородного сырья. Вопросы внутренней коррозии и защиты от нее являются одними из основных при обеспечении эксплуатационной надежности промыслового оборудования и трубопроводов, изготовленных из углеродистой стали. Основными коррозионно-активными газами в составе добываемого газа являются сероводород и диоксид углерода (CO_2). В настоящее время одним из ключевых направлений развития ресурсной базы газа и газового конденсата является разработка месторождений, характеризующихся повышенным содержанием CO_2 : Бованенковское НГКМ (БНГКМ), ачимовские отложения Уренгойского НГКМ (УНГКМ), Кириновское ГКМ и др. [1, 2].

Углекислотная коррозия (УКК) характеризуется крайней локализацией процесса коррозии с образованием локальных форм коррозионного повреждения. В то же время, в остальном, за исключением локального участка с коррозией, часть поверхности оборудования и трубопроводов может корродировать значительно меньше. Пока невозможно точно предсказать место и время возникновения углекислотной коррозии, что делает этот тип коррозии очень опасным и непредсказуемым.

ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в 2016-2017 годах провело ряд работ по уточнению факторов агрессивности УКК. В документе СТО Газпром 9.3-011-2011 [3] приведены данные по оценке агрессивности сред, рассмотренные в [1]. Поскольку на УКК влияет ком-

плекс разных параметров, то некорректно оценивать агрессивность среды только по парциальному давлению CO_2 , превышение которого свыше 0,02...0,05 МПа позволяет относить среды к коррозионно-активным. В связи с этим, в СТО Газпром 9.3-011-2011 [3] при оценке агрессивности среды требуется учитывать и дополнительные коррозионно-опасные факторы (температура, влажность газа, минерализация, pH водной фазы и др.), каждый из которых может повышать агрессивность сред и влиять на скорость коррозионного процесса.

Данная оценка коррозионной агрессивности сред по наличию коррозионно-опасных факторов является предварительной. Окончательная оценка проводится в ходе проведения испытаний по установлению опытным путем скорости коррозии в реальных или модельных, наиболее приближенных к реальным, эксплуатационных средах. При моделировании воздействия агрессивных сред, контактирующих с промысловыми трубопроводами, скважинным оборудованием и другими объектами, изготовленными из углеродистой стали, учитывают как CO_2 , так и дополнительные коррозионно-агрессивные эксплуатационные условия (температура, минерализация и состав водной фазы, pH-фактор и др.).

Если измеренная опытным путем (испытания в модельных средах) скорость коррозии добываемых и транспортируемых по промысловым трубопроводам сред превышает 0,1 мм/год, то это позволяет относить коррозионную активность эксплуатируемой системы к высоким степеням агрессивности, требующим применения средств защиты от внутренней коррозии. Такие положения закреплены в следующих основных стандартах: ГОСТ Р 55990-2014 [4], ГОСТ Р 58284-2018 [5], СТО Газпром 9.3-011-2011 [3].

Наиболее металлоемким объектом добычного комплекса, подверженного коррозионному воздействию, на добычных объектах являются промысловые трубопроводы.

В газопроводе коррозия может возникнуть [6]:

- в нижней части трубы при скоплении влаги (bottom-of-line corrosion, BOL);
- в верхней части трубы при конденсации влаги (top-of-line corrosion, TOL);
- в местах скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны, перепад высот и др.).

Так называемая TOL коррозия характерна именно для газовых месторождений, что отличает коррозионно-агрессивные условия газовых объектов от нефтяных. В условиях промыслового транспорта влажного неподготовленного газа, при выходе из скважины пары жидкости в газовой фазе конденсируются на внутренней поверхности трубы из-за разницы температур между потоком влажного газа и окружающей средой, что приводит к появлению и развитию TOL коррозии.

Основное коррозионное воздействие CO_2 объясняется его растворением и снижением pH -фактора водной среды и образованием бикарбонат-анионов. Образующиеся продукты коррозии на стали являются несплошными и с недостаточной адгезией к поверхности металла. Вследствие этого происходит разрушение или локальное удаление пленки продуктов коррозии со стальной поверхности из-за механического или химического воздействия. Возникающие в пленке продуктов коррозии отдельные трещины и поры со временем могут объединяться, в результате чего значительная часть осадка будет терять связь с металлом и отслаиваться [7].

Места отслаивания пленки продуктов коррозии будут становиться активными анодами, где коррозия будет заново происходить в усиленном режиме, приводя к локализации коррозионного процесса (образованию питтингов, мейза-коррозии и т.д.).

Проблема УКК не является новой и опыт ее изучения и способов борьбы с ней был приобретен еще в 1960-1970-е годы при эксплуатации газоконденсатных месторождений Краснодарского края (Березанское, Некрасовское, Юбилейное и др.) [7]. Именно на этих объектах впервые в отечественной практике были выявлены коррозионные повреждения газопроводов по причине УКК. Эти месторождения отличались [7]:

- высокими пластовыми давлениями и

температурами (до 37 МПа и до 150 °С);

- высокими концентрациями агрессивных компонентов (до 6,5...7% CO_2);
- наличием в продукции скважин значительного количества водного конденсата в жидкой фазе (до 45...50%).

Парциальное давление CO_2 на месторождениях Краснодарского края достигало до 1,5...2,4 МПа. По данному показателю эти месторождения существенно превышали значения (0,02...0,05 МПа), которые являются пограничными и позволяют относить среды к коррозионно-агрессивным по СТО Газпром 9.3-011-2011 [3]. Дополнительными усугубляющими протекание УКК факторами являлись повышенные температуры и присутствие водной фазы. Поэтому неудивительно, что скорости УКК углеродистых сталей, из которого были изготовлены промысловые трубопроводы и оборудование, на месторождениях Краснодарского края, достигали 2...5 мм/год [7].

На современных объектах (БНГКМ, УНГКМ и др.) сравнительно, по коррозионным факторам, менее агрессивные условия, но они тоже обуславливают серьезные проявления УКК по отношению к промышленному оборудованию и трубопроводам, которые изготовлены из углеродистой стали 09Г2С. В составе пластового газа УНГКМ CO_2 присутствует в количестве 0,7...1,0 % моль. Устьевое парциальное давление CO_2 на УНГКМ достигает 0,2 МПа. Температура на устье составляет 40...60 °С [8]. На БНГКМ, которое также эксплуатируется в условиях, осложненных присутствием коррозионно-активного CO_2 , значение содержания CO_2 в пластах ТП₁₋₆ и ТП₇₋₁₁ составляет от 0,23 до 1,79%. Парциальное устьевое давление CO_2 составляет 0,02...0,25 МПа. Температура на устье скважины составляет 30...34 °С [9].

Известно, что основным катализатором любого коррозионного процесса, в том числе и УКК, является присутствие водной фазы. Для развития УКК необходимо большое количество воды, поэтому основные коррозионные проявления случаются в условиях конденсации влаги (TOL коррозия) при перепаде температур на участках сразу после скважины. Все основные факторы УКК (выпадение влаги и повышенные

температуры) имеют место на начальных участках трубопроводной системы (сразу после выхода добываемых углеводородов из скважины).

Далее, по мере движения по трубопроводу, коррозионная агрессивность среды понижается: температура уже более низкая, например, от 20...30 °С в начале трубопровода до 10...20 °С в конце, и условия для выпадения влаги уже отсутствуют. Вся выпавшая водная фаза движется по нижней составляющей трубы (БОЛ коррозия). Анализ эксплуатационных данных показывает [10], что в жидкой фазе вода может появиться уже в самой скважине и однозначно конденсируется при снижении температуры в процессе подъема по насосно-компрессорным трубам скважины и на начальных участках трубы (после выхода углеводородов из скважины).

В таких коррозионно-опасных условиях в отсутствие средств противокоррозионной защиты скорость коррозии, измеренная по гравиметрическим купонам, достигает нескольких мм/год на УНГКМ и БНГКМ [8, 9]. Дополнительно в рамках коррозионного мониторинга для диагностирования локальных дефектов при УКК на газовых добычных объектах часто используется ультразвуковая толщинометрия [11, 12]. Такие диагностические замеры подтверждают, что наибольшая коррозионная опасность развития локальных дефектов УКК проявляется именно на начальных участках трубопроводной системы.

Анализ ряда исследований по диагностическим обследованиям случаев ТОЛ коррозии на зарубежных месторождениях показывает [12], что локальная коррозия возникает на первоначальных участках трубопроводов, где создаются условия для конденсации влаги. Например, в [13] отмечается, что наиболее глубокие повреждения наблюдаются на первых 500 м трубопровода. Авторы подчеркивают, что отличительной чертой и необходимостью для начала развития ТОЛ коррозии для условий присутствия CO_2 является наличие большого количества конденсационной влаги, что наиболее вероятно на начальных участках трубопровода, где происходит наибольшее снижение температуры. В другом исследовании [14] сообщается о случаях ТОЛ коррозии в верхней

образующей трубы (от 10-ти до 2-х часов): от 30 до 60% от стенки трубы (на первых 500...1000 метрах трубопровода от скважины). Расчеты показывают, что при толщине стенки трубы 15,88 мм, 30...60% утонение составляет до 4,75...9,5 мм.

Для более детального исследования этого фактора ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были проведены испытания при конденсации влаги в условиях присутствия CO_2 , методы проведения и обработка результатов которых были приведены ранее [10, 12]. Из *рис. 1* видно, что общая коррозия ($K_{общ}$) может быть низкой, но на этих же самых образцах локальная коррозия ($K_{лок сред}$ и $K_{лок макс}$), измеренная по росту глубины локальных коррозионных повреждений за определенный период времени, может быть в сотни раз выше.

Существенное влияние на УКК оказывает температура среды: чем больше градиент температур (между температурой охлаждения 15 °С и исходной температурой 25 или 50 °С), тем больше выпадает влаги, и тем выше скорость коррозии (*табл. 1*). Большее количество выпадающей влаги (при 0,1 МПа CO_2) при снижении температуры с 50 до 15 °С приводит к увеличению не только локальной коррозии (в 2...4 раз), но и общей коррозии (в 10 раз).

Внешний вид образцов после проведения испытаний в условиях конденсации влаги представлен на *рис. 2*. Видно, что при 25 °С наблюдаются локальные питтинги разной глубины по всей поверхности образцов. В то же время, при более высокой температуре 50 °С к локальным повреждениям добавляется сплошная коррозия по всей поверхности стали с общим утонением гравиметрического образца.

Идентичные результаты и схожий внешний вид образцов после испытаний при конденсации влаги в присутствии CO_2 при развитии ТОЛ коррозии был получен и в зарубежных испытаниях, например, в [13-15], где тоже наблюдались очаги коррозии (питтинги и коррозионные язвы), а скорость локальной коррозии достигала 1 мм/год и более.

В *табл. 2* представлены данные наших имитационных испытаний в условиях конденсации влаги на стальных образцах в

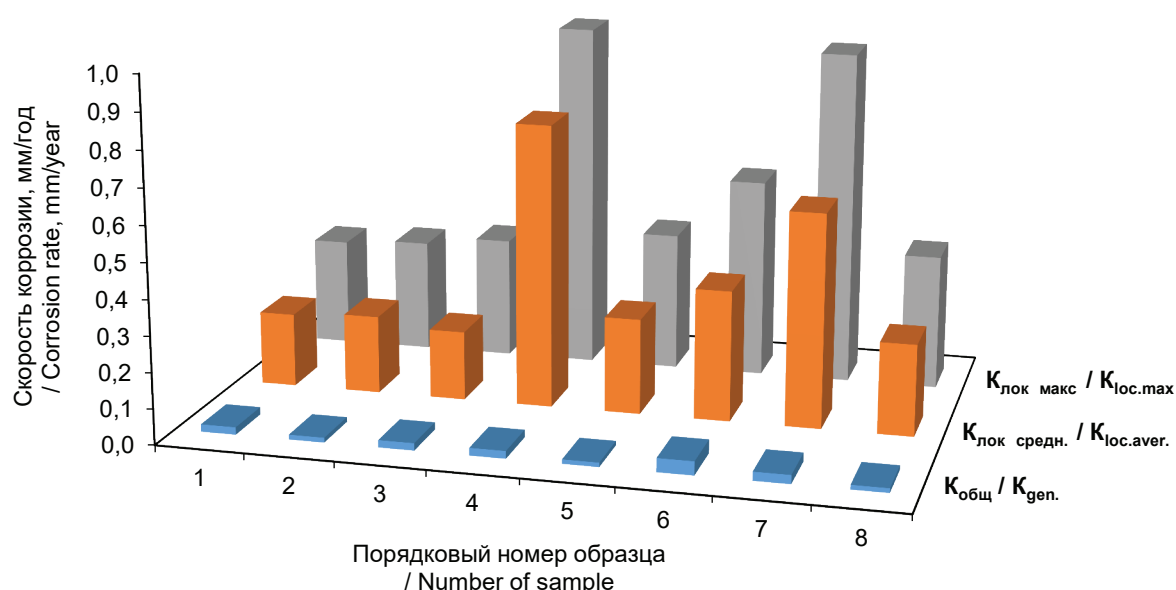


Рис. 1. Скорости общей и локальной коррозии стали Ст20, измеренные на одних и тех же образцах в условиях конденсации влаги и присутствия CO_2 [12]

Fig. 1. The rates of general and local corrosion of steel St20, measured on the same samples under conditions of moisture condensation and the presence of CO_2 [12]

присутствии и в отсутствии CO_2 [1]. Видно, что в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 при 25 °С общая скорость коррозии стали составляет 0,01...0,015 мм/год, а максимальные значения локальной скорости коррозии (на одних и тех же образцах) – от 0,3 мм/год и выше.

Для развития локальных форм коррозии необязательно высокое парциальное давление CO_2 . Из данных табл. 2 видно, что серьезные коррозионные потери могут возникать при парциальных давлениях CO_2 от 0,075 МПа и ниже: общая скорость коррозии стали составляет 0,01...0,02 мм/год, а максимальные значения локальной скорости кор-

розии (на тех же образцах): 0,3...0,7 мм/год.

Факты локальной коррозии были обнаружены и при низких значениях парциальных давлений CO_2 от 0,025 до 0,075 МПа. В отсутствие CO_2 те же самые условия конденсации влаги не приводили к образованию локальных коррозионных повреждений [6].

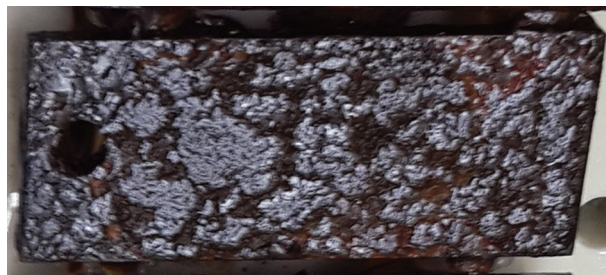
В местах скопления влаги (щелях, зазорах, застойных зонах и др.) в разветвленной трубопроводной системы будет происходить постоянный контакт жидкости с металлом. Для условий УНГКМ (температура и минерализация воды) были проведены испытания по определению коррозии для таких сред, результаты которых представ-

Таблица 1. Скорость коррозии стали Ст20 после испытаний в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 (0,1 МПа) [10]

Table 1. The corrosion rate of steel St20 after testing under conditions of moisture condensation in the presence of CO_2 (0,1 МПа) [10]

Условия испытаний / Test conditions	Скорость коррозии, мм/год / The corrosion rate, mm/year		
	Общая, $K_{общ.}$ / General, $K_{gen.}$	Локальная средняя, $K_{лок. ср.}$ / Local average, $K_{loc. aver.}$	Локальная максимальная, $K_{лок. макс.}$ / Local maximum, $K_{loc. max}$
25 °С	0,014	0,32	0,9
50 °С	0,15	1,43	1,85

С продуктами коррозии / With corrosion products



После удаления продуктов коррозии / After removal of corrosion products



25 °C

50 °C

Рис. 2. Внешний вид образцов стали Ст20 после испытаний в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 (0,1 МПа) [10]

Fig. 2. Appearance of steel samples St20 after testing under conditions of moisture condensation in the presence of CO_2 (0,1 MPa) [10]

лены в табл. 3 (модель воды MB1 и MB2) [8]. Если сравнивать температурный режим, то для условий УНГКМ более коррозионно-агрессивными являются температурные условия 60 °C, чем 40 °C.

Нередко испытания проводят на моделях сред одной соли без воспроизведения точного солевого состава водной среды. Испытания ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в модельных средах растворов NaCl показывают, что при большей разнице температур 20 и 60 °C в модельных средах скорость коррозии существенно выше (до 4 раз) при повышенной температуре в условиях УКК (табл. 3).

Образующиеся продукты коррозии (карбонаты железа) при определенных условиях могут обладать некоторыми защитными свойствами. В ходе имитационных испытаний ООО «Газпром ВНИИГАЗ», результаты которых приведены выше, на поверхности стальных образцов образовывались плохо сцепленные с поверхностью и рыхлые продукты коррозии, которые легко удалялись механически. Будут или нет присутствовать

защитные свойства у пленки продуктов коррозии зависит, в том числе, и от pH -фактора водной фазы. Авторы [16] приводят данные испытаний по морфологии продуктов коррозии при разных условиях:

- при pH 4,9...5,9 образуется тонкий рыхлый слой неравномерно и несплошно расположенных коррозионных продуктов;
- при pH 6,5 начинают образовываться продукты коррозии кубической формы, которые не охватывают всю стальную поверхность;
- при pH 6,9...7,4 на стали наблюдается плотно упакованный слой продуктов коррозии кубической формы.

Более плотно упакованный слой продуктов коррозии имеет более высокие барьерные свойства и способен в большей степени защищать поверхность стали от проникновения коррозионно-агрессивных компонентов.

Следует отметить, что для получения защитной пленки карбоната железа, в первую очередь, требуется присутствие в доста-

Таблица 2. Скорость общей и локальной коррозии, измеренная на одних и тех же образцах в условиях конденсации влаги на образцах из стали Ст20 в присутствии и отсутствии CO_2 , температура 25 °C по [1]

Table. 2. The rate of general and local corrosion, measured on the same samples under conditions of moisture condensation on samples of steel St20 in the presence and absence of CO_2 , temperature 25 °C on [1]

Агрессивная среда / Aggressive media	Скорость общей коррозии, мм/год / General corrosion rate, mm/year	Скорость локальной коррозии, мм/год / Local corrosion rate, mm/year
Присутствие 0,1 МПа CO_2 / Presence of 0,1 МПа CO_2	0,01...0,015	0,3...0,9
Присутствие CO_2 / Presence of CO_2 (0,025...0,075 МПа)	0,01...0,02	0,3...0,7
Отсутствие CO_2 (присутствие N_2) / Absence of CO_2 (N_2 presence)	0,01...0,02	Локальная коррозия отсутствует / No local corrosion

точном количестве в водной фазе катионов железа и карбонат-анионов, а также других сопутствующих факторов. Существует также зависимость образования защитной пленки карбоната железа от температуры. Авторы [17] изучали влияние температуры и парциального давления CO_2 на образование защитной пленки карбоната железа. Было установлено, что при температурах от 25 до 50 °C такая пленка еще не образуется. Защитная пленка карбоната железа, по данным авторов, начинает образовываться при температурах от 75 °C, и это происходит, если парциальное давление CO_2 не ниже 0,8 МПа. На объектах БНГКМ и УНГКМ парциальное давление CO_2 ниже указанных значений и не превышает 0,2 МПа. В эксплуатационных условиях БНГКМ и УНГКМ маловероятно образование продуктов коррозии, которые бы обладали защитными свойствами. Это подтверждают как данные имитационных испытаний ООО «Газпром ВНИИГАЗ», так и данные коррозионного мониторинга на этих добычных объектах, которые отражают высокую скорость развития коррозионных процессов в условиях присутствия CO_2 .

Если при имеющихся условиях эксплуатации образуются продукты коррозии с низкими защитными свойствами (несплошные,

неплотные и т.д.), то под ними будут проходить процессы УКК локального характера из-за проникновения CO_2 и водной среды.

Высокая коррозионная агрессивность сред БНГКМ и УНГКМ определяет необходимость применения средств противокоррозионной защиты и коррозионного мониторинга. Защита от УКК может быть обеспечена следующим методами: применением ингибиторов коррозии или использованием коррозионно-стойких материалов. В условиях действующего объекта, изготовленного из углеродистой стали, наиболее оптимальной, на наш взгляд, является ингибиторная защита от коррозии [2, 18, 19]. Ингибиторы коррозии могут быть внедрены на действующем объекте без внесения конструктивных изменений, и позволяют при необходимости, например, при изменении эксплуатационных условий со временем, внести оперативные корректировки в порядок их использования (поменять один ингибитор на другой, изменить параметры ингибиторных обработок и т.д.) [20]. Для применения ингибитора коррозии могут быть использованы имеющиеся емкости и коммуникации (ингибиторопроводы и дозировочные устройства), предназначенные для подачи ингибитора гидратообразования (метанола или др.).

Таблица 3. Сводные данные лабораторных испытаний по скорости коррозии стали Ст20 в модельных водах при различных температурах в присутствии CO_2

Table 3. Summary of laboratory tests on the corrosion rate of steel St20 in model waters at different temperatures in the presence of CO_2

Условия испытаний / Test conditions	Минерализация воды, г/л / Mineralization water, g/l	Температура, °C / Temperature, °C	Скорость коррозии, мм/год / General corrosion rate, mm/year
MB1 / MV1	9,3	40	1,34
		60	1,73
MB2 / MV2	1,3	40	1,49
		60	1,97
0,5 г/л NaCl / 0,5 g/l NaCl	5	20	0,382
		60	1,68
3,0 г/л NaCl / 3,0 g/l NaCl	30	20	0,266
		60	1,344

Опыт эксплуатации ряда газовых месторождений, где по результатам выполненного ООО «Газпром ВНИИГАЗ» подбора реагентов была внедрена ингибиторная защита, подтвердил, что проблема внутренней коррозии оборудования, вызываемой присутствием CO_2 в добываемых углеводородах, может быть решена путем снижения скорости коррозии при помощи ингибиторов коррозии [8, 9]. Успешность данного способа защиты зависит от правильности выбора, как самого ингибирующего реагента для условий конкретного месторождения, так и технологии подачи ингибитора коррозии в коррозионную среду [20].

Выводы

1. На действующих газовых и газоконденсатных месторождениях в составе добываемой продукции присутствует диоксид углерода, что вызывает существенные коррозионные поражения локального характера, характерные для углекислотной коррозии.

2. Проведение испытаний, имитирующих конденсацию влаги, возникающую в верхней части трубы и характерную для газопроводов, показало, что развитие локальных форм коррозии (питтинги, язвы) возможно даже при низких парциальных давлениях CO_2 (от 0,025 МПа и выше) в условиях присутствия конденсированной влаги.

3. Главными факторами ускорения развития углекислотной коррозии, помимо содержания и парциального давления CO_2 , являются количество влаги в газе и влияющий на его содержание градиент температур между добываемыми углеводородами и стенкой трубы (внешней средой).

4. На основе опыта эксплуатации газовых месторождений можно заключить, что наиболее подверженными коррозионному воздействию углекислотной коррозии являются начальные участки трубопроводной системы, где создаются условия и происходит top-of-line corrosion. Анализ эксплуатационных условий действующих газовых месторождений с присутствием CO_2 показал, что на них маловероятно образование продуктов коррозии, которые обладали бы защитными свойствами.

Литература

1. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Ибатуллин К.А. Оценка фактора внутренней коррозии объектов добычи ПАО «Газпром» с повышенным содержанием углекислого газа // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 3 (75). – С. 59-71.

2. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К., Мельситдинова Р.А. Оценка коррозионных условий и решений по защите морских объектов от внутренней коррозии // Научно-техниче-

ский сборник Вести газовой науки. – 2018. – № 4 (36). – С. 79-86.

3. Стандарт организации. Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промышленных объектов и трубопроводов. Основные требования. СТО Газпром 9.3-011-2011. – М.: ОАО «Газпром», 2011. – 34 с.

4. Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования. ГОСТ Р 55990-2014. – М.: Стандартинформ, 2015. – 90 с.

5. Нефтяная и газовая промышленность. Морские промысловые объекты и трубопроводы. Общие требования к защите от коррозии. ГОСТ Р 58284-2018. – М.: Стандартинформ, 2018. – 38 с.

6. Zapevalov D., Vagapov R. Aspects of protection against carbon dioxide corrosion of gas production facilities / E3S Web of Conferences, 2019. – P. 02013.

7. Вагапов Р.К. Опыт защиты от внутренней коррозии объектов добычи газа в условиях воздействия коррозионно-агрессивных сред // Инженерная практика. – 2017. – № 10. – С. 36-40.

8. Корякин А.Ю., Дикамов Д.В., Колинченко И.В., Юсупов А.Д., Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К. Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2018. – № 6. – С. 48-55.

9. Слугин П.П., Полянский А.В. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2 (74). – С. 104-109.

10. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н., Ибатуллин К.А. Оценка коррозионной стойкости материалов в условиях конденсации влаги и наличия диоксида углерода // Вопросы материаловедения. – 2020. – Т. 101, № 1. – С. 163-175.

11. Запевалов Д.Н., Вагапов Р.К. Анализ использования УЗ-методов контроля в рамках коррозионного мониторинга за внутренней коррозией на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода // Контроль. Диагностика. – 2020. – Т. 23, № 3 (261). – С. 30-35.

12. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. Практи-

ческие аспекты использования диагностических методов совместно с другими данными контроля коррозии и имитационными испытаниями при эксплуатации объектов добычи газа в коррозионно-агрессивных условиях // Дефектоскопия. – 2020. – № 7. – С. 61-76.

13. Asher S.L., Sun W., Ojifinni R., Pacheco J., Li C., Nelson J., Ling S. Top of the Line Corrosion Prediction in Wet Gas Pipelines // NACE Corrosion conference, 2012. – P. C-2012-0001303.

14. Piccardino J.R., Stuvik M., Gunaltun Y., Pornthep T. Internal Inspection of Wet Gas Lines Subject to Top of the Line Corrosion // NACE Corrosion conference, 2004. – P. 04354.

15. Singer M. Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // CORROSION. – 2017. – V. 73, № 8. – P. 1030-1055.

16. Lu Z.L., Qui Yu.B., Guo X.P. Study of inhibition performance and adsorption behavior of lauric acid on N80 steel in acidic and near neutral environment // Corrosion engineering, Science and Technology. – 2009. – V. 44. – P. 43-50.

17. Gavanluei A.B., Mishra B., David L. Olson Corrosion Rate Measurement of a Downhole Tubular Steel at Different CO₂ Partial Pressures and Temperatures and Calculation of the Activation Energy of the Corrosion Process // NACE Conference CORROSION, 2013. – P. 2298.

18. Вагапов Р.К. Применение ингибиторов коррозии в нефтегазовой отрасли // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 12. – С. 26-28.

19. Вигдорович В.И., Закурнаев С.А. Эффективность ингибиторов серии «Амдор» в условиях углекислотной коррозии углеродистой стали // Практика противокоррозионной защиты. – 2008. – № 4 (50). – С. 40-44.

20. Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. Возможности использования и выбор технологии ингибиторной защиты от коррозии объектов добычи газа, характеризующихся присутствием агрессивного диоксида углерода // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 1 (81). – С. 72-79.

References

1. Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., & Ibatullin, K. A. (2018). Assessment of the internal corrosion factor of Gazprom's production

facilities with a high carbon dioxide content. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, (3), 59-71.

2. Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K., & Melsitdinova, R. A. (2018). Assessing corrosion environment and internal corrosion remedies for offshore objects. *Vesti Gazovoy Nauki*, (4), 79-86.

3. Standard of organization. Corrosion protection. Inhibitory corrosion protection of field facilities and pipelines. Primary requirements. (2011). *STO Gazprom 9.3-011-2011*. Moscow: Gazprom.

4. Oil and gas-oil fields. Field pipelines. Design codes. (2014). *GOST R 55990-2014*. Moscow: Standartinform.

5. Petroleum and natural gas industries. Offshore installations and pipelines. General requirements for corrosion protection. (2018). *GOST R 58284-2018*. Moscow: Standartinform.

6. Zapevalov, D., Vagapov, R. (2019). Aspects of protection against carbon dioxide corrosion of gas production facilities. *E3S Web of Conferences*, 02013.

7. Vagapov, R. K. (2017). Experience in internal-corrosion protection of gas-production facilities in corrosive media. *Inzhenernaya Praktika*, 10, 36-40.

8. Koryakin, A. Yu., Dikamov, D. V., Kolinchenko, I. V., Yusupov, A. D., Zapevalov, D. N., & Vagapov, R. K. (2018). Experience of corrosion inhibitors selection to protect the objects of the second site of Achimovsky deposits of Urengoy oil and gas-condensate field from carbon acid corrosion. *Equipment and Technologies*, (6), 48-55.

9. Slugin, P. P., Polyansky, A. V. (2018). The optimal method of combating carbon dioxide corrosion of pipelines at the Bovanenkovo oil and gas condensate field. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 74(2), 104-109.

10. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N., & Ibatullin, K. A. (2020). Evaluation of Corrosion Resistance of Materials under Conditions of Moisture Condensation in the Presence of Carbon Dioxide. *Voprosy Materialovedeniya*, 101(1), 163-175.

11. Zapevalov, D. N., Vagapov, R. K. (2020). Analysis of the use of ultrasonic testing methods in the framework of corrosion

monitoring of internal corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide. *Kontrol'. Diagnostika*, 23(3), 30-35.

12. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N. (2020). Practical aspects of using diagnostic methods together with other data of corrosion control and with simulation tests during operation of gas production object under corrosion aggressive conditions. *Defektoskopiya*, (7), 61-76.

13. Asher, S. L., Sun, W., Ojifinni, R., Pacheco, J., Li, C., Nelson, J., & Ling, S. (2012). Top of the Line Corrosion Prediction in Wet Gas Pipelines. NACE Corrosion conference, Paper C-2012-0001303.

14. Piccardino, J. R., Stuvik, M., Gunaltun, Y., & Pornthep, T. (2004). Internal Inspection of Wet Gas Lines Subject to Top of the Line Corrosion. *NACE Corrosion conference*, Paper 04354.

15. Singer, M. (2017). Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment. *CORROSION*, 73(8), 1030-1055. <https://doi.org/10.5006/2222>

16. Lu, Z. L., Qui, Yu. B., & Guo, X. P. (2009). Study of inhibition performance and adsorption behavior of lauric acid on N80 steel in acidic and near neutral environment. *Corrosion engineering, Science and Technology*, 44 (1), 43-50. doi.org/10.1179/174327808X272360

17. Gavanluei, A. B., Mishra, B., & Olson, D. L. (2013). Corrosion Rate Measurement of a Downhole Tubular Steel at Different CO₂ Partial Pressures and Temperatures and Calculation of the Activation Energy of the Corrosion Process. *NACE Conference. CORROSION*, Paper 2298.

18. Vagapov, R. K. (2011). Application of corrosion inhibitors in oil and gas industries. *Corrosion: materials, protection*, (12), 26-28.

19. Vigdorovich, V. I., Zakurnaev, S. A. (2008). Efficiency of the inhibitors of AMDOR series in the conditions of the carbonic acid corrosion of carbon steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (4), 40-44.

20. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N. (2020). Possibilities of use and selection of the technology of inhibitor protection against corrosion of gas production facilities characterized by the presence of aggressive carbon dioxide. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, (1), 72-79.



Информация об авторах

Руслан Кизитович Вагапов, к.х.н., начальник лаборатории, ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Дмитрий Николаевич Запечалов, к.т.н., начальник корпоративного центра, ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Ruslan K. Vagapov, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

Dmitry N. Zapevalov, Ph.D. in Technical Sciences, Head of Corporate Center, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

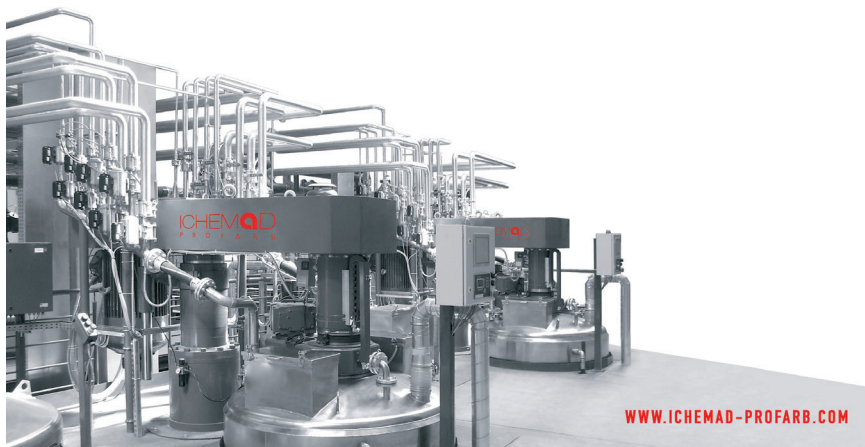
**PROF
LINE**

ПРОФЛАЙН - ОФИЦИАЛЬНЫЙ ПРЕДСТАВИТЕЛЬ PROFARB В РОССИИ
WWW.PROFLINE-TECH.RU

**ЕВРОПЕЙСКОЕ
ОБОРУДОВАНИЕ И ИНЖЕНЕРИЯ**

ICHEMAD
P R O F A R B

**ДЛЯ
ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**



WWW.ICHEMAD-PROFARB.COM



**ОБОРУДОВАНИЕ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL AND GAS
PROCESSING –
CORROSION AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2

**Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля
каталитического крекинга на процесс биокоррозии**

**М.Д. Ибрагимова¹, С.А. Мамедханова^{1,2}, А.Б. Абдуллазаде², Д.Б. Агамалиева^{1✉},
С.А. Сеидова¹, Н.М. Мамедова¹**

¹Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана,
Азербайджан, AZ 1025 г. Баку, пр-т Ходжалы, 30

²Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности,
Азербайджан, AZ 1010, г. Баку, пр-т Азадлыг, д. 20

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Аннотация. В данной статье приведены результаты исследований в области синтеза водорастворимых солей олигометиленарилсульфонатов, синтезированных с использованием в качестве сырья ароматических углеводородов, содержащихся в составе газойлевой фракции процесса каталитического крекинга нефти. На основе синтезированных различных солей олигоароматических сульфокислот (натриевые, калиевые, аммониевые соли) приготовлены растворы различной концентрации (35; 75; 150; 200 мг/л) и изучено их влияние на жизнедеятельность сульфатовосстанавливающих бактерий при температуре 30...32 °С в течение 7...14 дней. Установлено, что комплексные соли, синтезированные на основе олигопроизводных сульфокислот ароматических углеводородов газойлевой фракции (N-1, N-2, N-3) при концентрации 150 мг/л проявляют более 90%, а при концентрации 200 мг/л – 100%-ный бактерицидный эффект и полностью подавляет рост бактерий. Выявлено, что синтезированные соли сульфокислот проявляют относительно более высокую антимикробную активность против сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ), чем промышленные бактерицид-ингибиторы АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10, взятые в качестве эталона. На основе проведенных исследований установлено, что синтезированные соли олигосульфокислот полностью подавляют рост СВБ при гораздо более низких концентрациях, по сравнению с взятыми в качестве эталона промышленно используемыми бактерицид-ингибиторами. В частности, при концентрации 150 мг/л бактерицидный эффект составляет более 90% против 75...80% для эталона.

Ключевые слова: микробиологическая коррозия, сульфокислота, ароматические углеводороды, сульфатовосстанавливающие бактерии.

Для цитирования: Ибрагимова М.Д., Мамедханова С.А., Абдуллазаде А.Б., Агамалиева Д.Б., Сеидова С.А., Мамедова Н.М. Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 18-25. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2.

Статья получена: 15.07.2020, опубликована 01.12.2020.

**Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of
catalytic cracking on the process of biocorrosion**

**M.J. Ibragimova¹, S.A. Mammadkhanova^{1,2}, A.B. Abdullazade², D.B. Agamaliyeva^{1✉},
S.A. Seidova¹, N.M. Mammadova¹**

¹Institute of Petrochemical Processes named after Y.H. Mamedaliyev
National Academy of Sciences,
30, Khojaly Av., Baku, AZ 1025, Azerbaijan

²Azerbaijan State University of Oil and Industry
20, Azadliq av., Baku, AZ 1010, Azerbaijan

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Abstract. This article presents the results of studies in the field of synthesis of water-soluble salts of oligomethylene aryl sulfonates synthesized using aromatic hydrocarbons contained in the gas oil fraction of

the catalytic cracking process of oil as raw materials. Based on the synthesized various salts of oligoaromatic sulfonic acids (sodium, potassium, ammonium salts), solutions of various concentrations (35; 75; 150; 200 mg/l) were prepared and their effect on the vital activity of sulfate-reducing bacteria at a temperature of 30...32 °C for 7...14 days was studied. It was found that complex salts synthesized on the basis of oligomeric sulfonic acids of aromatic hydrocarbons of the gas oil fraction (N-1, N-2, N-3) at a concentration of 150 mg/l exhibit more than 90%, and at a concentration of 200 mg/l, 100% bactericidal effect and completely inhibits the growth of bacteria. It was revealed that the synthesized salts of sulfonic acids exhibit a relatively higher antimicrobial activity against SRB than the industrial bactericidal inhibitors AMDOR-IK-7 and AMDOR-IK-10 taken as a reference. Based on the studies, it was found that the synthesized salts of oligosulfonic acids completely inhibit the growth of sulfate-reducing bacteria at much lower concentrations compared to the industrially used bactericidal inhibitors taken as a reference. In particular, at a concentration of 150 mg/l, the bactericidal effect is more than 90% against 75...80% for the standard.

Keywords: microbiological corrosion, sulfonic acid, aromatic hydrocarbons, sulfate reducing bacteria.

For citation: Ibragimova, M. J., Mammadkhanova, S. A., Abdullazade, A. B., Agamaliyeva, D. B., Seidova, S. A., & Mammadova, N. M. (2020). Influence of oligomethylenary sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 18-25. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-2.

Received: July 15, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Более широкое использование металлов и сплавов в промышленности, применение их в более агрессивных средах, требует глубокого изучения процессов коррозии и разработки моделей для контроля процесса коррозии. Одним из ранее игнорируемых видов коррозии является коррозия, вызванная биологическими факторами [1].

Исследования показали, что биокоррозия может нанести большой экономический ущерб нефтяной промышленности. В литературе указывается, что более 20% ущерба, вызванного коррозией, связано именно с биокоррозией. В газовой промышленности этот показатель составляет более 30% [2, 3].

Известно, что коррозия под действием H_2S , по сравнению с другими видами коррозии, чаще встречается в нефтяной промышленности и основным источником производства H_2S в скважинах являются сульфатовосстанавливающие бактерии (СВБ). Этот тип бактерий, в основном, существуют в сепараторах, емкостях, нефтепроводах и т.д. Сероводород, в свою очередь, часто встречается в насосно-компрессорных трубах, технологических трубопроводах, и магистральных трубопроводах, используемых для добычи нефти из скважин, а также в самой сырой нефти [4-7].

Одним из наиболее важных и широко используемых методов защиты от коррозии металлов является использование ингибиторов. Из литературы хорошо известно, что количество ингибиторов и области их применения быстро расширяются [8-10].

В настоящее время в нескольких стра-

нах ведутся исследования по разработке и внедрению ингибиторов коррозии. Однако спрос на ингибиторы в нефтегазовой отрасли еще не полностью удовлетворен. Следовательно, существует острая необходимость в создании многофункциональных высокоэффективных ингибиторов на основе местного сырья, которые могут защитить от коррозии под действием H_2S и углекислого газа, а также от СВБ [5-9].

Для устранения микробиологической коррозии, имеющей место в нефтяной и других отраслях промышленности, широко используются бактерицид-ингибиторы [10-15]. Однако, основываясь на достигнутых результатах в области их применения, можно отметить, что универсальных бактерицидов не существует. Поскольку СВБ очень быстро приспосабливаются к реагенту, постоянно требуется обновлять ассортимент ингибиторов. В связи с этим, постоянно ведутся исследовательские работы в области получения новых реагентов.

С учетом многосторонности процесса коррозии, очень важное значение имеет полифункциональность синтезированного ингибитора. В связи с чем синтез новых высокоэффективных бактерицид-ингибиторов и их применение против углекислотной и СВБ-коррозии очень актуален с научной и практической точек зрения.

Представленная статья посвящена синтезу новых водорастворимых олигометиленаренсульфонатов различного состава на основе газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга и изучению их бактерицидных свойств против СВБ.

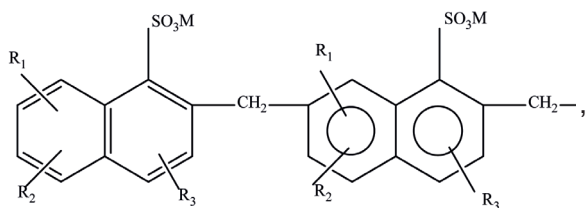
Экспериментальная часть и анализ полученных результатов

В процессах синтеза олигометиларенсульфонатов в качестве исходного сырья использована газойлевая фракция с температурой кипения 190...350 °С от процесса каталитического крекинга с содержанием 74% ароматических углеводородов (ГОСТ 6994-74) и йодным числом 4,4 г J/100 г продукта. Синтез указанных олигометиларенсульфонатов осуществлен по известной методике [16] в три стадии:

- на первой стадии – сульфирование ароматических углеводородов, содержащихся в составе газойлевой фракции, серной кислотой 102...107% концентрации при температуре 95±3 °С, молярном соотношении, ароматические углеводороды: серная кислота, равном 1,0:1,1...1,2, продолжительность реакции 2,5 часа;

- на второй стадии осуществляется поликонденсация синтезированных ароматических сульфокислот с формальдегидом при 95 °С, равном молярном соотношении ароматические сульфокислот и формальдегида, с использованием 37% раствора формалина в течение 10 часов;

- на третьей стадии осуществляется нейтрализация полученного поликонденсата с использованием водных растворов $NaOH$, KOH или NH_4OH и получение водорастворимых олигометиларенсульфонатов различного состава:



где в R_1, R_2, R_3 – H, CH_3, C_2H_5 ;
M-Na (N-1), K (N-2), NH_4 (N-3).

Влияние синтезированных образцов олигометиларенсульфонатов N-1, N-2 и N-3 на жизнедеятельность СВБ изучено нижеследующим методом: в экспериментах использовали СВБ вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» и штамм 1143. СВБ являются облигантными анаэробными бактериями, восстанавливающими сульфаты до сульфида водорода. Для

развития СВБ наиболее оптимальной средой является питательная среда Посгейт В с pH в пределах 7,0...7,5 [17].

Эксперименты проводили в 10-ти миллилитровых предварительно стерилизованных тестовых пробирках по известной методике. Для определения содержания бактерий в безингибиторной среде бактерии сначала разбавляют, высеивают и сохраняют в термостате при температуре 30...32 °С с инкубационным периодом 7...14 суток. В конце эксперимента было установлено, что в безингибиторной контрольной среде количество бактерий составляет $n=10^8$. Далее в пробирки добавляли синтезированные комплексы при концентрациях 35, 75, 150 и 200 мг/л и снова выдерживали их в термостате при температуре 30...32 °С в течение 7...14 суток. В первые 48 часов наблюдали эффективное влияние комплексов на жизнедеятельность бактерий. Влияние комплексов на рост СВБ при концентрациях 35, 75, 150 и 200 мг/л показано на рис.

Как видно из диаграммы, в безингибиторной среде количество бактерий составляет $n=1 \cdot 10^8$, а в ингибированной среде для N-1, N-2 и N-3 число бактерий при концентрации 35 мг/л снижается от 10^8 до 10^7 ; при концентрации 75 мг/л для образца N-1 число бактерий снижается до 10^4 , для образца N-2 – до 10^5 , а для образца N-3 – до 10^3 ; при концентрации 150 мг/л для образцов N-1, N-2, а также N-3 число бактерий снижается до 10^1 , а при концентрации 200 мг/л бактерии полностью ингибируются (число бактерий снижается от 10^8 до 0).

В заключение исследований испытуемые образцы были оттитрованы йодометрическим методом, и по полученному количеству H_2S был рассчитан защитный эффект [18]. При титровании были использованы фиксанольные растворы йода и гипосульфита натрия. Содержание H_2S рассчитывали по следующему уравнению (1):

$$X(H_2S) = \frac{N(J) \cdot V(J) - N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O)} \cdot 17000, \quad (1)$$

где $N(J) = 0,1 N$;

$V(J) = 10$ мл;

$N(Na_2S_2O_3) = 0,1 N$;

Таблица. Результаты зависимости бактерицидного эффекта от концентрации комплексов N-1, N-2, N-3

Table. Results of the dependence of the bactericidal effect of the N-1, N-2, N-3 complexes on the concentration

Условное обозначение и состав / Symbol and composition of the complex	Концентрация вещества, C, мг/л / Concentration of a substance, C, mg/l	Число бактерий (число клеток/мл) / The number of bacteria (number of cells/ml)	Содержание H_2S , мг/л / Content H_2S , mg/l	Бактерицидный эффект, Z, % / Bactericidal effect, Z, %
Натриевая соль олигоароматических сульфокислот (N-1) / Sodium salt of oligoaromatic sulfonic acids (N-1)	15	10^8	451	Стимул
	35	10^7	315	29
	75	10^4	170	62
	150	10^1	33	93
	200	-	-	100
Калиевая соль олигоароматических сульфокислот (N-2) / Potassium salt of oligoaromatic sulfonic acids (N-2)	15	10^8	442	Стимул
	35	10^6	289	35
	75	10^5	231	48
	150	10^1	43	90,2
	200	-	-	100
Аммониевая соль олигоароматических сульфокислот (N-3) / Ammonium salt of oligoaromatic sulfonic acids (N-3)	15	10^7	383	13
	35	10^7	315	29
	75	10^3	128	71
	150	10^1	17	96,1
	200	-	-	100
АМДОР-ИК-7 (эталон) / AMDOR-IK-7 (standard)	35	10^4	128	40
	75	10^4	84.8	60
	150	10^3	53.2	75
	200	10^1	43	90
АМДОР-ИК-10 (эталон) / AMDOR-IK-10 (standard)	35	10^4	128	40
	75	10^4	84,8	60
	150	10^3	44,8	80
	200	10^1	33	93
Контроль-I. Содержание H_2S в среде без тест-культуры – 34 мг/л / Control-I. The content of H_2S in the medium without the test culture – 34 mg/l				
Контроль-II. Содержание H_2S в среде с тест-культурой – 442 мг/л / Control-II. The content of H_2S in the medium with the test culture – 442 mg/l				
Контроль-III. Количество бактерий в питательной среде – 108 число клеток/мл / Control-III. The number of bacteria in the culture medium – 108 number of cells/ml				

$V(Na_2S_2O_3) = 7$ мл;

$V(H_2O) = 20$ мл;

17000 – показывает растворимость 0,1 N гипосульфита в 1000 мл.

На основе найденного содержания H_2S , защитный эффект ингибитора определяет-

ся по следующему уравнению (2):

$$Z = \frac{(C_0 - C_{ing})}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 – содержание сероводорода в контрольной среде, мг/л;

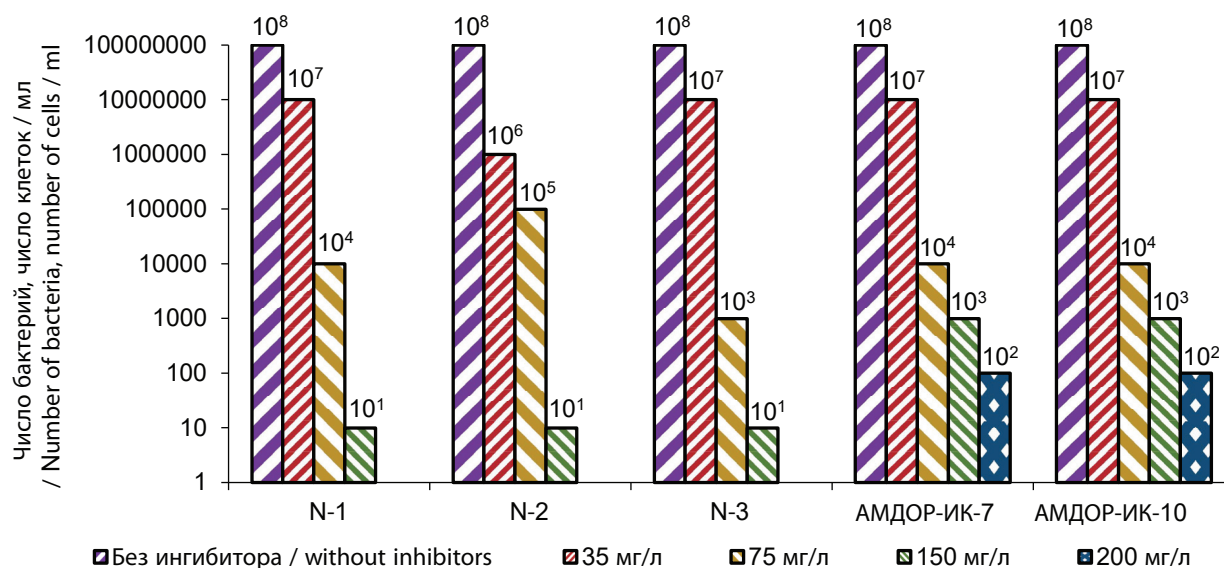


Рис. Диаграмма влияния образцов N-1, N-2, N-3 на количество СББ

Fig. Diagrams of the influence of samples N-1, N-2, N-3 for the number of SRB

C_{ing} – содержание сероводорода, образующегося в среде реагента, мг/л.

Рассчитан бактерицидный эффект для всех исследуемых образцов (N-1, N-2, N-3) и полученные результаты приведены в таблице.

Как видно из таблицы, комплексы N-1, N-2, N-3 при концентрации 75 мг/л проявляют 48...71% бактерицидный эффект, а при концентрации 200 мг/л все образцы проявили 100% бактерицидный эффект. Бактерицидный эффект исследуемых комплексов был сравнен с бактерицидным эффектом используемых в промышленности бактерицид-ингибиторов (АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10) [19]. Установлено, что промышленные реагенты при концентрации 75...150 мг/л проявляют 60...80%, а при концентрации 200 мг/л – 90...93% биоцидный эффект.

Таким образом, полученные результаты проведенных исследований показывают, что синтезированные олигометиларенсульфонатные составы проявляют относительно высокие бактерицидные свойства в сравнении с взятыми в качестве эталона промышленными ингибиторами и при концентрации 200 мг/л полностью подавляют жизнедеятельность СББ бактерий.

Выводы

1. Осуществлен синтез водорастворимых

Na, K и NH_4 – солей олигометиларенсульфонатов на основе газойлевой фракции от процесса каталитического крекинга.

2. Изучено влияние синтезированных составов на микробиологическую коррозию в среде бактерий «*Desulfovibrio desulfuricans*» и установлено, что они обладают относительно высоким биоцидным эффектом. Показано, что синтезированный комплекс N-1 при концентрации 150 мг/л проявляет 93%, комплекс N-2 – 90,2%, а комплекс N-3 – 96,1% бактерицидный эффект. Все три комплекса полностью ингибировали развитие бактерий со 100% бактерицидным эффектом при концентрации 200 мг/л.

3. Проведенными исследованиями установлено, что синтезированные соли сульфокислот полностью подавляют рост СББ при гораздо более низких концентрациях, по сравнению с взятыми в качестве эталона промышленно используемыми бактерицид-ингибиторами АМДОР-ИК-7 и АМДОР-ИК-10. В частности, при концентрации 150 мг/л – на 90,2...96,1% (против 75...80%).

Литература

1. Alagta A., Felhosi I., Bertoti I., Kalman E. Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – P. 1644-1649.
2. Quraishi M.A., Jamal D., Saeed M. Fatty

Acid Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel and Oil-Well Tubular Steel in 15% Boiling Hydrochloric Acid // JAOCS. – 2000. – V. 77, № 3. – P. 265-272.

3. Olivares-Xometl O., Likhanova N.V., Dominguez-Aguilar M.A., Arce E., Dorantes H., Arellanes-Lozad P. Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 110. – P. 344-351.

4. Olivares-Xometl O., Likhanova N.V., Dominguez-Aguilar M.A., Hallen J.M., Zamudio L.S., Arce E. Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment // Applied Surface Science. – 2006. – V. 252. – P. 2139-2152.

5. Afandiyeva L.M., Abbasov V.M., Ahmadbayova S.F. et al. Investigation of Inorganic Complexes of Amidoamines Synthesized from Oxy and Petroleum Acids as Corrosion Inhibitors // International Journal of Scientific Research in Enviromental Sciences. – 2016. – № 4 (2), – P. 0040-0046.

6. Xi Sh., Qiu M., Yu L., Liu F., Zhao H. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance // Corrosion Science. – 2008. – V. 50. – P. 2021-2029.

7. Migahed M.A. Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide // Progress in Organic Coatings. – 2005. – № 54. – P. 91-98.

8. Агамалиева Д.Б., Аббасов В.М., Мурсалов Н.И., Азизбейли А.Р. Исследование коррозии неорганических комплексов амидамина на основе синтетических масел. // НАСА, обзор Нахчиванского отделения Серия естественных и технических наук. – 2018. – № 4. – С. 70-73.

9. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б., Мамедова Н.М. и др. Синтез неорганических комплексов производных амидаминов на основе синтетических масляных кислот и их влияние на сероводородную коррозию // Известия высших технических школ Азербайджана, Баку. – 2017. – № 19 (3). – С. 47-51.

10. Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M., Agamaliyeva D.B. et al. Influence of imidazoline derivatives of synthetic oil acids on kinetics of process of CO₂-steel

corrosion // Processes of petrochemistry and oil-refining. – 2016. – № 1 (65). – P. 3-8.

11. Abd El-Lateef H.M., Abbasov V.M., Aliyeva L.I. et al. Adsoption & Corrosion Inhibitive Properties of Novel Surfactants in the Series of fatty Acids based on Palm Oil on Carbon Steel in CO₂-containing Solution Intern // Research Journal of Pure & Applied Chemistry. – 2014. – V. 4, № 3. – P. 299-231.

12. Аббасов В.М., Самедов А.М., Алиева Л.И. Ингибирующее и бактерицидное действие солей природных нафтенных кислот при коррозии стали в морской воде // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44, № 4. – С. 427-431.

13. Аббасов В.М., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б. и др. Исследование бактерицидных свойств производных имидазолинов синтетических нефтяных кислот // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2017. – № 8. – С. 15-18.

14. Бабаева В.Г., Мамедбейли Э.Г., Агамалиева Д.Б. и др. Синтез комплексов амида норборн-5-ен-2-карбоновой кислоты с гексилхлоридом и изучение их влияния на процесс биокоррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 4. – С. 41-50.

15. Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Rahimov R.A., Huseynova S.M., et al. Effect of spacer nature on surface properties of new counterion coupled gemini surfactants based on dodecyl diisopropylol amine and dicarboxylic acids // Colloids and Surfaces. – 2018. – V. 550. – P. 115-122.

16. Гусейнов Н.И., Ибрагимова М.Д., Нагиев В.А., Алиева А.Г. Синтез олигосульфонов на основе легкого газойля каталитического крекинга // Азербайджанский химический журнал. – 2006. – № 3. – С. 63-68.

17. Postgate J.R., Campbell L.L. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // Bacteriol. Revs. – 1966. – V. 30, № 4. – P. 732-738.

18. ОСТ 39-234-89. Иодометрический метод определения сероводорода в воде.

19. Цыганкова Л.Е., Чугунов Д.О., Стрельникова К.О., Костякова А.А. Ингибирующие и бактерицидные свойства некоторых композиции серии «Амдор» // Вестник ТГУ. – 2015. – № 20 (2). – С. 376-380.

References

1. Alagta, A., Felhosi, I., Bertoti, I. &

Kalman, E. (2008). Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel. *Corrosion Science*, 50, 1644-1649.

2. Quraishi, M. A., Jamal, D., and Saeed, M. (2000). Fatty Acid Derivatives as Corrosion Inhibitors for Mild Steel and Oil-Well Tubular Steel in 15% Boiling Hydrochloric Acid. *JAOCS*, 77(3), 265-272.

3. Olivares-Xometl, O., Likhanova, N. V., Dominguez-Aguilar, M. A., Arce, E., Dorantes, H., & Arellanes-Lozad P. (2008). Synthesis and corrosion inhibition of α -amino acids alkylamides for mild steel in acidic environment. *Materials Chemistry and Physics*, 110, 344-351.

4. Olivares-Xometl, O., Likhanova, N. V., Dominguez-Aguilar, M. A., Hallen, J. M., Zamudio, L. S., & Arce E. (2006). Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment. *Applied Surface Science*, 252, 2139-2152.

5. Afandiyeva, L. M., Abbasov, V. M., Ahmadbayova, S. F., et al. (2016). Investigation of Inorganic Complexes of Amidoamines Synthesized from Oxy and Petroleum Acids as Corrosion Inhibitors. *International Journal of Scientific Research in Environmental Sciences*, 4(2), 0040-0046.

6. Xi, Sh., Qiu, M., Yu, L., Liu, F., & Zhao, H. (2008). Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. *Corrosion Science*, 50, 2021-2029.

7. Migahed, M. A. (2005). Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. *Progress in Organic Coatings*, 54, 91-98.

8. Agamaliyeva, D. B., Abbasov, V. M., Mursalov, N. I., & Azizbeyli, A. R. (2018). Corrosion study of inorganic complexes of the representative of amidoamine based on synthetic oils. Reports of ANAS Nakhchivan department. *Series of natural and technical sciences*, (4), 70-73.

9. Abbasov, V. M., Memmedbeyli, E. G., Agamaliyeva, D. B., et al. (2017). Synthesis of inorganic complexes of amidoamine derivatives based on synthetic oil acids and its effect to hydrogen sulfide corrosion. *News of high technical schools of Azerbaijan, Baku*, (3), 47-51.

10. Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I.,

Afandiyeva, L. M., Agamaliyeva, D. B. et al. (2016). Influence of imidazoline derivatives of synthetic oil acids on kinetics of process of CO₂-steel corrosion. *Processes of petrochemistry and oil-refining*, (1), 3-8.

11. Abd El-Lateef, H. M., Abbasov, V. M., Aliyeva, L. I. et al. (2014). Adsorption & Corrosion Inhibitive Properties of Novel Surfactants in the Series of fatty Acids based on Palm Oil on Carbon Steel in CO₂-containing Solution Intern. *Research Journal of Pure&Applied Chemistry*, 4(3), 299-231.

12. Abbasov, V. M., Samedov, A. M., & Aliyev, L. I. (2008). Inhibiting and bactericidal action of salts of natural naphthenic acids in corrosion of steel in seawater. *Physicochemistry of surfaces and protection of materials*, 44 (4), 427-431.

13. Abbasov, V. M., Memmedbeyli, E. G., Agamaliyeva, D. B. et al. (2017). Investigation of the bactericidal properties of imidazoline derivatives of synthetic petroleum acids. *Oil refining and petro chemistry*, (8), 15-18.

14. Babayeva, V. G., Memmedbeyli, E. G., Agamaliyeva, D. B., et al. (2019). Synthesis of complexes of norborn-5-ene-2-carboxylic acid amide with hexylchloride and study of its effect to biocorrosion process. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(4), 41-50.

15. Asadova, Z. H., Ahmadova, G. A., Rahimova, R. A., Huseynova, S. M., et al. (2018). Effect of spacer nature on surface properties of new counterion coupled gemini surfactants based on dodecyldiisopropylol amine and dicarboxylic acids. *Colloids and Surfaces*, 550, 115-122.

16. Guseinov, N. I., Ibragimova, M. D., Nagiyev, V. A., & Aliyeva A. G. (2006). Synthesis of oligosulfonates based on catalytic cracking light gas oil. *Azerbaijan Chemical Journal*, (3), 63-68.

17. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate- reducing bacteria. *Bacteriol. Revs*, 30(4), 732-738.

18. Iodometric method for the determination of hydrogen sulfide in water. (1989). *OST 39-234-89*.

19. Tsygankova, L. E., Chugunov, D. O., Strelnikova, K. O., & Kostyakov, A. A. (2015). Inhibitory and bactericidal properties of some compositions of the «Amdor» series. *Vestnik TQU*, 20(2), 376-380.



Информация об авторах

Ибрагимова Минавер Джафар кызы, д.х.н., профессор, заведующая лабораторией «Полифункциональные мономеры и олигомеры» Института нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Мамедханова Севиндж Абдулгамид кызы, д.х.н., профессор, декан Химико-Технологического факультета Азербайджанского Государственного Университета Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджан

Абдуллазаде Айсель Бахтияр кызы, аспирант, Азербайджанский Государственный Университет Нефти и Промышленности, г. Баку, Азербайджан

Агамалиева Дурна Бабек кызы, к.х.н., в.н.с., Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Сеидова Сабина Ариф кызы, с.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю.Г. Мамедалиева НАНА г. Баку, Азербайджан

Мамедова Нармин Мариф кызы, к.х.н., с.н.с., Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Minaver J. Ibragimova, doctor of chemical sciences, professor, head of the Laboratory «Polyfunctional Monomers and Oligomers» of the Institute of Petrochemical Processes named after academician Y.H. Mamedaliev ANAS, Baku, Azerbaijan

Sevinj A. Mammadkhanova, doctor of chemical sciences, professor, dean of the Chemical-Technological faculty of Azerbaijan State University of Oil and Industry

Aisel B. Abdullazade, graduate student of Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

Durna B. Agamaliyeva, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliev ANAS, Baku, Azerbaijan

Sabina A. Seidova, senior researcher Institute of Petrochemical Processes named after academician Yu. G. Mamedaliev ANAS, Baku, Azerbaijan

Narmin M. Mammadova, senior researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mamedaliyev ANAS, Baku, Azerbaijan

В.И. Хижняков

Коррозионное растрескивание трубопроводов под напряжением при транспорте нефти и газа

Объем издания: 11 п.л. (176 стр.).

Стоимость 400 руб.

В монографии обобщен опубликованный материал по коррозионному растрескиванию напряженно-деформированных трубопроводов при транспорте нефти и газа, приведены результаты многолетних исследований, выполненных под руководством автора, по вопросам коррозионного растрескивания катоднозащищаемой поверхности трубных сталей ферритно-перлитного класса. Значительное внимание уделено разработке новых критериев выбора ре-

жимов катодной защиты подземных стальных трубопроводов, позволяющих в экспрессном режиме определять остаточную скорость коррозии и степень электролитического наводороживания трубных сталей при различных напряжениях и потенциалах катодной защиты в нейтральных и слабокислых грунтах в присутствии H_2S и CO_2 . Проанализированы режимы катодной защиты магистральных нефтегазопроводов, где обнаружены стресс-коррозионные трещины на внешней катоднозащищаемой поверхности. Рассмотрены условия электролитического наводороживания стенки трубопроводов различного диаметра: 1420...426 мм при перезащите, когда катоднозащищаемая поверхность трубопровода и прилегающий электролит достигают определенной степени пересыщения и возникновение водородных пузырьков становится возможным. Показано, что на трубопроводах большого диаметра – 1020...1420 мм – наиболее интенсивно электролитическое наводороживание стенки происходит у нижней образующей (под трубой), где процесс молизации и отток водорода затруднен. На трубопроводах диаметром менее 720 мм кривизна трубы начинает оказывать влияние на величину краевого угла смачивания Θ водородного пузырька у нижней образующей. Рост угла смачивания Θ и заметное отделение пузырьков водорода от нижней образующей трубы начинается, когда диаметр трубы меньше 500...600 мм. На трубах диаметром менее 500...600 мм увеличение угла смачивания пузырьков водорода у нижней образующей приводит к увеличению их диаметра; пузырьки начинают подниматься вверх по образующей трубы, что приводит к снижению степени заполнения катоднозащищаемой поверхности у нижней образующей трубы, чего не наблюдается на трубах диаметром более 720 мм.



**ТРУБОПРОВОДЫ – КОРРОЗИЯ
И ЗАЩИТА**

**PIPELINES – CORROSION
AND PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-3.

**Подбор ингибитора для защиты от коррозии
межтрубного пространства подводного перехода
магистрального нефтепровода «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш**

А.Г. Дидух¹, Е.Т. Асенов², Э.Д. Елеусизова², Д.Б. Абдухалыков¹, Д.К. Жамбакин¹

¹Филиал «Центр исследований и разработок АО «КазТрансОйл»,
Республика Казахстан, 050000, г. Алматы, ул. Жибек-жолы, д. 154

²Павлодарское нефтепроводное управление АО «КазТрансОйл»,
Республика Казахстан, 140000, г. Павлодар, ул. Северная промзона, д. 263

e-mail: d.zhambakin@rdc.kaztransoil.kz

Аннотация. В статье представлены исследования степени защиты проб модельного ингибирующего раствора с целью подбора оптимального ингибитора для защиты межтрубного пространства подводного перехода магистрального нефтепровода «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш, проложенного методом «труба в трубе». С целью определения скорости коррозии трубной стали использованы образцы-свидетели, изготовленные из стали марки 17Г1С, аналогичной стали эксплуатируемого трубопровода. Гравиметрическим и электрохимическим методами исследованы ингибирующие свойства проб ингибирующих растворов, состоящих из ингибиторов коррозии Ранкор 1101, CRW 82590, VpCI 337, ForeRP 40 и воды из р. Иртыш. Проведен сравнительный анализ скорости коррозии трубной стали и степени защиты растворов ингибиторов в различных концентрациях. Все ингибиторы в концентрациях от 50 до 750 см³/м³ (ppm) в статическом режиме не обеспечивают защитный эффект, при котором сталь 17Г1С показывает повышенную устойчивость в коррозионной среде проб воды из р. Иртыш (снижение средней скорости коррозии до 0,005 мм/год по ГОСТ). Сравнивая защитную способность ингибиторов коррозии в коррозионной среде из проб воды р. Иртыш, определено, что наилучшую защитную способность показывает ингибитор Бэйкер Хьюз CRW 82590, в статическом режиме при гравиметрических исследованиях при концентрациях 80,38% (500 см³/м³) и 82,52% (750 см³/м³), в статическом режиме при электрохимических исследованиях 85,90% (500 и 750 см³/м³).

Ключевые слова: коррозия, ингибиторы, подводный переход, магистральный нефтепровод, степень защиты.

Для цитирования: Дидух А.Г., Асенов Е.Т., Елеусизова Э.Д., Абдухалыков Д.Б., Жамбакин Д.К. Подбор ингибитора для защиты от коррозии межтрубного пространства подводного перехода магистрального нефтепровода «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, №4. – С. 26-31. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-3.

Статья получена: 15.09.2020, опубликована 01.12.2020.

**Selection of an inhibitor for corrosion protection
of the inter-pipe space of the underwater transition
of the “Pavlodar – Shymkent” oil pipeline through the Irtysh river**

A.G. Didukh¹, E.T. Asenov², E.D. Yeleussizova², D.B. Abdukhalykov¹, D.K. Zhambakin¹

¹Branch “Research and Development Centre “KazTransOil” JSC,
154, Zhibek-zholy, Almaty, 050000, Kazakhstan

²Pavlodar Oil Pipeline Department of “KazTransOil” JSC,
263, Severnaya promzona, 140000, Pavlodar, Kazakhstan

e-mail: d.zhambakin@rdc.kaztransoil.kz

Abstract. The article presents a study of the protection degree of a model inhibiting solution samples in order to select the optimal inhibitor for protecting the annular space of the underwater crossing of the “Pavlodar-Shymkent” main oil pipeline across the Irtysh river built by the pipe-in-pipe method. In order to determine the corrosion rate of pipe steel we used witness coupons made of 17G1S steel similar to the steel of the pipeline in operation. Gravimetric and electrochemical methods were used to study the inhibitory properties of inhibiting solutions consisting of corrosion inhibitors Rancor 1101, CRW 82590, VpCI 337, ForeRP 40, and water from the Irtysh river. We carried out comparative analysis of the corrosion rates of pipe steel and the protection degree

of inhibitor solutions at various concentrations. Any of inhibitors in concentrations from 50 to 750 ppm, in static mode, do not provide a protective effect, at which steel 17G1S shows increased resistance in a corrosive environment of water samples from the river Irtysh (reduction of the average corrosion rate to 0.005 mm/year according to GOST). Comparing the protective ability of corrosion inhibitors in a corrosive environment from water samples from r. Irtysh, it has been exhibited that the Baker Hughes inhibitor CRW 82590 shows the best protective ability, in static mode during gravimetric studies 80,38% (500 ppm) and 82,52% (750 ppm), in static mode during electrochemical studies 85,90% (500 and 750 ppm).

Keywords: corrosion, inhibitors, underwater transition, main oil pipeline, degree of protection.

For citation: Didukh, A. G., Asenov, E. T., Yeleussizova, E. D., Abdukhalykov, D. B., & Zhambakin, D. K. (2020). Selection of an inhibitor for corrosion protection of the inter-pipe space of the underwater transition of the "Pavlodar – Shymkent" oil pipeline through the Irtysh river. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 26-31. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-3.

Received: September 15, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Для стабильного функционирования трубопроводной системы и выполнения задач по надежному снабжению нефтью потребителей необходима надежная и безопасная работа всех объектов и сооружений, входящих в комплекс «магистральный нефтепровод». Стратегически важными объектами в этом комплексе являются подводные переходы. Отказы и аварии на подводных переходах по экологическим и экономическим соображениям приводят к чрезвычайным последствиям, т.к. устранение аварийных ситуаций сопряжено с большими затратами ресурсов и времени [1, 2].

При эксплуатации магистральных трубопроводов необходимо уделять особое внимание подводным переходам, изменению микроструктуры металла во времени, воздействию циклических нагрузок на изменение физико-механических свойств стали; разрабатывать методы и способы, повышающие надежность подводных переходов магистральных нефтепроводов, что будет способствовать увеличению сроков их безотказной работы [3, 4].

Подводные переходы – гидротехнические системы сооружений одного или нескольких трубопроводов, пересекающих реку или водоем, при сооружении которых используются специальные методы производства подводно-технических работ. К подводным переходам относят трубопроводы, уложенные по дну или ниже отметок дна водоема. Одним из эффективных способов поддержания надежности подводных переходов нефтепроводов является конструкция «труба в трубе» с межтрубным пространством, заполненным ингибитором, инертным газом или другими заполнителями [2].

Эффективность действия ингибиторов

зависит в основном от условий среды, поэтому универсальных ингибиторов нет. Кроме того, так как незначительные повреждения подводных переходов с потерей герметичности приводят к тяжелым экологическим последствиям, необходимо учитывать экологическую безопасность ингибитора для определенной среды. Следует также учесть экономическую составляющую, поскольку ингибиторы со временем расходуются, и должны добавляться в агрессивную среду периодически.

Ингибиторы коррозии с каждым годом приобретают все большее значение в противокоррозионной защите металлических сплавов в разнообразных областях техники и промышленности. Защита металлов от коррозии ингибиторами основана на свойстве некоторых индивидуальных химических соединений или их смесей при введении их в незначительных концентрациях в коррозионную среду уменьшать скорость коррозионного процесса или полностью его подавлять [5].

К сожалению, большинство фирм, которые изготавливают ингибиторы коррозии, не сообщают их состав, поэтому подчас трудно составить себе представление о том, какие химические соединения или функциональные группы в сложных соединениях или смесях выполняют защитные функции.

Проводя анализ данных диагностики подводного перехода магистрального нефтепровода (далее ППМН) «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш, состояние подводного перехода оценивают как исправное, удовлетворительное и работоспособное. Однако, учитывая снижение концентрации ингибирующего раствора в подводном переходе (по данным 2017 г.), а также постепенное осаждение ингибитора коррозии CRW 82590, по

результатам мониторинга 2017 г., было рекомендовано проведение сравнительного анализа ингибирующих свойств ингибитора коррозии CRW 82590 и других ингибиторов коррозии. Основная цель – выбор эффективного реагента, обладающего, в том числе, экологически безопасными свойствами для р. Иртыш и для проведения в последующем работ по восстановлению концентрации ингибирующего раствора.

Коррозионное поведение металлов, следовательно, и процессы ингибирования, сильно зависят от анионного состава электролита. Так как при закачке ингибитора используется речная вода, следует подбирать ингибитор, учитывая физико-химические показатели воды из р. Иртыш. На основе данных по физико-химическим показателям воды (табл. 1) из р. Иртыш и запросов компании по производству ингибиторов с описанием проблемы, для исследования были выбраны ингибиторы коррозии Ранкор 1101 (РаянНалко), CRW 82590 (Baker Hughes), ForeRP 40 (АлтайХимПром), VpCl 337 (Cortec).

Исследована степень защиты проб модельного ингибирующего раствора для ППМН «Павлодар – Шымкент». С целью определения скорости коррозии трубной стали использованы образцы-свидетели, изготовленные из стали 17Г1С. Коррозионная среда представлена пробами ингибиторов в различных концентрациях: растворенных в пробах воды из р. Иртыш и воды из р. Иртыш без ингибитора.

Согласно ГОСТ 9.502-82, раздел 1, образцы-свидетели выдерживались в течение установленного времени в сосудах с корро-

зионной средой для определения скорости коррозии металла и защитного эффекта ингибирующего раствора. Результаты испытания гравиметрическим и электрохимическим методами представлены в табл. 2, 3 и рис. 1.

Как видно из табл. 2, ингибиторы Ранкор 1101, Fore RP, VP 337, CRW 28590 в концентрациях от 50 до 750 см³/м³ (ppm), в статическом режиме не обеспечивают защитный эффект, при котором сталь 17Г1С показывает повышенную устойчивость в коррозионной среде проб воды из р. Иртыш (снижение средней скорости коррозии от 0,038 г/м²·ч до 0,0045 г/м²·ч (0,005 мм/год)).

Сравнивая данные защитного эффекта ингибиторов коррозии в коррозионной среде из проб воды р. Иртыш, можно видеть (рис. 1), что наилучшие результаты показывает ингибитор коррозии CRW 82590 (80,44...82,5% при 500 и 750 см³/м³ соответственно). Значения защитного действия ингибиторов Fore RP и VP 337 близки по значению в концентрациях 50 см³/м³ (27...30%), 250 см³/м³ (52...54%) и 500 см³/м³ (62...63%), однако значительно отличаются при концентрациях 100 см³/м³ (VP 337 – 48%, Fore RP 36%) и 750 см³/м³ (VP 337 – 63%, Fore RP 71%). Защитное действие ингибитора Ранкор 1101 сравнительно низкое даже при концентрации 750 см³/м³ (57%).

Исследования защитного действия ингибиторов в статическом режиме электрохимическим методом (табл. 3), так же, как и гравиметрическим методом показали, что лучшие показатели защитного эффекта у ингибитора Бэйкер Хьюз CRW 82590 и составляют 85,9% при концентрациях 500 см³/м³.

Таблица 1. Физико-химические параметры воды с р. Иртыш

Table 1. Physical and chemical parameters of water from the Irtysh river

рН	Электропроводность, µСм / Electroconductivity, µS	Сухой остаток, мг/дм ³ / Dry residue, mg/dm ³	Содержание железа, мг/дм ³ / Content of iron, mg/dm ³	Содержание сульфат-ионов, мг/дм ³ / Sulfate ion content, mg/dm ³	Содержание хлорид-ионов, мг/дм ³ / Chloride ion content, mg/dm ³	Содержание растворенного кислорода, мг/дм ³ / Dissolved oxygen content, mg/dm ³
7,45	288,25	205,00	0,10	0,4	15,00	8,35

Таблица 2. Данные по скорости коррозии образцов-свидетелей и защитного эффекта испытываемых ингибиторов коррозии при исследованиях в статическом режиме гравиметрическим методом

Table 2. Data on the corrosion rate of witness samples and the protective effect of the tested corrosion inhibitors in static mode studies using the gravimetric method

Проба / Sample	Концентрация ингибитора, см ³ /м ³ / Inhibitor concentration, ppm	Среднее значение коррозионных потерь, г / Average value of corrosion losses, g	Среднее значение скорости коррозии, г/м ² ч / Average value of corrosion rate, g/m ² h	Среднее значение степени защиты ингибитора, % / Average value of inhibitor protection, %	Доверительный интервал, % / Confidence interval, %
Вода из р. Иртыш / Water from the river Irtysh	0	0,0532	0,038	0,00	
Ранкор 1101 / Rancor 1101	50	0,0506	0,036	5,67	±2,80
	100	0,0447	0,032	15,92	±3,21
	250	0,0425	0,030	20,13	±2,13
	500	0,0320	0,023	39,87	±1,14
	750	0,0280	0,020	57,14	±1,91
CRW 82590	50	0,0271	0,019	48,97	±1,94
	100	0,0139	0,010	56,52	±2,15
	250	0,0174	0,013	67,21	±0,87
	500	0,0104	0,007	80,38	±1,16
	750	0,0081	0,006	82,52	±1,20
Fore RP 40	50	0,0386	0,028	27,40	±1,97
	100	0,0340	0,024	36,11	±4,44
	250	0,0257	0,018	51,66	±3,95
	500	0,0203	0,015	61,88	±4,84
	750	0,0154	0,011	71,00	±3,55
VP 337	50	0,0371	0,027	30,22	±3,21
	100	0,0276	0,020	48,09	±2,66
	250	0,0245	0,018	53,98	±5,35
	500	0,0197	0,014	62,88	±2,05
	750	0,0195	0,014	63,44	±3,86
Продолжительность испытаний 672 часа, площадь поверхности образца 0,002072 м ² / Test duration 672 hours, sample surface area 0,002072 м ²					

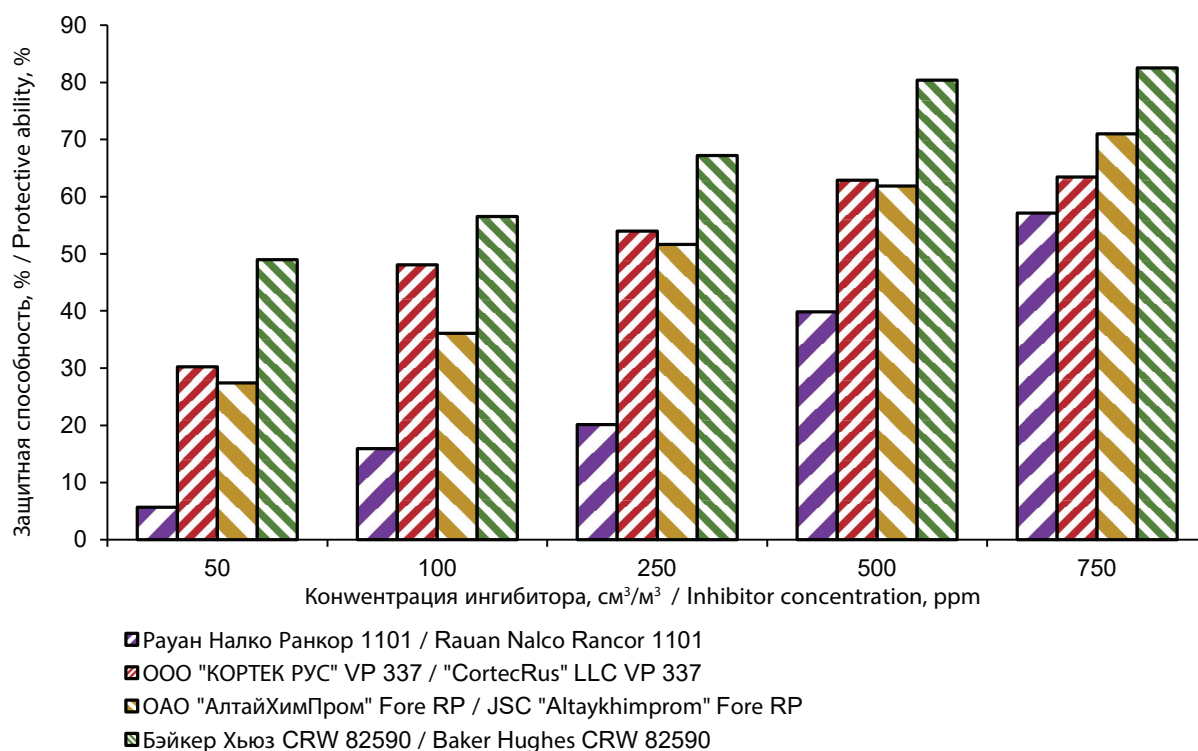


Рис. Защитный эффект испытываемых ингибиторов коррозии при исследованиях в статическом режиме гравиметрическим методом

Fig. Protective effect of the tested corrosion inhibitors in static mode studies using gravimetric method

Таблица 3. Данные по исследованию защитного эффекта испытываемых ингибиторов коррозии в статическом режиме электрохимическим методом

Table 3. Data on the study of the protective effect of tested corrosion inhibitors in static mode by electrochemical method

Проба / Sample	Концентрация ингибитора, см³/м³ / Inhibitor concentration, ppm	Среднее значение скорости коррозии, мм/год / Average value of corrosion rate, mm/year	Среднее значение степени защиты ингибитора, % / Average value of inhibitor protection, %
Вода из р. Иртыш / Water from the river Irtysh	0	0,064	-
Ранкор 1101 / Rancor 1101	500	0,044	31,3
	750	0,028	56,3
CRW 82590	500	0,009	85,9
	750	0,009	85,9
Fore RP	500	0,037	42,1
	750	0,020	68,8
VP 337	500	0,029	54,7
	750	0,023	64,1

Повышение концентрации до $750 \text{ см}^3/\text{м}^3$ не дало улучшения защитного действия.

Гравиметрическим и электрохимическим методами исследованы ингибирующие свойства ингибиторов коррозии Ранкор 1101 (РаунНалко), CRW 82590 (Baker Hughes), VpCI 337 (Cortec), ForeRP 40 (АлтайХимПром). Наилучшие противокоррозионные свойства показывает ингибитор коррозии Бэйкер Хьюз CRW 82590. Защитный эффект составляет 80,38% – $500 \text{ см}^3/\text{м}^3$ и 82,52% – $750 \text{ см}^3/\text{м}^3$ в статическом режиме при гравиметрических исследованиях, и 85,9% – 500 и $750 \text{ см}^3/\text{м}^3$ при электрохимических исследованиях.

Литература

1. Кирнос В.И., Сабитов В.Я., Сабиров У.Н. Особенности ликвидации аварий на водных переходах в зимних условиях // Трубопроводный транспорт нефти. – 1999. – № 4. – С. 12-18.
2. Шаммазов А.М., Мугаллимов Ф.М., Нефедова Н.Ф. Подводные переходы магистральных нефтепроводов. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2000. – 237 с.
3. Саксаганский А.И., Резник А.И. О надежности подводных переходов трубопроводов // Журнал нефтегазового строительства. – 2011. – № 3. – С. 25-27.
4. Ильинич О.В. Анализ системы монито-

ринга состояний подводных переходов // Природообустройство. – 2011. – № 3. – С. 39-42.

5. Лукьянова Н.В., Меньшиков И.А., Шеин А.Б. Исследование эффекта синергизма у ингибиторов коррозии стали в кислых средах // Наука России: цели и задачи: материалы IV международной научной конференции (10 августа 2017 г.). – Россия, Екатеринбург, 2017. – С. 5-12.

Reference

1. Kimos, V. I., Sabitov, V. Ya., & Sabirov, U. N. (1999). Features of liquidation of accidents at water crossings in winter. *Truboprovodnyy transport nefiti*, (4), 12-18.
2. Shammazov, A. M., Mugallimov, F. M., & Nefedova, N. F. (2000). *Underwater crossings of main oil pipelines*. Moscow: Nedra-Biznescentr.
3. Saksaganskij, A. I., Reznik, A. I. (2011). On the reliability of underwater pipeline crossings. *Zhurnal neftegazovogo stroitelstva*, (3), 25-27.
4. Ilinich, O. V. (2011). Analysis of the monitoring system for the states of underwater crossings. *Prirodoobustrojstvo* (3), 39-42.
5. Lukyanova, N. V., Menshikov, I. A., & Shein, A. B. (2017, August 10). Study of the synergistic effect of steel corrosion inhibitors in acidic environments. In «*Science of Russia: goals and objectives*» Conference Proceedings. Russian Federation, Yekaterinburg, 5-12.

Информация об авторах

Дидух Александр Геннадьевич, к.х.н., заместитель директора, Филиал «Центр исследований и разработок АО «КазТрансОйл», г. Алматы, Республика Казахстан
Асенов Ербол Токтасынович, главный инженер, Павлодарское нефтепроводное управление АО «КазТрансОйл», г. Павлодар, Республика Казахстан
Елеусизова Эльмира Досымхановна, в.н.с. по НИОКР и НТД, Павлодарское нефтепроводное управление АО «КазТрансОйл», г. Павлодар, Республика Казахстан
Абдухалыков Дамир Бакытович, к.х.н., руководитель лаборатории коррозии, Филиал «Центр исследований и разработок АО «КазТрансОйл», г. Алматы, Республика Казахстан
Жамбакин Даурен Кабылулы, н.с. лаборатории коррозии, Филиал «Центр исследований и разработок АО «КазТрансОйл», г. Алматы, Республика Казахстан

Information about authors

Aleksandr G. Didukh, Ph.D. in Chemistry, Deputy Director, Branch "Research and Development Centre "KazTransOil" JSC, Almaty, Republic of Kazakhstan
Erbol T. Asenov, Chief Engineer, Pavlodar Oil Pipeline Department of "KazTransOil" JSC, Pavlodar, Kazakhstan
Elmira D. Yeleussizova, leading specialist in R&D and NTD, Pavlodar oil pipeline department of "KazTransOil" JSC, Pavlodar, Kazakhstan
Damir B. Abdukhalykov, Ph.D. in Chemistry, Head of the Corrosion Laboratory, Branch "Research and Development Centre "KazTransOil" JSC, Almaty, Kazakhstan
Dauren K. Zhambakin, Researcher, Corrosion Laboratory, Branch "Research and Development Centre "KazTransOil" JSC, Almaty, Kazakhstan



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-4.

Исследование эффективности защиты от коррозии цинк-наполненными покрытиями на основе натриевого жидкого стекла

**Ле Хонг Куан[✉], Май Ван Минь, Нгуен Ван Чи, Нонг Куок Куанг,
Донг Ван Киен, Као Ньат Линь**

Российско-Вьетнамский Тропический центр
Вьетнам, г. Ханой, Нгиа До, Кау Зай, ул. Нгуен Ван Хуен, д. 63
e-mail: quantndvn@gmail.com

Аннотация. Исследование посвящено оценке коррозионно-защитных свойств покрытия на основе жидкого стекла, содержащего цинк (ЦНП), методом электрохимической импеданс-спектроскопии (EIS) с использованием потенциостата-гальваностата AutoLAB PGSTAT204N. Измерительная система состояла из трех электродов: электрода сравнения $Ag/AgCl$ в растворе 3 M KCl, вспомогательного электрода – Pt (8x8 мм) и рабочих электродов для определения потенциала коррозии (E_{corr}) и измерения импеданса. Также проводились коррозионные испытания ЦНП методом воздействия соляного тумана и натурные на Морской Научно-исследовательской станции Дам Бай, Нячанг, Кханьхоа, Вьетнам. ЦНП может обеспечить хорошую катодную защиту при содержания цинка 70% по массе и более. ЦНП с соотношением смешивания высокомолекулярного жидкого натриевого стекла/цинкового порошка: 25/75 по массе (условное название TTL-VN) обеспечивает хорошую защиту от коррозии стали после 16 циклов испытания на воздействие соляного тумана и 18 месяцев натурных испытаний в морской воде. Лакокрасочная пленка имеет следующие величины основных показателей, таких как адгезия – 4,41 МПа, прочность при изгибе – 2 мм, твердость покрытия по маятниковому прибору – 0,62 усл.ед и первоначальный потенциал покрытия – 0,96 В $Ag/AgCl$.

Ключевые слова: коррозия, электрохимические свойства, натриевое жидкое стекло, цинк-наполненная краска.

Для цитирования: Куан Л.Х., Чи Н.В., Минь М.В., Куанг Н.К., Киен Д.В., Линь К.Н. Исследование эффективности защиты от коррозии цинк-наполненными покрытиями на основе натриевого жидкого стекла // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 32-39. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-4.

Статья получена: 14.08.2020, опубликована 01.12.2020.

**The study of the effectiveness of corrosion protection of zinc-rich coating
on the base of water sodium silicate**

**Le Hong Quan[✉], Nguyen Van Chi, Mai Van Minh, Nong Quoc Quang,
Dong Van Kien, Cao Nhat Linh**

Russian-Vietnamese Tropical Center
63, Nguyen Van Huyen street, Cau Giay District, Hanoi city, Vietnam
e-mail: quantndvn@gmail.com

Abstract. The study examines the assessment of the corrosion-protective properties of zinc-rich coating based on water sodium silicate (ZRC) using the Electrochemical Impedance Spectra (EIS) with AutoLAB PGSTAT204N. The system consists of three electrodes: $Ag/AgCl$ reference electrode in 3 M solution of KCl, auxiliary electrode – Pt (8x8 mm) and working electrodes for determination potential (E_{corr}) and impedance measurement, salt spray test method and natural test method at Dam Bay Marine Research Station, Nha Trang, Khanh Hoa, Viet Nam. ZRC can provide good cathodic protection when zinc content is 70% by weight or more. ZRC with a mixing ratio of High Modulus Liquid Sodium Glass / Zinc Powder : 25/75 by weight (working title – TTL-VN) has good corrosion protection after 16 cycles salt spray test and after 18 months natural test in seawater. The paint film has basic parameters as adhesion – 4,41 MPa, flexural strength – 2 mm, pendulum hardness – 0,62 conventional units and initial coating potential – 0,96 V $Ag/AgCl$.

Keywords: corrosion, electrochemical properties, water sodium silicate, zinc-rich paint.

For citation: Quan, L. H., Chi, N. V., Minh, M. V., Quang, N. Q., Kien, D. V., & Linh, C. N. (2020). The study of the effectiveness of corrosion protection of zinc-rich coating on the base of water sodium silicate. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 32-39. doi:10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-4.

Received: August 14, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Цинк-наполненные краски (ЦНК) на основе натриевого жидкого стекла, которые исследовались в настоящей работе, являются экологически чистыми, нетоксичными и обеспечивают эффективную защиту от коррозии стальных металлоконструкций. Антикоррозионные свойства сохраняются даже при небольшом механическом повреждении покрытия. Частицы цинка действуют как жертвенные аноды для защиты катодной стальной поверхности.

В нашем исследовании сферические частицы цинка диспергировались в высокомолекулярном жидком натриевом стекле (ВЖС). В цинк-наполненных красках с органическим связующим для достижения защитного эффекта необходимо обеспечить достаточно большое содержание цинка, 65% по массе и более [1, 2].

Метод электрохимической импеданс-спектроскопии (EIS) широко используется для оценки защитных свойств покрытий и механизмов защиты от коррозии. Многие исследования показали, что обычные покрытия обеспечивают защиту, когда их поверхностное сопротивление достигает $10^6 \dots 10^7 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ в низкочастотном диапазоне [3, 4]. Однако эти результаты неприменимы к цинк-наполненным покрытиям (ЦНП) с высоким содержанием цинка.

Определение коррозионного потенциала E_{corr} позволяет проводить мониторинг электрохимической активности цинк-содержащих красок. Авторы [5-7] сообщают, что эволюция E_{corr} для образцов с ЦНП тесно связана с соотношением площадей активных областей (цинк/сталь) и позволяет определять время катодной защиты, в течение которого E_{corr} все еще ниже, чем $-0,860 \text{ В}$ относительно Ag/AgCl . Увеличение значения потенциала соответствует уменьшению площади активного цинка, что означает снижение эффективности катодной защиты. Это часто объясняется изоляцией частиц цинка продуктами его коррозии в покрытии.

Целью данного исследования явилось изучение эффективности защиты стали от коррозии с помощью ЦНП в зависимости от времени экспозиции с использованием методов электрохимического импеданса (EIS), и натуральных испытаний.

Объекты исследования

Объекты: краска TTL-VN, изготовленная авторами. Краска представляет собой цинк-наполненную композицию на основе ВЖС.

Испытуемыми образцами являлись стальные пластины из Ст3 размерами $150 \times 100 \times 2 \text{ мм}$ и для натуральных испытаний – $300 \times 150 \times 2 \text{ мм}$. Углеродистая сталь подвергалась поверхностной обработке до $S_a 2,5$ и окрашивались кистью цинк-наполненной краской в 3 слоя общей толщиной $130 \pm 3 \text{ мкм}$.

После нанесения покрытия окрашенные образцы с ЦНП перед испытаниями хранились при комнатной температуре в течение 7 дней.

Методы исследования

Поляризационные измерения и определение линейного поляризационного сопротивления проводили при потенциодинамических условиях со скоростью развертки $0,001 \text{ В/с}$ в интервале потенциалов от -1 В до 1 В .

Электрохимические импедансные спектры (EIS) получали в диапазоне частот от 1 МГц до 100 кГц . Амплитуда переменного сигнала составляла $0,005 \text{ В}$, с площадью измерения 1 см^2 в прижимной ячейке с 3,5% раствором NaCl . Схема электрохимической ячейки представлена на рис. 1.

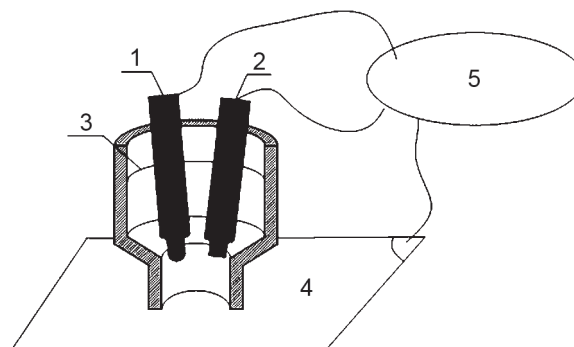


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки:

1 – электрод сравнения; 2 – вспомогательный электрод; 3 – раствор NaCl 3,5%; 4 – рабочий электрод; 5 – прибор AutoLAB PGSTAT204N

Fig. 1. Scheme of electrochemical cell:

1 – reference electrode; 2 – auxiliary electrode; 3 – 3,5% NaCl solution; 4 – working electrode; 5 – AutoLAB PGSTAT204N device

Метод определения адгезии по ASTM D4541 с использованием адгезиметра PosiTest AT-M.

Метод определения прочности покрытия при изгибе по ISO 1519 с использованием оборудования SP1822 производства Нидерландов.

Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору по ГОСТ 5233-67.

Метод испытания на воздействие соляного тумана по ГОСТ 28234-89.

Метод натурных испытаний на Морской Научно-исследовательской станции Дам Бай, Нячанг, Кханьхоа [8].

Результаты и их обсуждение

1. Электрохимические свойства

Образцы для электрохимических измерений были получены с использованием краски TTL-VN с различным содержанием цинка по массе, составы которой представлены в табл. 1.

На рис. 2 приведены зависимости E_{corr} покрытия с разным содержанием цинка по массе от времени погружения в 3,5% NaCl.

Продолжительность эффективной ка-

Таблица 1. Составы ЦНК с различным содержанием цинка

Table 1. Zinc-rich paints with different zinc content

№ п/п	ВЖС, % масс. / HLG, % mass	Цинковый порошок, % масс. / Zinc powder, %
1	20	80
2	30	70
3	40	60
4	50	50
5	60	40
6	70	30

тодной защиты определяется временем, в течение которого потенциал коррозии покрытия E_{corr} ниже, чем потенциал свободной коррозии стальной основы в 3,5% NaCl, равный -0,68 В Ag/AgCl [9]. Аналогичная величина E_{corr} была получена в нашем исследовании. ЦНК с массовой долей цинка 30% и 40% не обеспечивает катодной защиты стали в

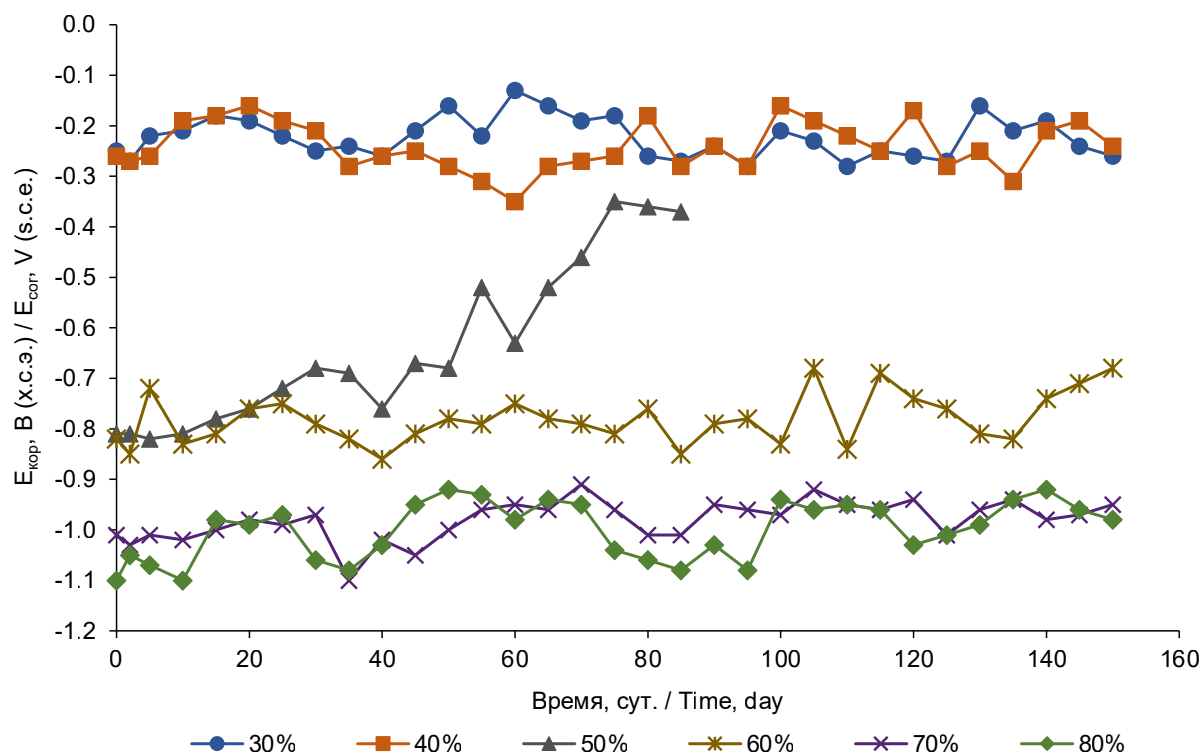


Рис. 2. Потенциалы коррозии покрытий с различным содержанием цинка на стали от времени погружения в 3,5% NaCl

Fig. 2. Corrosion potential of coatings on steel with different zinc content by weight from immersion time in 3,5% NaCl

течение всего времени испытаний (рис. 2) и применять ее не имеет смысла. ЦНК, содержащая 50% цинка по массе, обеспечивает эффективную катодную защиту в течение 15 дней погружения в 3,5% NaCl и далее E_{corr} ЦНП сдвигается в положительную сторону до $-0,4 \text{ В Ag/AgCl}$ через 80 сут выдержки. При увеличении содержания цинка в ЦНК до 60% по массе, E_{corr} ЦНП колеблется около $-0,8 \text{ В}$ в зоне катодной защиты и приблизительно после 20 дней погружения эффект катодной защиты исчезает. Только образцы, содержащие 70% и 80% цинка по массе в ЦНК, оставались в зоне катодной защиты в течение 150 дней после погружения в раствор 3,5% NaCl .

Далее проводилось исследование образцов с покрытиями, содержащими 60%, 70% и 80% по массе в ЦНК, с надрезом, которые погружали в 3,5% NaCl . Результаты показаны на рис. 3.

Для образцов с содержанием 60% по массе цинка в ЦНК образование красновато-коричневой ржавчины можно видеть после 20 дней погружения в раствор 3,5% NaCl , как показано на рис. 3а.

На образцах с содержанием 70% и 80% по массе цинка в ЦНК, продукты коррозии стали отсутствуют, обнаруживаются только молочно-белые продукты коррозии цинка после 40 дней погружения в раствор 3,5% NaCl , как показано на рис. 3в, с.

На рис. 4 приведены данные электрохимической импедансной спектроскопии, которые показывают изменения EIS образцов с ЦНП, содержащими 60%, 70% и 80% цинка по массе в ЦНК, после 10 и 20 суток погружения в раствор 3,5% NaCl .

Спектры электрохимического импеданса при изменении концентрации цинка в покрытиях существенно различаются. При содержании цинка 60% по массе в ЦНК, диаграмма спектра полного сопротивления представляет собой один полукруг, что свидетельствует об обеспечении покрытием барьерной защиты. Как было показано выше, при получении зависимостей E_{corr} от времени экспозиции в 3,5% NaCl , через 20 сут, величина E_{corr} ЦНП содержащего 60% цинка по массе в ЦНК, сдвигается до потенциала свободной коррозии стали и начинает появляться красновато-коричневая ржавчина, как показано на рис. 3а. На спектре EIS этого покрытия (рис. 5) наблюдается появление двух полукругов, показывающее протекание коррозии стали. Таким образом, приведенные данные показывают, что ЦНП с содержанием цинка 60% в ЦНК не обладают эффективной защитой от коррозии стальной основы за счет барьерного механизма или механизма катодной защиты.

Механизм катодной защиты проявляется, когда покрытие содержит 70% и 80% цинка по массе, при этом на диаграмме

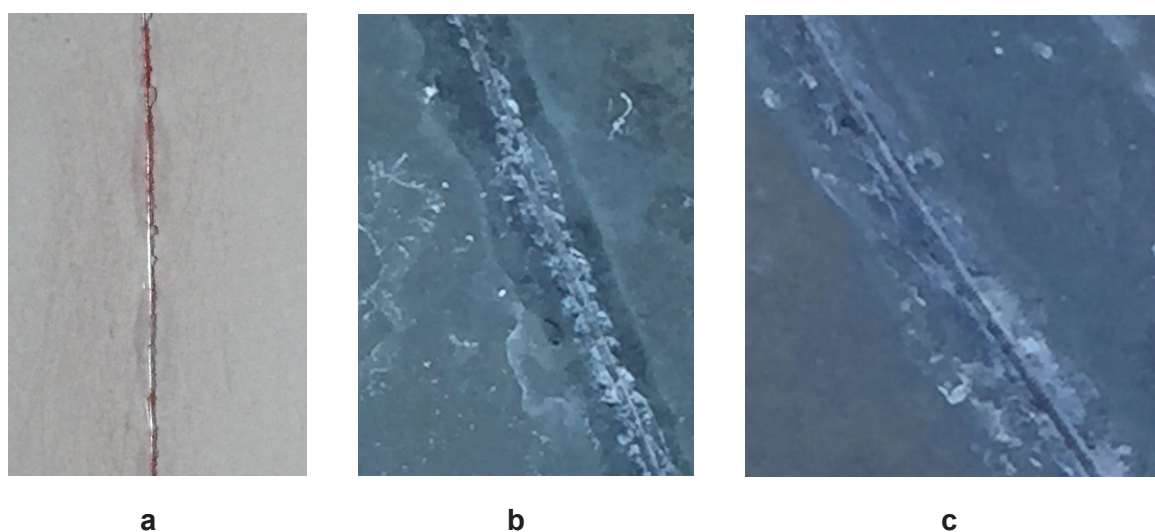


Рис. 3. Покрытие TTL-VN с надрезом при различном содержании цинка в ЦНК после погружения в 3,5% NaCl : а – 60%, 20 сут; б – 70%, 40 сут; с – 80%, 40 сут

Fig. 3. TTL-VN coating with a cut after immersion in 3,5% NaCl : а – 60%, 20 days; б – 70%, 40 days; с – 80%, 40 days

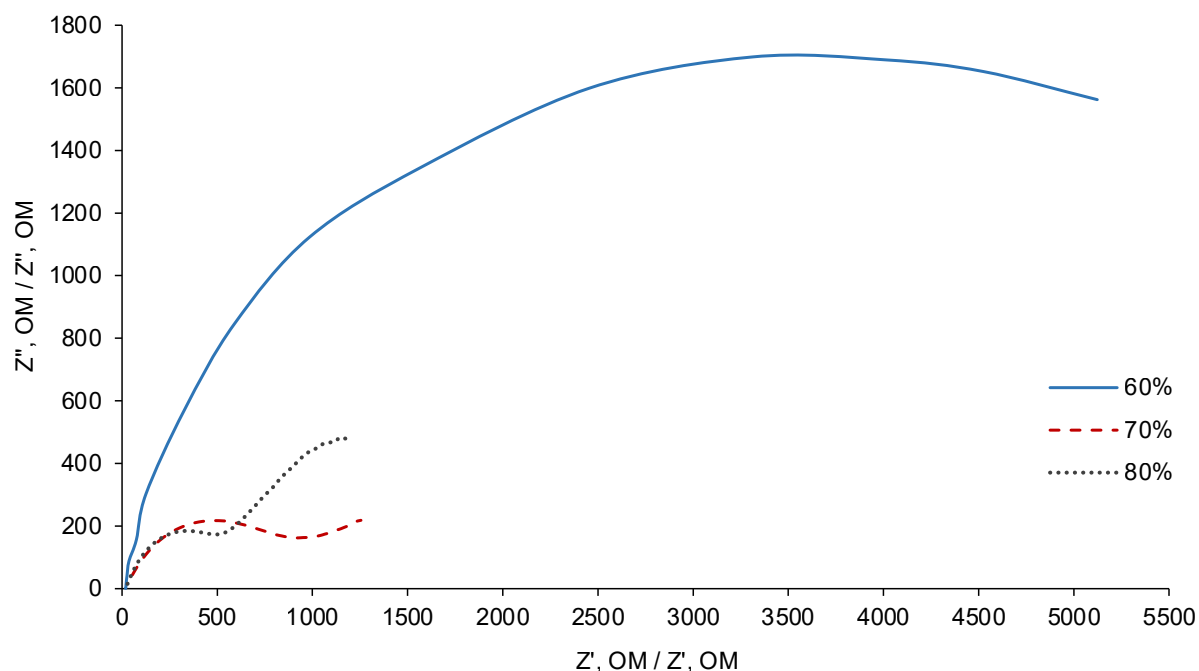


Рис. 4. Изменения EIS покрытий TTL-VN, содержащих 60%, 70% и 80% по массе цинка в ЦНП, после 10 сут погружения в 3,5% NaCl

Fig. 4. Changes in EIS of TTL-VN coatings containing 60%, 70% and 80% of zinc by weight in paint after 10 days immersion in 3,5% NaCl

Найквиста спектра EIS наблюдаются два полукруга. В области высоких частот он показывает характеристики покрытия и когда частота уменьшает скорость процесса коррозии цинка. Спектры EIS в первом полукруге свидетельствуют о барьерном механизме защиты от коррозии, затем наблюдается переход к механизму катодной защиты во втором полукруге, что указывает на активацию частиц цинка.

На основании результатов определения E_{corr} и EIS можно сделать вывод, что ЦНП может обеспечить эффективную катодную защиту при содержании цинка в ЦНП 70% по массе и более.

2. Коррозионные испытания ЦНП TTL-VN на воздействие соляного тумана, натурные испытания в морской воде и его технические характеристики

Для изготовления краски TTL-VN при проведении коррозионных испытаний ЦНП и определении его технических характеристик было выбрано соотношение смешивания ВЖС/цинковый порошок: 25/75 по массе.

Проведено испытания на воздействие соляного тумана в течение 16 циклов по 24

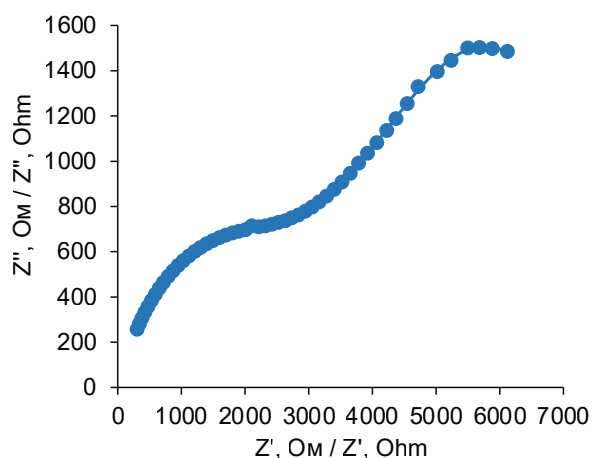


Рис. 5. Изменения EIS покрытий TTL-VN, содержащих 60% цинка по массе в ЦНП, после 20 сут погружения в 3,5% NaCl

Fig. 5. Changes in EIS of TTL-VN coatings containing 60% of zinc by weight in paint, after 20 days immersion in 3,5% NaCl

часа каждый цикл. На рис. 6 показан образец ЦНП TTL-VN до и после испытания.

Видно, что после 16 циклов испытания на воздействие соляного тумана, на покрытии TTL-VN появились только молочно-белые продукты коррозии цинка, без красновато-

**Таблица 2. Режим испытаний покрытий
TTL-VN в камере соляного тумана**

Table 2. Salt spray of TTL-VN coatings mode

Раствор / Solution	NaCl в дистиллированной воде / NaCl in distilled water
pH	6,5...7,5
Концентрация / Concentration	5%
Температура / Temperature	35 °C
Расположение образца / The location of the sample	Вертикальное / Pedimental

то-коричневой ржавчины – продуктов коррозии стали. Таким образом, покрытие TTL-VN обеспечивает эффективную защиту от коррозии в условиях испытаний на воздействие соляного тумана.

Далее проводились натурные испытания в течение 18 мес в морской воде. На *рис. 7* показан образец покрытия TTL-VN до и после испытаний.

После 18 месяцев натурных испытаний в морской воде было обнаружено, что покры-

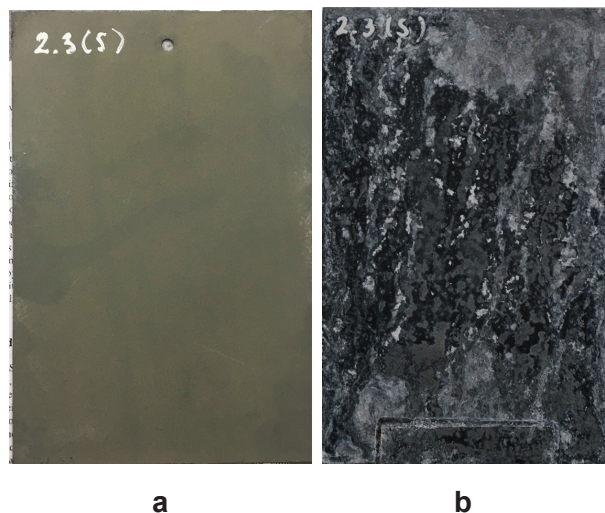


Рис. 6. Покрытие TTL-VN до (a) и после испытаний на воздействие соляного тумана (b)

Fig. 6. TTL-VN coating before (a) and after salt spray test (b)

тие TTL-VN эффективно защищает стальную основу от коррозии. На поверхности покрытия TTL-VN отсутствовали красновато-коричневые продукты коррозии стали, а также отслоения и пузыри. После проведения очистки от обрастаний, на поверхности покрытия TTL-VN не обнаружено появление трещин, образование пузырей или повреждения лакокрасочного покрытия.

Результаты определения технических

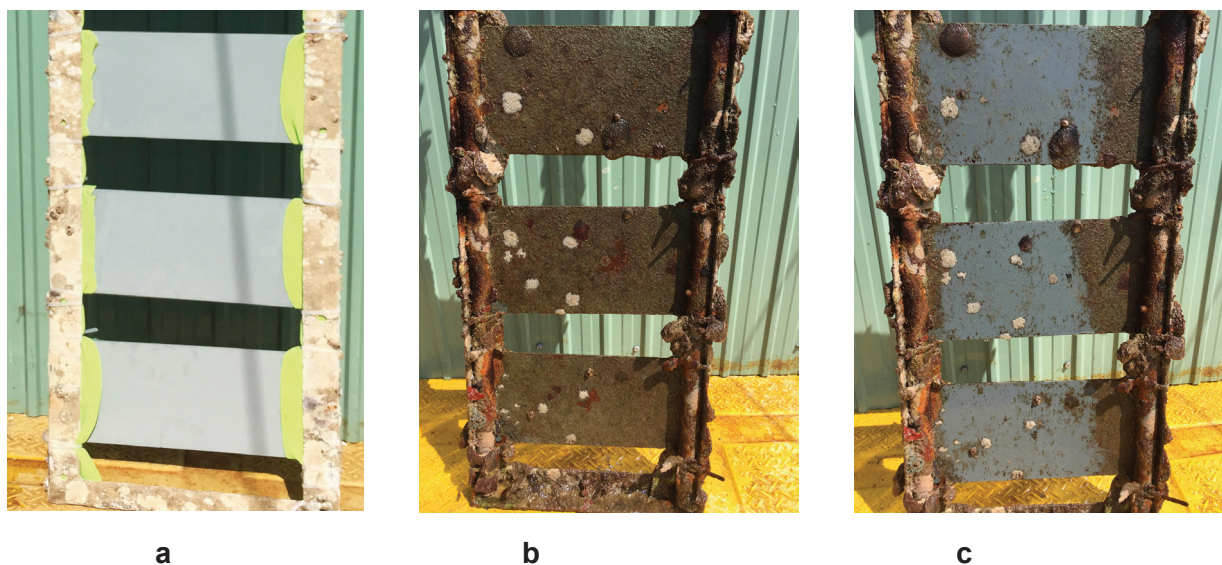


Рис. 7. Покрытие TTL-VN перед испытаниями (a), после 18 мес натурных испытаний в морской воде (b) и очистки от обрастаний (c)

Fig. 7. TTL-VN coating before (a), after full-scale test in seawater (b) and removal of incrustations (c)

Таблица 3. Технические характеристики покрытия TTL-VN

Table 3. TTL-VN coating specifications

Технические характеристики / Technical parameters	Результаты / Results
Адгезия, МПа / Adhesion, MPa	4,41
Прочность при изгибе, мм / The strength at bending, mm	2
Твердость покрытия, усл. ед. / Coating hardness, usl. units	0,62
Первоначальный потенциал покрытия, В, $Ag/AgCl$ / Initial coverage potential, V, $Ag/AgCl$	0,96

характеристик покрытия TTL-VN представлены в табл. 3.

Выводы

ЦНП TTL-VN может обеспечить длительную эффективную катодную защиту стальной основы при содержании цинка 70% по массе и более. При соотношении смешивания ВЖС/цинковый порошок 25/75 по массе, на ЦНП TTL-VN после 16 циклов испытаний на воздействие соляного тумана и после 18 мес. натурных испытаний в морской воде отсутствовали красновато-коричневые продукты коррозии стали, отслоения и пузыри. Основные параметры лакокрасочной пленки: адгезия – 5 МПа, прочность при изгибе – 2 мм, твердость покрытия по маятниковому прибору – 0,62 усл.ед и первоначальный потенциал покрытия – 0,96 В $Ag/AgCl$.

Литература

1. Azizul Sofian, Kazuhiko Noda. Corrosion Analysis of Zinc Rich Epoxy Coatings on Steel in NaCl Solution // International Congress on Advanced Materials and Processing. – 2013. – P. 2171-2176.
2. Hammouda N., Kamel Belmokre. Influence on the decantaion water on the corrosion resistance of an organic coating applied to the internal parts of the crude oil storage tanks // The Eighth Jordan International Chem. Eng. Conference. – 2017. – P. 174-182.
3. Isomina A.S., Savronov A.P. Effect of interphase interaction within zinc-filled composite coating on the potential of cathodic protection of steel // Russ. J. Phys. Chem. –

2011. – V. 85. – P. 2227-2232.

4. Gra L. G. S., Appleman B. R. EIS: A tool to predict remaining coating life // J. Protective Coating sand Linings. – 2003. – V. 2. – P. 66.

5. Abreu C.M., Izquierdo M., Keddarn M., Takenouti H. Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution // Electrochimica Acta. – 1996. – V. 41, № 15. – P. 2405-2415.

6. Meroufel A., Deslouis C., Touzain S. Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings // Electrochimica Acta. – 2008. – V. 53. – P. 2331-2338.

7. Es-Saheb, Sherif M., E.-S.M., El-Zatahry, A., El Rayes, M.M., Khalil, A.K. Corrosion passivation in aerated 3,5% NaCl solutions of brass by nanofiber coatings of polyvinyl chloride and polystyrene // Int. J. Electrochem. Sci. – 2012, – V. 7. – P. 10442-10455.

8. <http://v-lab.com.vn/tram-thu-nghiem-dam-bay>

9. Ле Хонг Куан, Нгуен Ван Чи, Май Ван Минь, Нонг Куок Куанг, Донг Ван Киен. Исследование электрохимических свойств цинк-наполненного покрытия на основе натриевого жидкого стекла // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 4. – С. 51- 58.

Reference

1. Azizul Sofian, Kazuhiko Noda. (2013). Corrosion Analysis of Zinc Rich Epoxy Coatings on Steel in NaCl Solution. *International Congress on Advanced Materials and Processing*, 2171-2176.
2. Hammouda N., Kamel Belmokre. (2017). Influence on the decantaion water on the

corrosion resistance of an organic coating applied to the internal parts of the crude oil storage tanks. *The Eighth Jordan International Chem. Eng. Conference*, 174-182.

3. Isomina, A. S., Savronov, A. P. (2011). Effect of interphase interaction within zinc-filled composite coating on the potential of cathodic protection of steel. *Russ. J. Phys. Chem*, 85, 2227-2232.

4. Gra, L. G. S., Appleman, B. R. (2003). EIS: A tool to predict remaining coating life. *J. Protective Coating sand Linings*, 2, 66.

5. Abreu, C. M., Izquierdo, M., Keddam, M., & Takenouti, H. (1996). Electrochemical behaviour of zinc-rich epoxy paints in 3% NaCl solution. *Electrochimica Acta*, 41(15), 2405-2415.

6. Meroufel, A., Deslouis, C., & Touzain,

S. (2008). Electrochemical and anticorrosion performances of zinc-rich and polyaniline powder coatings. *Electrochimica Acta*, 53, 2331-2338.

7. Es-Saheb, Sherif M., E.-S.M.; El-Zatahry, A.; El Rayes, M.M.; & Khalil, A.K. (2012). Corrosion passivation in aerated 3,5% NaCl solutions of brass by nanofiber coatings of polyvinyl chloride and polystyrene. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 10442-10455.

8. <http://v-lab.com.vn/tram-thu-nghiem-dam-bay>

9. Le Hong Quan, Nguyen Văn Chi, Mai Văn Minh, Dong Văn Kien, & Nong Quoc Quang (2019). The study of the electrochemical properties of zinc-rich coating on the base of water sodium silicate. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(4), 51-58.

Информация об авторах

Ле Хонг Куан, научный сотрудник, Российско-Вьетнамский Тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

Нгуен Ван Чи, научный сотрудник, Российско-Вьетнамский Тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

Май Ван Минь, научный сотрудник, Российско-Вьетнамский Тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

Нонг Куок Куанг, научный сотрудник, Российско-Вьетнамский Тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

Донг Ван Киен, научный сотрудник, Российско-Вьетнамский Тропический центр, г. Ханой, Вьетнам

Information about authors

Le Hong Quan, researcher, Russian-Vietnamese Tropical Center, Hanoi, Vietnam

Nguyen Van Chi, researcher, Russian-Vietnamese Tropical Center, Hanoi, Vietnam

Mai Van Minh, researcher, Russian-Vietnamese Tropical Center, Hanoi, Vietnam

Nong Quoc Quang, researcher, Russian-Vietnamese Tropical Center, Hanoi, Vietnam

Dong Van Kien, researcher, Russian-Vietnamese Tropical Center, Hanoi, Vietnam

А.П. Зубехин, С.П. Голованова, Е.А. Яценко, В.В. Верещака, В.А. Гузий

Основы технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов

Объем издания: 19,25 п.л. (308 стр.)
Стоимость 400 руб.

В книге изложены особенности производств тугоплавких неметаллических и силикатных материалов (ТН и СМ), фазово-минеральные составы, структура и свойства сырьевых материалов, физико-химические основы высокотемпературных технологий ТН и СМ, фазовый состав, структура и свойства стекла, ситаллов и эмалей, керамики и вяжущих веществ, описаны технологические схемы.

Учебное пособие предназначено для студентов специальности 24.03.04 «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и 26.10.01 «Технология художественной обработки материалов».



**МАТЕРИАЛ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-5.

Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3)

Б.Н. Дрикер¹, А.А. Протазанов^{1✉}, Н.В. Цирульникова², Ю.А. Горбатенко¹

¹«Уральский государственный лесотехнический университет»,
РФ, 620100, г. Екатеринбург, Сибирский тракт, д. 37

²«Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт - ИРЕА»),
РФ, 107076, г. Москва, Богородский вал, д. 3

e-mail: protazanov.a@yandex.ru

Аннотация. В работе исследованы композиции на основе оксиэтилидендифосфоновой и нитрилтриметиленфосфоновой кислот со щелочноземельными металлами (*Ca*, *Mg*) в качестве ингибиторов коррозии. Установлено, что исследуемые композиции не уступают по эффективности ингибирования коррозии их цинксодержащим аналогам, и могут быть использованы в двухконтурных системах охлаждения.

Ключевые слова: композиция, оксиэтилидендифосфоновые и нитрилтриметиленфосфоновые кислоты, соотношение компонентов, ингибитор коррозии, оценка эффективности.

Для цитирования: Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Цирульникова Н.В., Горбатенко Ю.А. Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3) // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 40-47. doi: 10.31615/j.corros. prot. 2020.98.4-5.

Статья получена: 12.11.2020, опубликована: 01.12.2020.

Inhibition of Corrosion of structural steels (St3)

B.N. Dricker¹, A.A. Protazanov^{1✉}, N.V. Tsurulnikova², Yu. A. Gorbatenko¹

¹Ural State Forestry University (USLTU),
37, Siberian tract, Sverdlovsk region, Yekaterinburg, 620100, Russian Federation

²Institute of Chemical Reagents and Highly Pure Chemicals,
National Research Center «Kurchatov Institute» (NITs "Kurchatov Institute" - IREA),
3, Bogorodsky Val, Moscow, 107076, Russian Federation

e-mail: protazanov.a@yandex.ru

Abstract. Compositions based on hydroxyethylidene diphosphonic and nitrilotrimethylenephosphonic acids with alkali earth metals (*Ca*, *Mg*) are studied as corrosion inhibitors. It is found that the studied compositions are not inferior to their zinc counterparts as regards their corrosion inhibition efficiency and can be used in two-circuit cooling systems.

Keywords: composition, oxyethylidene diphosphonic and nitrilotrimethylenephosphonic acids, ratio of components, corrosion inhibitor, efficiency assessment.

For citation: Dricker, B. N., Protazanov, A. A., Tsurulnikova, N. V., & Gorbatenko, Yu. A. (2020). Inhibition of corrosion of structural steels (St3). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 40-47. doi: 10.31615/j.corros. prot.2020.98.4-5.

Received: November 12, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Современные технологии в металлургии – машины непрерывного литья заготовок, дуговые сталеплавильные печи – требуют более жесткого подхода к процессам водоподготовки, например, двухконтурных систем охлаждения. Внутренние контуры таких систем работают на частично умягченной воде, внешние – на

воде питьевого качества.

Для предотвращения отложений в подобных системах используются органофосфонаты (оксиэтилидендифосфоновая (ОЭДФ), нитрилтриметиленфосфоновая (НТФ) кислоты, ингибитор отложений минеральных солей и др. В количествах 1...5 мг/л эти реагенты практически полностью подавляют образование отложений [1].

Для снижения величин коррозии (до уровня менее 100 мкм/год) используются композиции на основе тех же органических фосфонатов с их цинковыми комплексонами [2, 3]. Их применение позволяет снизить величину коррозии конструкционных сталей в 5...10 раз, однако их расход на порядок выше, чем при ингибировании солеотложений. Это обстоятельство ограничивает возможность их применения из-за повышения стоимости, но, главное, вследствие того, что ПДК по цинку для водоемов культурно-бытового назначения составляет 1 мг/л, а для водоемов рыбохозяйственного назначения 0,01 мг/л [4].

Уменьшение величины коррозии при использовании цинковых комплексонатов, по мнению Ю.И. Кузнецова, обусловлено образованием защитной пленки на поверхности металла, состоящей из полиядерных комплексонатов цинка и его гидроксида [5].

Использование в качестве ингибиторов коррозии композиций, содержащих комплексонаты щелочноземельных металлов, представляется весьма интересным из-за их прочных полиядерных комплексов с органофосфонатами и небольшой растворимости соответствующих гидроксидов [6], а ПДК для щелочноземельных металлов (*Ca*, *Mg*) в сотни раз больше.

Целью данной работы является изучение возможности использования композиций, содержащих комплексонаты щелочноземельных металлов в качестве ингибиторов коррозии для воды низкой и средней минерализации, используемой в системах охлаждения.

Методика экспериментов

Исследования проводили на водах низкой и средней минерализации, приготовленных согласно среднестатистическим показателям химического состава водооборотных систем:

- низкая минерализация, мг/л: $CaCl_2$ – 5; $NaCl$ – 115; $NaHCO_3$ – 40; Na_2SO_4 – 80 (ионная сила $\mu = 0,00427$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,74$). Характерна для внутренних контуров охлаждения металлургических предприятий;

- средняя минерализация, мг/л: $CaCl_2$

- 247,5; $MgSO_4$ – 150; $NaHCO_3$ – 378 (ионная сила $\mu = 0,01619$ моль/л; коэффициент активности $f = 0,596$). Характерна для внешних контуров охлаждения металлургических предприятий.

Магниевого и кальциевого комплексонаты ОЭДФ и НТФ кислот готовили при мольном соотношении органофосфонат: металл – 2,5:1 [7], путем растворения соответствующего оксида в 2,5 % растворе органофосфоната при комнатной температуре. В этом случае в составе композиции имеется свободный органофосфонат, обеспечивающий ингибирование солеотложений и его соответствующий комплексонат для ингибирования коррозии.

Приготовленные таким образом растворы разбавляли до 0,1% для проведения испытаний. Испытания проводили на установке, описанной ранее, в диапазоне температур 60...90 °С [8]. Скорость коррозии измеряли периодически с помощью коррозиметра «Эксперт-004» с интервалом 20...30 минут. Продолжительность эксперимента в исследуемом диапазоне температур составляла 180 минут, что соответствовало стабилизированному значению величины коррозии. Результаты сравнивались со значениями величин коррозии, полученными при использовании композиций на основе цинковых комплексонатов в аналогичных условиях. Данные представлены в табл. 1, 2.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Скорость коррозии в изученном диапазоне температур весьма значительна и мало зависит от ионной силы раствора (минерализации), увеличивается на 10...15% на каждые 10 °С в диапазоне температур 60...90 °С, а при переходе от низкой к средней минерализации – на 20...40 % на каждые 10 °С.

Использование композиций, содержащих кальциевые и магниевые комплексонаты ОЭДФ и НТФ при концентрации 10...50 мг/л (в зависимости от минерализации) снижает величину коррозии ниже нормативных величин (менее 100 мкм/год). Исключением является *Ca*-ОЭДФ: его эффективность ингибирования коррозии для низкой минерализации не превышает 53%.

Таблица 1. Ингибирование коррозии (вода низкой минерализации)

Table 1. Corrosion inhibition (low-mineral water)

	Температура, °C / Temperature, °C	Концентрация, мг/л / Concentration, mg/l	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	Эффективность ингибирования коррозии, % / Corrosion inhibition efficiency, %
Контроль / Reference experiment	70	-	0,39	-
	80		0,44	-
	90		0,53	-
НТФ-Mg / NTP-Mg	70	10	0,32	17,95
	80		0,35	20,45
	90		0,35	33,96
	70	15	0,15	61,54
	80		0,16	63,64
	90		0,16	69,81
	70	20	0,07	82,05
	80		0,07	84,09
	90		0,08	84,91
ОЭДФ-Mg / OEDP-Mg	70	10	0,26	33,33
	80		0,28	36,36
	90		0,29	45,28
	70	15	0,16	58,97
	80		0,16	63,64
	90		0,18	66,04
	70	20	0,05	87,18
	80		0,06	86,36
	90		0,06	88,68
ОЭДФ-Ca / OEDP-Ca	70	10	0,37	5,13
	80		0,37	15,91
	90		0,39	26,42
	70	15	0,31	20,51
	80		0,32	27,27
	90		0,32	39,62
	70	20	0,24	38,46
	80		0,24	45,45
	90		0,25	52,83
ОЭДФ-Zn / OEDP-Zn	70	20	0,03	92,31
	80		0,04	90,91
	90		0,04	92,45

Таблица 2. Ингибирование коррозии (вода средней минерализации)

Table 2. Corrosion inhibition (medium–mineralization water)

	Температура, °C / Temperature, °C	Концентрация, мг/л / Concentration, mg/l	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	Эффективность ингибирования коррозии, % / Corrosion inhibition efficiency, %
Контроль / Reference experiment	60	-	0,47	-
	70		0,59	-
	80		0,65	-
	90		0,72	-
НТФ-Mg / NTP–Mg	60	10	0,24	48,94
	70		0,3	49,15
	80		0,32	50,77
	90		0,37	48,61
	60	15	0,18	61,70
	70		0,18	69,49
	80		0,19	70,77
	90		0,19	73,61
	60	20	0,09	80,85
	70		0,09	84,75
	80		0,10	84,62
	90		0,10	86,11
	60	30	0,02	95,74
	70		0,04	93,22
	80		0,05	92,31
	90		0,07	90,28
ОЭДФ-Mg / OEDP–Mg	60	10	0,41	12,77
	70		0,40	32,2
	80		0,48	26,15
	90		0,59	18,06
	60	15	0,25	46,81
	70		0,25	57,63
	80		0,26	60,00
	90		0,26	63,89
	60	20	0,12	74,47
	70		0,12	79,66
	80		0,12	81,54
	90		0,13	81,94
	60	30	0,05	89,36
	70		0,05	91,53
	80		0,09	86,15
	90		0,09	87,5

Таблица 2. Продолжение. Ингибирование коррозии (вода средней минерализации)
Table 2. Continuation. Corrosion inhibition (medium–mineralization water)

	Температура, °C / Temperature, °C	Концентрация, мг/л / Concentration, mg/l	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	Эффективность ингибирования коррозии, % / Corrosion inhibition efficiency, %
Контроль / Reference experiment	60	-	0,47	-
	70		0,59	-
	80		0,65	-
	90		0,72	-
ОЭДФ-Са / OEDP–Ca	60	10	0,36	23,4
	70		0,42	28,81
	80		0,43	33,85
	90		0,49	31,94
	60	15	0,21	55,32
	70		0,22	62,71
	80		0,23	64,62
	90		0,23	68,06
	60	20	0,08	82,98
	70		0,08	86,44
	80		0,09	86,15
	90		0,14	80,56
	60	30	0,04	91,49
	70		0,05	91,53
	80		0,08	87,69
	90		0,08	88,89
ОЭДФ-Зн / OEDP–Zn	70	20	0,05	91,53
	80		0,06	90,77
	90		0,06	91,67

Магниево-комплексонаты существенно эффективнее кальциевых, а комплексонаты на основе НТФ эффективнее комплексонатов на основе ОЭДФ. Более высокая эффективность магниевых комплексонатов обусловлена, по нашему мнению, тем, что в составе защитной пленки, образующейся на поверхности металла, наряду с полиядерными комплексами, входят и гидроксиды соответствующих металлов. Произведение растворимости гидроксида магния составляет $6,0 \cdot 10^{-10}$, а гидроксида кальция – $5,5 \cdot 10^{-6}$, что почти в десять тысяч раз больше [9]. Косвенным свидетельством образования защитной пленки на по-

верхности металла могут служить данные, представленные на *рис. 1*.

Из *рис. 1* видно, что образование защитной пленки на поверхности металла происходит в первые 60 минут, после чего, пленка практически, не меняется. В пользу этого также свидетельствует внешний вид электродов по окончании экспозиции (*рис. 2*).

По своей эффективности, магниевые комплексонаты, практически, не уступают их цинковым аналогам с ОЭДФ и НТФ. Это позволяет рассмотреть их перспективность при замене цинковых комплексонатов в различных водооборотных системах и, в том числе, теплоэнергетике.

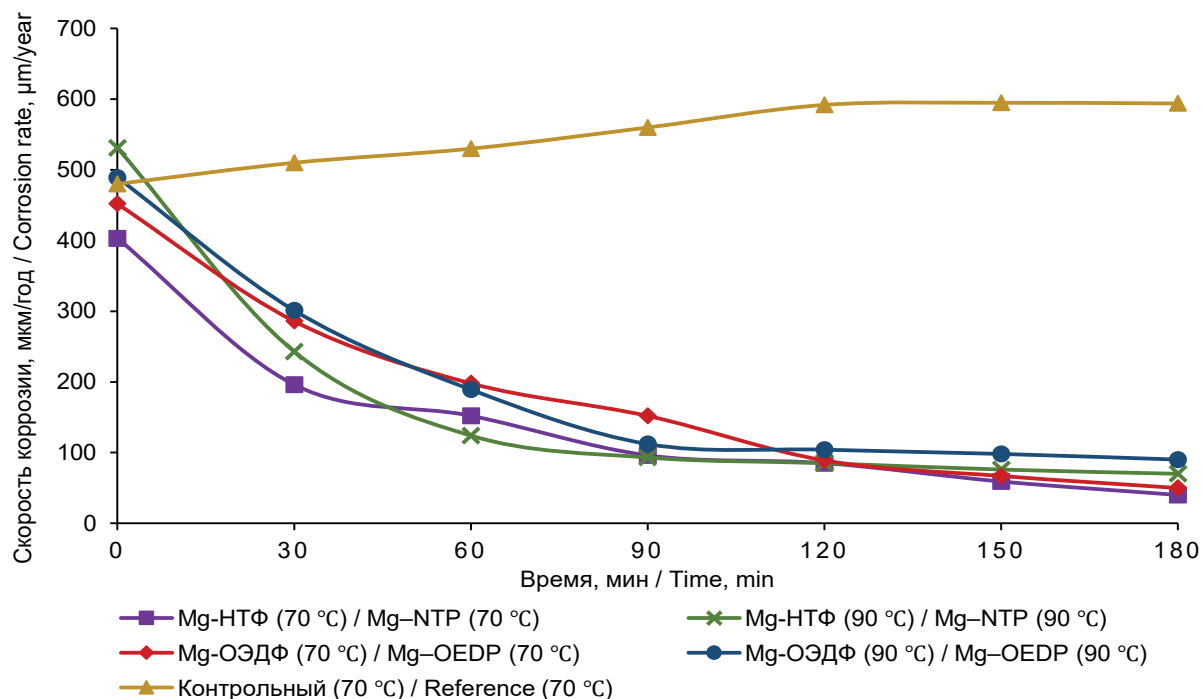


Рис. 1. Изменение величины коррозии (вода средней минерализации).
Концентрация реагентов – 30 мг/л

Fig. 1. Change in the value of corrosion (medium-mineralization water).
The reagent concentration is 30 mg/l



без реагента
/ without the reagent



с реагентом
/ with the reagent

Рис. 2. Коррозия электродов. Вода средней минерализации. Температура 90 °C. Вре-
мя экспозиции – 3 ч. Концентрация Mg-НТФ – 30 мг/л

Fig. 2. Corrosion of the electrodes. Water of medium mineralization. The temperature is
90 °C. The exposure time is 3 hours. The concentration of Mg-NTP is 30 mg/l

Работа выполнена при поддержке гран-
та «УМНИК» №14205ГУ/2019.

Литература

1. Балабан-Ирменин Ю.В., Рудакова Г.Я.,

Маркович Л.М. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров. – М.: Новоститеплоснабжения, 2011. – 208 с.

2. Дрикер Б.Н., Сикорский И.П., Цирульникова Н.В. Предотвращение коррозии конструкционных сталей цинковыми комплексонатами органических фосфонатов // Практика противокоррозионной защиты. – 2007. – № 1 (43). – С. 39-43.

3. Zinchenko G.V., Kuznetsov Yu.I. Effect of oxidants on protection of mild steel by zinc hydroxyethylidenediphosphonate // *Protection of Metals*. – 2005. – Т. 41, № 2. – Р. 167-172.

4. Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения (с изменениями на 10 марта 2020 года) // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/420389120>.

5. Чиркунов А.А., Чугунов Д.О., Редкина Г.В., Кузнецов Ю.И. О влиянии модификации поверхности стали цинковыми комплексами фосфоновых кислот на эффективность ее пассивации органическими ингибиторами // *Электрохимия*. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 214-221.

6. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексоны металлов. – М.: Химия, 1988. – 443 с.

7. Дрикер Б.Н., Тарасова С.А., Тарантаев А.Г. Ингибиторы многоцелевого назначения для систем оборотного водоснабжения // *Экология и промышленность*. – 2012. – № 3 (32). – С. 48-55.

8. Дрикер Б.Н., Протазанов А.А., Пантюхин С.В. Водоподготовка при добыче нефти на Боголюбовском месторождении // *Энергосбережение и водоподготовка*. – 2020. – № 4 (126). – С. 4-6.

9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. – С. 92-101.

References

1. Balaban-Irmenin, Yu. V., Rudakova, G. Ya., & Markovich, L. M. (2011). *Application of antinakupins in low-parameter power engineering*. Moscow: News of heat supply.

2. Driker, B. N., Sikorsky, I. P., & Tsirulnikova, N. V. (2007). Prevention of corrosion of structural steels by zinc complexonates of organic phosphonates. *Theory and Practice of Corrosion Corrosion*, (2), 39-43.

3. Zinchenko, G. V., Kuznetsov, Yu. I. (2005). Effect of oxidants on protection of mild steel by zinc hydroxyethylidenediphosphonate. *Protection of metals*, 41(2), 167-172.

4. On approval of water quality standards for water objects of fisheries significance, including standards for maximum permissible concentrations of harmful substances in the waters of water objects of fisheries significance (2020). *Electronic Fund of legal and regulatory and technical documentation access mode*. Retrieved from <http://docs.cntd.ru/document/420389120>.

5. Chirkunov, A. A., Chugunov, D. O., Redkina, G. V., & Kuznetsov, Yu. I. (2019). On the effect of steel surface modification with zinc phosphonic acid complexes on the efficiency of its passivation with organic inhibitors. *Electrochemistry*, 55(2), 214-221.

6. Dyatlova, N. M., Temkina, V. Ya., & Popov, K. I. (1988). *Complexons and complexonates of metals*. Moscow: Chemistry.

7. Driker, B. N., Tarasova, S. A., & Tarantaev, A. G. (2012). Multi-purpose Inhibitors for recycling water supply systems. *Ecology and Industry*, (3), 48-55.

8. Driker, B. N., Protazanov, A. A., & Pantyukhin, S. V. (2020). Water Treatment in oil production at the bogolyubovskoye field. *Energy Saving and water treatment*, (4), 4-6.

9. Lurie, Yu. Yu. (1979). *Handbook of analytical chemistry*. Moscow: Chemistry.



Информация об авторах

Дрикер Борис Нутович, д.т.н., профессор, Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Протазанов Афанасий Андреевич, магистрант, Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Цирульникова Нина Владимировна, д.х.н., гл.н.с., Институт химических реактивов и особо чистых химических веществ Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт - ИРЕА»), г. Москва, Российская Федерация

Горбатенко Юлия Анатольевна, к.х.н., доцент, Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Российская Федерация

Information about authors

Boris N. Driker, Doctor of Technical Sciences, Professor, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russian Federation

Afanasiy A. Protazanov, graduate student, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russian Federation

Nina V. Tsirulnikova, Doctor of Chemistry, principal researcher, Institute of Chemical Reagents and Highly Pure Chemicals of the National Research Center "Kurchatov Institute (NRC Kurchatov Institute – IREA), Moscow, Russian Federation

Yuliya A. Gorbatenko, Ph.D. in Chemistry, assistant professor, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, Russian Federation

И.Е. Шпак, Л.Н. Ольшанская

Вода. Ее свойства и очистка

Объем издания: 13 п.л. (208 стр.)

Стоимость 320 руб.



Рассматриваются физические, химические, термодинамические свойства воды и основные требования, предъявляемые к ее качеству. Проанализированы способы очистки питьевой и сточных вод с использованием разнообразных схем и оборудования. Рассмотрено влияние различных факторов на эффективность процессов очистки и обобщены результаты практического применения основных методов.

Пособие предназначено для студентов специальностей «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов», «Инженерная защита окружающей среды», «Экология», а также других экологических, технологических и технических специальностей. Может быть использовано инженерами-экологами промышленных предприятий; специалистами, работающими в комитетах по природопользованию, в санитарно-эпидемиологических центрах; научными работниками.



**КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА
ОТ КОРРОЗИИ –
ОБЩИЕ ВОПРОСЫ**

**CORROSION AND PROTECTION
AGAINST CORROSION –
GENERAL ISSUE**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-6.

**Влияние лейцина на энергию активации процесса коррозии стали
марки Ст3 в системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин**

Т.А. Алиев¹, Яшар Гасаноглы²

¹Институт природных ресурсов Нахичеваньского отделения НАНА,
Азербайджан, Аз-7000, г. Нахичевань, проспект Г. Алиева, д. 35

²Агры Ибрагим-Чеченского Университета,
Турция, ТС-38000 (04100) г. Агры, университетский городок, Агры-Ибрагим Чеченский университет

e-mail: tofig_aliyev@yahoo.com

Аннотация. Гравиметрическим методом исследована температурная зависимость защитного свойства лейцина $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$ (представителя алифатических моноаминомонокарбоновых кислот – АЛ-МАМКК) при коррозии стали марки Ст3 в двухфазной системе 0,04%-ный водный раствор CH_3COOH – керосин, ранее исследованного нами при 20 °С в различных двухфазных кислых и нейтральных системах электролит – углеводород, и показавшего хороший защитный эффект. На основе полученных из гравиметрических исследований данных, аналитическим и графическим методами (с помощью графика зависимости $\lg K$ от $1/T$) вычислена энергия активации процесса коррозии Ст3 в указанной агрессивной системе в присутствии и отсутствие лейцина. Установлено, что при введении лейцина в указанную коррозионно-агрессивную среду энергия активации процесса коррозии Ст3 значительно увеличивается и тем самым затрудняется этот весьма опасный процесс. Показано, что с повышением температуры коррозионно-агрессивной среды физически адсорбированные молекулы лейцина постепенно заменяются химически адсорбированными молекулами и тем самым усиливается связь металл – ингибитор.

Ключевые слова: коррозионный процесс, энергия активации, ингибиторы коррозии, аминокислоты, лейцин.

Для цитирования: Алиев Т.А., Яшар Г. Влияние лейцина на энергию активации процесса коррозии стали марки Ст3 в системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 48-52. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-6.

Статья получена: 24.06.2020, опубликована: 01.12.2020.

**Effect of leucine on the activation energy of the corrosion process of St3
steel in 0,04% CH_3COOH solution – kerosene system**

T.A. Aliyev¹, Yashar Hasanoglu²

¹The Institute of Natural Resources of Nakchivan Branch ANAS,
35, Heydar Aliyev avenue, Az-7000, Nakchivan city, Azerbaijan

²Aghri Ibrahimat chechen University,
TC-38000, (04100) Turkey, Agri city, University Campus Agri, province chair of A.I.C of science

e-mail: tofig_aliyev@yahoo.com

Abstract. In this investigation we studied the temperature dependence of the protection effect of St3 steel against corrosion in 0,04% CH_3COOH solution-kerosene system by gravimetric method of leucine (derivative of aliphatic monoamino monocarboxylic acids – AL-MAMCA: with the general formula $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$). Previously at 20 °C we investigated this corrosion process in various two-phase acid and neutral electrolyte solutions in hydrocarbon systems and revealed a good protection effect of leucine. On the basis of the obtained data, the activation energy in the corrosion process of St3 steel has been calculated without and in the presence of the leucine in the aggressive system shown by analytical and graphical methods (graph of dependence of $\lg K$ on $1/T$). It was found that the addition of leucine to the aggressive system in terms of corrosion causes a significant increase in the activation energy of St3 steel in the corrosion process, and thus complicates the process of this undesirable process. It has been shown that in parallel with the increase in the temperature of the aggressive environment in terms of corrosion, the previously physically adsorbed leucine molecules on the surface of St3 steel are gradually replaced by chemically adsorbed ones, thus further strengthening the metal – inhibitor bond.

Keywords: corrosion processes, activation energy, corrosion inhibitors, amine carbonic acids, leucine.

For citation: Aliyev, T. A., Yashar, H. (2020). Effect of leucine on the activation energy of the corrosion process of St3 steel in 0,04% CH_3COOH solution – kerosene system. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 48-52. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-6.

Received: June 24, 2020. Published: December 01, 2020.

Введение

Как известно, среди многочисленных методов борьбы с коррозией в различных областях промышленности, и особенно нефтегазодобывающей, ингибирование агрессивных сред является одним из наиболее простых и экономически выгодных методов. С другой стороны, при защите металлического оборудования нефтегазодобывающей промышленности от коррозии велика потребность в таких ингибиторах процесса, которые и при повышенных температурах обладают высокой эффективностью. Так, при добыче нефти и газа из глубокозалегающих пластов, а также при их термической переработке требования к таким ингибиторам ужесточаются. Поэтому, при исследовании различных ингибиторов, определение зависимости их эффективности от температуры приобретает особое значение. С этой целью чаще прибегают к методу, основанному на определении разницы между энергиями активации процесса коррозии стали в присутствии и отсутствии ингибиторов, который дает возможность получить нужную информацию [1].

Ранее нами различными методами исследованы влияния некоторых представителей аминокислот, а точнее – алифатических моноаминомонокарбоновых кислот – AL-МАМКК, алифатических моноаминодикарбоновых кислот AL-МАДКК, алифатических диаминомонокарбоновых кислот AL-ДАМКК и т.д. с общей формулой $R - CH(NH_2) - COOH$ на коррозию Ст3 в различных кислых и нейтральных двух- и однофазных системах [2-4]. Установлено, что эти соединения в той или иной степени ингибируют процессы коррозии Ст3. Выявлено, что среди различных представителей AL-МАМКК наиболее эффективным является лейцин [2-4].

Настоящая работа посвящена влиянию лейцина на энергию активации процесса коррозии стали марки Ст3 в системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин.

Методика работы.

Известно, что зависимость скорости химических процессов, а в простейшем случае также и зависимость скорости электрохимической коррозии от температуры, описывается уравнением Аррениуса (1) [5-7]:

$$K = Ae^{-E/RT}, \quad (1)$$

или в логарифмической форме (2):

$$\ln K = \ln A - \frac{E}{RT}, \quad (2)$$

при переходе к десятичному логарифму получается (3):

$$\lg K = \lg A - \frac{E}{2,303R} \cdot \frac{1}{T}. \quad (3)$$

После проведения нижеследующей замены (3a) и (3b):

$$\lg A = a, \quad (3a)$$

$$\text{и} \quad \frac{E}{2,303R} = b, \quad (3b)$$

в результате получается (4):

$$\lg K = a + b \cdot \left(\frac{1}{T}\right). \quad (4)$$

Как видно из (4), графическое уравнение Аррениуса выражается прямой линией, тангенс угла наклона которой определяет энергию активации.

Если построить график зависимости $\lg K$ от $1/T$, то из этого графика можно определить значение (b). Таким образом, для графического определения энергии активации можно воспользоваться нижеследующим уравнением (5):

$$E_{\text{graf}} = -2,303Rb = -2,303R \cdot \text{tg} \alpha. \quad (5)$$

В различных исследованиях, в том числе процессов коррозии, широко используется вышеупомянутый графический метод [4-7]. Степень точности результатов, полученных

по этой методике, довольна высока.

Энергию активации можно также рассчитать из уравнения Аррениуса (4), если известны скорости или константы скорости K_1 и K_2 для температур T_1 и T_2 по уравнениям (6a) и (6b):

$$\lg K_1 = \frac{b}{T_1} + a, \quad (6a)$$

$$\text{и} \quad \lg K_2 = \frac{b}{T_2} + a. \quad (6b)$$

Вычитая первое уравнение из второго, получаем (7):

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = b \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E}{2,303R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad (7)$$

откуда энергия активации равна (8):

$$E_a = \frac{2,303RT_1T_2}{T_2 - T_1} \cdot \lg \frac{K_2}{K_1}. \quad (8)$$

Таким образом, с помощью последнего уравнения (8), не прибегая к помощи графических изображений, можно рассчитать энергию активации, если известны скорость коррозии K_1 и K_2 для двух температур T_1 и T_2 . Как известно, этот метод называется аналитическим. При помощи этого метода можно рассчитать энергию активизации [1, 6, 7]. Разумеется, степень точности этого метода будет намного ниже по сравнению с графическим методом и для различных температурных пар (переходов) можно наблюдать разные значения. Однако для одного и того же процесса, рассчитав несколько значений энергии активации для нескольких температурных пар и на их основе среднеарифметическое значение энергии активации, можно в значительной степени увеличить степень точности и этого метода. Следует также отметить, что чем ближе будут находиться экспериментальные точки к прямым линиям на графике, выражающим зависимость $\lg K$ от $1/T$, тем результаты, полученные аналитическим методом, будут ближе к результатам, полученным графическим методом.

Результаты и обсуждение

Результаты экспериментальных данных, полученные гравиметрическим методом, были обработаны вышеупомянуты-

ми графическим (3a) и аналитическим (5) методами. На рисунке изображен график, выражающий зависимость $\lg K$ от $1/T$ для коррозионного процесса стали марки Ст3 в указанной двухфазной системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин. А в таблице приведены значения энергии активации, рассчитанные графическим и аналитическим методами.

Как видно из рисунка, а также из данных, приведенных в таблице, лейцин проявляет ингибирующее свойство не только при температуре 293 К, но и при более высоких температурах, вплоть до 353 К. При добавлении к коррозионно-агрессивной системе этого соединения, скорость коррозии во всех испытанных температурах оказывается ниже, чем в безингибиторной системе. Как видно из графика, по сравнению с системой без ингибитора (прямая 1), система с ингибитором лейцин характеризуется прямой линией (прямая 2), имеющей отличный наклон. Если в системе без ингибитора с повышением температуры наблюдается сильное повышение скорости коррозии ста-

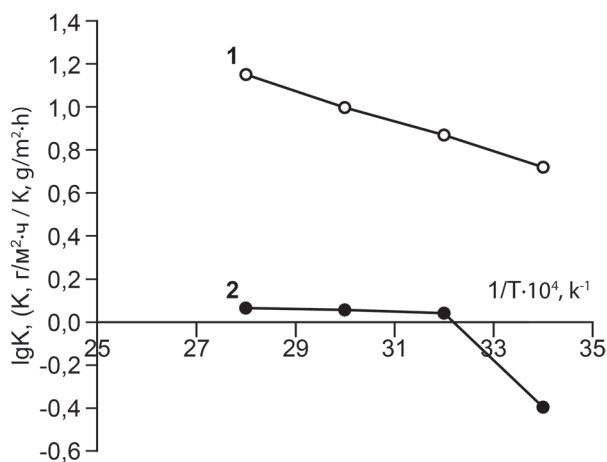


Рис. Зависимость $\lg K$ от $1/T$ при коррозии стали Ст3 в системе 0,04%-ный водный раствор CH_3COOH – керосин (1:1 по объему) при отсутствии (прямая 1) и в присутствии (прямая 2) ингибитора лейцина (200 мг·л⁻¹)

Fig. The dependence of $\lg K$ on $1/T$ accordance with the corrosion process of St3 steel in 0,04% CH_3COOH solution – kerosene system (the volume ratio of the phases is 1:1). 1 – without inhibitors; 2 – in the presence of leucine (200 mg·l⁻¹)

Таблица. Температурная зависимость влияния ингибитора лейцина ($200\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$) на скорость коррозии стали марки Ст3 в двухфазной системе $0,04\%$ -ный водный раствор CH_3COOH – керосин (объемное соотношение фаз 1:1)

Table. Effect of leucine on the activation energy of the corrosion process of St3 steel in $0,04\%$ CH_3COOH solution-kerosene system (the volume ratio of the phases is 1:1)

T, K	1/T	Концентрация лейцина / Concentration of leucine							
		Без ингибитора / Without inhibitors				200 мг·л ⁻¹ / mg·l ⁻¹			
		$K, \text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ / $K, \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hour}^{-1}$	$\lg K, \text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ / $\lg K, \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hour}^{-1}$	$E_{\text{anal}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ / $E_{\text{anal}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{graf}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ / $E_{\text{graf}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$K, \text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ / $K, \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hour}^{-1}$	$\lg K, \text{г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ / $\lg K, \text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{hour}^{-1}$	$E_{\text{anal}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ / $E_{\text{anal}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{\text{graf}}, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ / $E_{\text{graf}}, \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
293	34	5,24	0,72	$E_{293/313}=12,73$		0,4	-0,398	$E_{293/313}=38,63$	$E_{293/313}=43,77$
313	32	7,32	0,87	$E_{313/333}=13,35$		1,10	0,041	$E_{313/353}=1,55$	$E_{313/353}=2,87$
333	30	9,96	0,998	$E_{333/353}=16,44$		1,14	0,057		
353	28	13,98	1,15	$E_{\text{cp}(293/353)}=14,17$	$E_{293/353}=13,40$	1,16	0,065	$E_{\text{cp}(293/353)}=20,09$	$E_{\text{cp}(293/353)}=21,54$

ли Ст3, то в присутствии ингибитора лейцина ($200\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) изменение скорости коррозии стали становится практически незаметным (за исключение температурного перехода $293\ldots 313\text{ K}$).

Так, если скорость коррозии стали Ст3 в указанной двухфазной системе при температурах 293 K , 313 K , 333 K и 353 K составляет $5,24\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$; $7,32\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$; $9,96\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ и $13,98\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ соответственно, то в присутствии ($200\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) лейцина эти скорости составляют $0,04\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, $1,10\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$, $1,14\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ и $1,16\text{ г}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{ч}^{-1}$ соответственно. Из данных таблицы видно также, что введение в указанную коррозионно-агрессивную систему лейцина ($200\text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$) приводит к значительному увеличению энергии активации коррозионного процесса стали марки Ст3 (по аналитическому расчету от $-14,17\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до $20,09\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$, по графическому расчету – от $13,40\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ до $21,54\text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) и этим затрудняется протекание нежелательного процесса.

Полученные результаты дают основание полагать, что с повышением температуры коррозионно-агрессивной среды сначала физически адсорбированные молекулы

лейцина постепенно заменяются химически адсорбированными молекулами, и, тем самым, усиливается связь металл-ингибитор. Поскольку физическая адсорбция является обратимым процессом, повышение температуры приводит к интенсификации десорбции, с повышением температуры защитная способность ингибитора должна была бы снижаться. Однако в наших исследованиях такого явления не наблюдается.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод, что использование лейцина, а также сходных по составу с ним экологически чистых веществ в промышленности позволяют повысить надежность работы систем добычи, первичной обработки, хранения и транспортировки нефти и газового конденсата, а также исключить применение дорогостоящих импортных ингибиторов коррозии.

Литература

1. Алиев Т.А. Температурная зависимость влияния ингибитора Mg – НГПИ-2 на скорость коррозии стали марки Ст3 в некоторых двухфазных кислых и нейтральных системах // Процессы нефтехимии и нефте-



переработки. – 2006. – Т. 3, № 26, – С. 9-13. ISSN 1726-4685.

2. Алиев Т.А., Гасаноглы Яшар. Влияние структурных факторов некоторых аминокислот (АКК) и их производных (ПАКК) на коррозионные и электрохимические параметры Ст3 в системе 0,1 Н водный раствор HCl // Практика противокоррозионной защиты. – 2019. – Т. 24, № 2. – С. 43-51.

3. Алиев Т.А., Гасаноглы Яшар. Изучение влияния некоторых аминокислот на коррозию стали Ст3 в различных системах углеводород – электролит // «Ингибиторы коррозии и накипеобразования»: материалы международной конференции (14-17 октября 2014 г.). – Россия. – Москва, 2014. – С. 80-81.

4. Алиев Т.А., Гасаноглы Яшар. Изучение влияния некоторых α-амино-карбоновых кислот на коррозию стали Ст3 в системе 0,1 Н HCl – керосин // «Актуальные проблемы науки и техники – 2014»: материалы VII Международной научно-практической конференции молодых ученых (Уфа, 18-20 ноября 2014 г.). – Россия. – УФА, 2014. – Т. 2. – С. 11-12.

5. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776 с.

6. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защита металлов. – М.: АН СССР, 1959. – 592 с.

7. Малахова А.Я. Практикум по физической и коллоидной химии. – Минск.: Высшая школа, 1974. – 336 с.

References

1. Aliyev, T. A. (2006). Temperature dependence of Mg – NGPI-2 inhibitor influence on the corrosion rate of St3 steel in some two-phase acidic and neutral systems. *Processes of petrochemicals and oil refining*, 3(26), 9-13.

2. Aliyev, T. A., Gasanoglu Yashar. (2019). Influence of structural factors of some amine carboxylic acids (ACA) and their derivatives (ACAD) on the corrosion and electrochemical parameters of St3 steel in the 0,1 N HCl aqueous system. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(2), 43-51.

3. Aliyev, T. A., Gasanoglu Yashar. (2014, 14-17 October,). Studies of the effect of certain amino-carboxylic acids on the corrosion of St3 steel in various hydrocarbon-electrolyte systems. In «*Inhibitors of corrosion and scale formation*» *Conference Proceedings*. Russian Federation, Moscow, 80-81.

4. Aliyev, T. A., Gasanoglu Yashar. (2014, 18-20, November) Studies of the effect of some α-amino-carboxylic acids on the corrosion of St3 steel in the 0,1 N HCl – kerosene system. In «*Actual problems of science and technology – 2014*» *Conference Proceedings*. Russian Federation, Ufa, 2, 11-12.

5. Kireev, V. A. (1975). *Course of physical chemistry*. Moscow: Chemistry.

6. Tomashov, N. D. (1959). *Theory of corrosion and protection of metals*. Moscow: Academy of Sciences of the USSR.

7. Malakhova, A. Y. (1974). *Practicum on physical and colloidal chemistry*. Minsk: Higher school.

Информация об авторах

Алиев Тофик Аббасалли оглы, д.х.н., профессор, член-корр. НАНА, директор Института природных ресурсов Нахичеванского отделения НАНА, г. Нахичевань, Азербайджан

Яшар Гасаноглы, диссертант, преподаватель Агры Ибрагим-Чеченского Университета, г. Агры, Турция

Information about authors

Tofiq A. Aliyev, Doctor of Chemistry, Professor, Corresponding Member of ANAS, Director of the Institute Natural Resources of Nakhchivan Branch ANAS, Nakhchivan, Azerbaijan

H. Yashar, postgraduate student, lecturer, Aghri Ibrahimat chechem University, Agri, Turkey



**СПИСОК СТАТЕЙ.
ОПУБЛИКОВАННЫХ В 2020 ГОДУ**

**LIST OF ARTICLES,
PUBLISHED IN 2020**

Т. 25, № 1

1. С.А. Демин, Р.В. Агинеи, В.А. Середенок

Исследование эффективности обеспечения электрохимической защиты от коррозии для трубопроводов, прокладываемых при реконструкции методом «труба в трубе»

2. В.В. Першуков

Сравнительный анализ и область применения основных материалов анодных заземлителей

3. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Л.Г. Князева, Н.В. Шель, А.А. Урядников, А.В. Дорохов, А.Н. Дорохова, О.В. Алехина

Оценка эффективности летучего ингибитора атмосферной коррозии металлов в присутствии агрессивных микропримесей воздуха методом импедансной спектроскопии

4. Д.А. Маркелов, Н.Я. Минеева, А.П. Акользин, Б.И. Кочуров, М.А. Григорьева, Е.А. Чукмасова

Технология моделирования тепловых зон и коридоров городского бриза в мегаполисе (на примере геоэкологического каркаса Москвы)

5. И.Р. Бегишев, И.И. Реформатская, А.Н. Подобаев, И.И. Ащеулова

Коррозия внутренней поверхности резервуаров с сернистой нефтью и пиррофорные свойства образующих отложений

6. С.С. Адилова, А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев, А.А. Ширяев

Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P

7. И.Г. Ботрякова, А.Д. Алиев, Н.А. Поляков

Морфология и химический состав композиционных электрохимических покрытий Zn-Al₂O₃ и Zn-политетрафторэтилен

Т. 25, № 2

1. С.В. Сабанов, С.А. Никулин, Е.Л. Карнавский

Определение первоочередности вывода в ремонт оборудования противокоррозионной защиты на участке газопровода в условиях ограничения финансирования

2. Л.И. Алиева, Л.М. Эфендиева, В.М. Аббасов, Г.Ю. Рустамли, С.Ф. Ахмедбекова

Комплексы N-производных синтетических окси- и нефтяных кислот в качестве ингибиторов углекислотной коррозии стали



3. С.А. Демин, А.П. Петрова

Отвеждение неорганического композиционного покрытия системы алюминий-фосфаты

4. М.Б. Адыгезалова

Комбинированный ингибитор для нефтегазовой промышленности

5. Д.А. Маркелов, Н.Я. Минеева, А.П. Акользин, Б.И. Кочуров,
М.А. Григорьева, Е.А. Чукмасова

Модели и функционирующие “живые геофилтры” на основе геоэкологического каркаса

6. А.Г. Константинов, Н.А. Лукьяненко, И.И. Реформатская

Коррозионное состояние реакторов крекинга нефти как основной фактор пожаровзрывобезопасности при их эксплуатации

7. С.А. Терюшева

Органические ингибиторы коррозии стали (аналитический обзор публикаций)

8. А.Б. Дровосеков

Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических покрытий Ni-P Ni-W-P

Т. 25, № 3

1. О.Г. Примин

Оценка эффективности и прочностных характеристик защитного покрытия трубопроводов Scotchkote® 2400

2. В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, М.Н. Урядникова, Н.В. Шель,
Л.Г. Князева, О.В. Алехина

Электрохимическое исследование защиты углеродистой стали супергидрофобным покрытием в условиях 100%-ой влажности и наличия в воздухе стимуляторов коррозии

3. С.М. Пашаева

Бактерицидные свойства комбинированного ингибитора коррозии в присутствии СРБ

4. М.А. Дунашева, М.С. Липкин, А.Ю. Хомченко, Н.В. Тарасова,
В.А. Багданченко, Д.А. Рукавицын, В.Г. Тесля

Модифицирование поверхности ферросилидových сплавов для анодных заземлителей



5. С.А. Терюшева

Органические ингибиторы наводороживания стали (аналитический обзор публикаций)

6. С.В. Кузнецов, Я.Г. Авдеев, О.В. Дерябина, О.О. Тупицкий

Исследование накопления легирующих элементов (Mn, Ni, Mo) на поверхности высоколегированной стали в кислой среде

7. Н.Г. Ануфриев, В.Э. Касаткин

Новое программное обеспечение для коррозионных исследований на базе потенциостатов серии IPC

Т. 25, № 4

1. Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов

Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода

2. М.Д. Ибрагимова, С.Г. Мамедханова, А.Б. Абдуллазаде, Д.Б. Агамалиева, С.А. Сеидова, Н.М. Мамедова

Влияние олигометиленарилсульфонатов на основе легкого газойля каталитического крекинга на процесс биокоррозии

3. А.Г. Дидух, Е.Т. Асенов, Э.Д. Елеусизова, Д.Б. Абдухалыков, Д.К. Жамбакин

Подбор ингибитора для защиты от коррозии межтрубного пространства подводного перехода магистрального нефтепровода «Павлодар – Шымкент» через р. Иртыш

4. Ле Хонг Куан, Май Ван Минь, Нгуен Ван Чи, Нонг Куок Куанг, Донг Ван Киен, Као Ньат Линь

Исследование эффективности защиты от коррозии цинк-наполненными покрытиями на основе натриевого жидкого стекла

5. Б.Н. Дрикер, А.А. Протазанов, Н.В. Цирульников, Ю.А. Горбатенко

Ингибирование коррозии конструкционных сталей (Ст3)

6. Т.А. Алиев, Яшар Гасаноглы

Влияние лейцина на энергию активации процесса коррозии стали марки Ст3 в системе 0,04%-ный раствор CH_3COOH – керосин



СЕРТИФИКАЦИЯ

СЕРТИФИКАТЫ И ПАСПОРТА БЕЗОПАСНОСТИ, ВЫДАННЫЕ ЦЕНТРАЛЬНЫМ НИИ КОРРОЗИИ И СЕРТИФИКАЦИИ В IV КВАРТАЛЕ 2020 г.

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты	
ООО «Ламберти Рус», г. Москва	EMULAM PS ONE, EMULAM RM, EMULAM RE01, EMULAM WA, EMULAM FC, EMULAM HP120, EMULAM VIS, EMULUBE OBM
ООО «Ламберти Рус», г. Москва	EMULAM PE, EMULAM SE, EMULAM FL, EMULAM V-PLUS, PRESANTIL, PRESANTIL W, LUBRICANT CT LT, QUICKDRILL
ООО «КВС Интернэшнл», г. Москва	Гелеобразующий агент на дизельной основе DWP-101
ООО «НГ Кемикалз», г. Москва	Гелеобразователь WGA NG-5
ООО «НГ Кемикалз», г. Москва	Ингибитор разбухания глини NG CS-1
ООО «Ламберти Рус», г. Москва	HYBSTAR/HS, HYBSTAR PLUS, HYBSTAR LP, DRILTAL 131, DEFOMEX