

УДК 661.52:620.894

ПИРИДИНИЕВЫЕ СОЛИ НА ОСНОВЕ АЛКЕНИЛФЕНОЛОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ И РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ПОДАВЛЕНИЯ РОСТА СУЛЬФАТВОССТАНАВЛИВАЮЩИХ БАКТЕРИЙ (СВБ) ПРИ НЕФТЕДОБЫЧЕ

© 2015 г. Г. М. Мехтиева, А. М. Магеррамов, М. Р. Байрамов, М. А. Агаева, Ш. Б. Хосеинзаде, Г. М. Гасанова

Бакинский государственный университет, Азербайджан

E-mail: mehdiyeva_gm@mail.ru

Поступила в редакцию 31.08.2014 г.

Приведены результаты гравиметрических и потенциостатических исследований пиридиниевых солей, полученных на основе алкенилфенолов, в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали Ст. 3 в водно-солевых и углеводородных системах, а также испытаний их бактерицидной активности по отношению к СВБ. Выявлено, что испытуемые соединения в концентрации 50–150 мг/л замедляют катодную и анодную реакции и значительно увеличивают поляризационное сопротивление стали Ст. 3 (Rp). Наилучшими защитными свойствами обладают 1-(2-пропенилфенокситетраметилен)-N-пиридинийбромид (III) и 1-(2-аллилфенокситетраметилен)-N-пиридинийбромид (VI): при их концентрации 50 мг/л степень защиты от коррозии составляет 87 и 83%, а при 150 мг/л – 96 и 93% соответственно. Синтезированные пиридиниевые соли в концентрациях 50–200 мг/л обладают также бактерицидной активностью. Высокие бактерицидные свойства выявлены у 1-(2-пропенилфенокситетраметилен)-N-пиридинийбромида. При концентрации его 50 и 75 мг/л степень подавления роста СВБ составляет соответственно 75 и 100%.

Ключевые слова: алкенилфенолы, пиридиниевые соли, ингибиторы коррозии, бактерициды.

DOI: 10.7868/S0028242115030089

Одна из актуальных проблем нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности – коррозионное разрушение материалов под воздействием различных штаммов микроорганизмов, продуцирующих сероводород, приводящих к распространению бактерий в системе пласт–скважина–наземное оборудование. Это может наносить большой экономический и экологический ущерб как промышленности, так и окружающей среде [1–3].

Из известных способов предотвращения коррозии, а также роста СВБ наиболее эффективным является применение химических реагентов-бактерицидов в определенных концентрациях. Перспективным направлением создания ингибиторов, предназначенных для использования в водно-солевых и углеводородных системах, является синтез органических веществ, обладающих поверхностно-активными свойствами и содержащих в структурах гетероатомы (азот, серу, кислород и др.) [4–7]. Молекулы таких би- и полифункциональных ПАВ, благодаря наличию в структурах групп, противоположных по заряду или полярности, способны к адсорбционному взаимодействию с поверхностью металла с образованием плотных

адсорбционных слоев, защищающих его от коррозии.

Ранее нами были синтезированы органические соединения, содержащие в структурах алкенильную группу, объемный пиридиниевый катион и анион брома, которые были исследованы в качестве ингибиторов коррозии стали Ст. 3 гравиметрическим методом при температуре 25°C [8] в системах, состоящих из 3%-ного водного раствора NaCl и углеводородов (керосина) (9 : 1, об.), насыщенных сероводородом.

В продолжение этих работ в настоящей статье вышеуказанные соединения были исследованы в качестве реагентов для подавления роста СВБ и ингибиторов коррозии стали марки Ст.3 при различных температурах – гравиметрическим (при 35 и 45°C) и электрохимическим (при 25°C) методами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

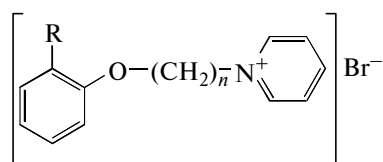
Методика получения пиридиниевых солей (I–VI). Исследованные нами соединения были синтезированы взаимодействием 2-аллилфенокси(C2–C4)бромалканов и 2-пропенилфенокси(C2–

Таблица 1. Результаты противокоррозионных испытаний соединений (I–VI) гравиметрическим методом

№	Соединение	Конц., мг/л	Скорость коррозии (K_T) и степень защиты (Z_T) стали Ст. 3 от коррозии при $T = 35$ и 45°C			
			$K_T = 35^\circ\text{C}$, г/м ² ч	$K_T = 45^\circ\text{C}$, г/м ² ч	$Z_T = 35^\circ\text{C}$, %	$Z_T = 45^\circ\text{C}$, %
I	1-(2-Пропенилфеноксидиметил- тилен)-N-пиридиний бромид	50	3.605	4.251	29	20
		100	3.250	3.773	36	29
		150	2.742	3.188	46	40
		200	2.234	2.763	56	48
II	1-(2-Пропенилфенокситриметил- тилен)-N-пиридиний бромид	50	3.555	4.092	30	23
		100	3.001	3.773	35	29
		150	2.742	3.242	46	39
		200	2.234	2.657	56	50
III	1-(2-Пропенилфенокситетра- метил)-N-пиридиний бромид	50	3.001	3.932	35	26
		100	2.082	3.029	59	43
		150	1.625	2.019	68	62
		200	0.621	0.709	86	84
IV	1-(2-Аллилфеноксидимети- лен)-N-пиридиний бромид	50	—	—	—	—
		100	—	—	—	—
		200	3.605	4.251	29	20
		300	3.001	3.932	35	26
V	1-(2-Аллилфенокситримети- лен)-N-пиридиний бромид	50	—	—	—	—
		100	—	—	—	—
		200	2.704	3.555	39	30
		300	2.742	3.188	43	40
VI	1-(2-Аллилфенокситетрамети- лен)-N-пиридиний бромид	50	3.250	3.773	36	29
		100	2.184	2.657	57	50
		200	1.676	2.126	67	60
	Без ингибитора	—	5.078	5.314	—	—

В табл. 2 приведены результаты электрохимических исследований соединений (II–VI) в качестве ингибиторов сероводородной коррозии стали Ст. 3 при температуре 25°C .

C4)бромалканов с пиридином при температуре 110°C в среде растворителя (толуола) [8]:



(I–VI)

$n = 2-4$

$R = \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2, \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3.$

Коррозионные испытания гравиметрическим методом. С целью выявления антикоррозионных свойств соединений (I–VI), (табл. 1) при температурах 35 и 45°C были проведены различные экспе-

рименты в водно-солевых средах, содержащих 3% NaCl и углеводороды (керосин) (при соотношении керосин : вода = 1 : 9 об. %), насыщенных сероводородом. Испытания проводили на пластинках из не легированной стали марки Ст. 3. Концентрация испытуемых соединений 50–200 мг/л.

Электрохимический метод. Электрохимические исследования пиридиниевых солей проводили в модельных системах, состоящих из 3%-ного водного раствора NaCl и углеводородов (керосина), насыщенных сероводородом и взятых в соотношении 9 : 1 (об.). Исследования осуществляли на образцах, изготовленных из стали Ст. 3, при температуре 25°C .

С целью установления электрохимических показателей процессов, происходящих на электроде

из стали Ст. 3, проводили лабораторные исследования на универсальном потенциостате-гальваностате Autolab PGSTAT 30 (производство Eco-Chemie, Голландия) с трехэлектродной электрохимической ячейкой, где электродом сравнения служил хлорсеребряный (Ag/AgCl), а в качестве вспомогательно-го – платиновый электрод. Электроды погружали в подготовленный для испытаний раствор, содержащий испытуемое соединение в определенной концентрации, выдерживали при температуре 25°C, определяли поляризационное сопротивление (R_p) с периодичностью 0.5 ч. В идентичных условиях проводились и контрольные испытания без какого-либо соединения (ингибитора).

Концентрацию испытуемых соединений изменяли от 50 до 150 мг/л. Кривые катодной и анодной поляризации записывали с помощью потенциостата, а компьютерную обработку полученных данных и их дальнейшие расчеты производили с помощью программы GPES. В конце эксперимента определяли плотность тока коррозии ($i_{кор}$) по нижеследующим формулам [9]:

$$i_{кор} = \frac{\beta_k \beta_a}{2.3(\beta_k + \beta_a) R_p} \frac{1}{R_p}, \quad (1)$$

где β_k и β_a – коэффициенты уравнения Тафеля, определенные по результатам поляризационных измерений по нижеследующим формулам:

$$\beta_k = -\alpha F / (2.3RT), \quad (2)$$

$$\beta_a = (1 - \alpha) F / (2.3RT). \quad (3)$$

Коррозионный потенциал и плотность тока коррозии определяли также известным методом Тафелевской экстраполяции линейных участков поляризационных кривых.

Исходя из величин токов коррозии в присутствии испытуемого соединения и без него, вычисляли степень защиты (Z) стали Ст. 3 для каждого соединения по нижеследующей формуле:

$$Z = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100\%, \quad (4)$$

где i_0 – плотность тока коррозии без ингибитора, мА/см²; i – плотность тока коррозии в присутствии испытуемого соединения, мА/см².

Методика испытания соединений (I–VI) на бактерицидную активность. Эффективность подавления роста СВБ испытуемых пиридиниевых солей (I–VI) определяли по известной методике [10], где реагенты вводили в различных концентрациях (10, 25, 50, ..., 200 мг/л) в водную среду, инокулированную накопительной культурой СВБ (титр СВБ 10⁴–10⁶ клеток в 1 мл), выделенных из промысловых вод нефтяного месторождения “Чыраг”, основу которых составляли бактерии рода *Desulfovibrio desulfuricans*.

Накопительные культуры СВБ очищали многократными пересевами от сопутствующих микроорганизмов и использовали в период их максимальной активности (после 3–4 сут). Затем из этих проб отбирали по 3 мл жидкости и вводили в образцы с питательной средой Постгейта. Пробирки, содержащие исследуемые вещества, питательную среду и культуру СВБ, выдерживали в термостате при 30 + 2°C в течение 15 сут. Одновременно ставили контрольные пробы без реагента. После окончания инкубационного периода иодометрическим титрованием определяли количество образовавшегося биогенного сероводорода. Степень подавления роста СВБ вычисляли по формуле:

$$S = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100\%,$$

где c_1 и c_2 – концентрация сероводорода в контрольной и исследуемой пробах по истечении 15 суток после начала инкубационного периода (мг/л), S – степень подавления роста СВБ, %.

Для сравнения исследуемых соединений в качестве эталона была взята известная бактерицидная присадка – морфолин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Коррозионные испытания соединений I–VI гравиметрическим методом показали, что они в концентрации 50–300 мг/л и температурах 35 и 45°C обладают умеренными противокоррозионными свойствами по отношению к стали Ст. 3 (табл. 1).

Более эффективными являются соединения (I–III), содержащие пропенильный фрагмент. Соединениями IV–VI, содержащими аллильный фрагмент, менее эффективны, что можно объяснить невысокой адсорбцией последних на поверхности металла.

Среди пиридиниевых солей с пропенильным заместителем более повышенной степенью защиты обладает 1-(2-пропенилфенокситетрамтилен)-N-пиридиний бромид (III). При его концентрации 50, 100, 150 и 200 мг/л и температуре 35°C степень защиты составляет 35, 59, 68, 86% соответственно; при увеличении температуры на 10°C его защитные свойства меняются незначительно.

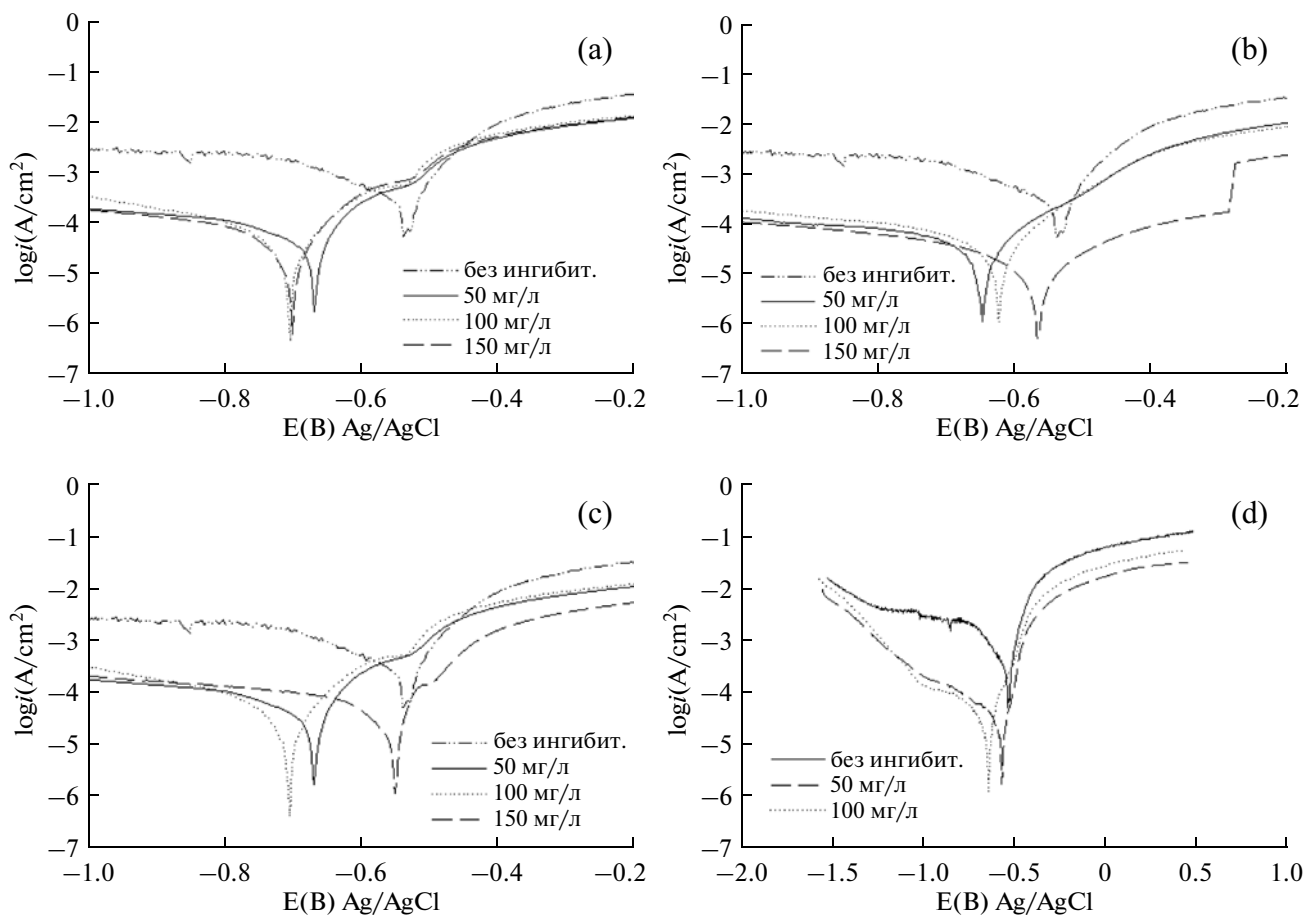
Как видно из результатов, представленных в табл. 2, степень защиты стали Ст. 3 растет с увеличением концентрации испытанных соединений от 50 до 150 мг/л. Вначале при концентрации исследуемых соединений 50 мг/л степень защиты резко увеличивается до 76–87%, при дальнейшем увеличении концентрации (100 и 150 мг/л) защитный эффект составляет 84–96%. Это, видимо, связано с адсорбцией объемных молекул на

Таблица 2. Результаты противокоррозионных испытаний соединений II–VI электрохимическим методом

Соединение	Конц., мг/л	$E_{кор}$, В	$i_{кор}$, мА/см ²	β_k	β_a	$R_{п}$, Ом/см ²	Z, %
II	50	0.67	0.31	0.09	0.07	551	768
	100	0.70	0.21	0.11	0.07	891	489
	150	0.54	0.14	0.10	0.03	634	
III	50	0.57	0.22	0.07	0.19	1014	838
	100	0.64	0.18	0.14	0.08	1243	693
	150	0.74	0.091	0.10	0.13	2648	
V	50	0.67	0.31	0.09	0.07	551	768
	100	0.70	0.21	0.11	0.07	891	485
	150	0.70	0.19	0.13	0.07	997	
VI	50	0.64	0.17	0.08	0.08	1026	879
	100	0.62	0.088	0.04	0.04	1070	396
	150	0.57	0.053	0.07	0.07	2090	
Без ингибитора	–	0.54	1.30	0.03	0.05	64	–

поверхности стального электрода с сильным взаимодействием, что приводит к частичной блокировке поверхности.

На рисунках (а)–(д) представлены поляризационные кривые стального электрода в системе, состоящей из 3% раствора NaCl, углеводородов



Поляризационные кривые, снятые на стали Ст. 3, в присутствии соединений II (а), III (б), V (с), VI (д).

Таблица 3. Результаты исследований бактерицидной активности синтезированных соединений

Соединения	Степень подавления роста СВБ в концентрациях, мг/л				
	50	75	100	150	200
I	48	65	79	90	100
II	58	71	88	100	100
III	75	100	100	100	100
IV	42	56	75	82	90
V	48	64	77	89	98
VI	86	92	96	100	100

(керосина) и H₂S без добавок и с добавками. Видно, что как для анодной, так и для катодной частей поляризационной кривой наблюдается параллельный сдвиг в сторону уменьшения токов. Это можно объяснить тем, что в результате адсорбции испытуемого соединения на поверхности стального электрода замедляется скорость окислительно-восстановительных реакций и, следовательно, за счет блокировки поверхности электрода происходит ингибирование коррозионных процессов.

Из рисунков также видно, что с увеличением концентрации исследуемой пиридиниевой соли в коррозионном растворе наблюдается сдвиг потенциала коррозии в сторону положительных значений, что указывает на некоторое превалирование ингибирующих свойств.

Сравнение результатов электрохимических исследований соединений (II, III, V, VI) с результатами их гравиметрических исследований, проведенных при 25°C [8], позволяют выявить их корреляцию.

Исследование синтезированных пиридиниевых солей (I–VI) в качестве реагентов (биоцидов) для подавления роста СВБ позволило выявить определенную зависимость между их структурами и биоцидными свойствами (табл. 3).

Выявлено, что в зависимости от природы алкенильного заместителя и количества метиленовых звеньев в структурах исследуемых соединений меняется и степень подавления роста СВБ, причем

соединения с пропенильным заместителем (I–III) обладают более выраженными бактерицидными свойствами, чем с аллильными с одинаковым числом метиленовых фрагментов. В обоих типах сравниваемых соединений наиболее эффективны вещества, содержащие в структурах тетраметиленовый фрагмент. При использовании соединения III в концентрации 75 мг/л достигается полное подавление роста СВБ.

Таким образом, исследованные пиридиниевые соли обладают комплексными свойствами, проявляя высокую бактерицидную активность по отношению к СВБ и ингибирующим действием в водно-солевых системах, насыщенных сероводородом. Во всех случаях среди исследуемых соединений наибольшей эффективностью обладает 1-(2-пропенилфенокситетраметилен)-N-пиридиний бромид (соед. III), содержащий пропенильный и тетраметиленовый фрагменты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазур И.И., Молдованов О.И., Шишков В.Н. Инженерная экология. М.: Высш. школа, 1996. Т. 1. 636 с.
2. Кузнецов Ю.И., Казанский Л.П. // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 3. С. 227.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии. Л.: Химия, 1986. 144 с.
4. Щербань М.Г., Батуева Т.Д., Радусев А.В. // Журн. прикл. хим. 2009. Т. 82. Вып. 1. С. 58.
5. Альновайзер М.А., Абдалла М., Эль-Моссалми Е.Х. // Химия и техн. топлив и масел. 2011. № 6. С. 29.
6. Кудрявцев Д.Б., Пантелева А.Р., Юрина А.В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 211 // Petrol. Chemistry. V. 49. № 3. P. 193
7. Левашова В.И., Мудрик Т.П. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 311 // Petrol. Chemistry. V. 48. № 4. P. 314.
8. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Хосеинзадэ Ш.Б. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 6. С. 473 // Petrol. Chemistry. V. 53. № 6. P. 423.
9. Ashassi-Sorkhai H., Asghari E., Ejbari P. // Acta Chim. Solv. 2011. V. 58. P. 270.
10. РД 39-0147-103-350-89. Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов // ВНИИСПТнефт, Уфа, 1989, 21 с.