

А. В. Мельникова, А. П. Фигильянтов, А. Б. Шеин

*Пермский государственный национальный
исследовательский университет
614990, Пермь, ул. Букирева, 15.
E-mail: ashein@psu.ru*

Изучение промышленных композиций серии СОНКОР в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в нейтральных сероводородсодержащих средах

Методами гравиметрических испытаний и поляризационных измерений изучено коррозионно-электрохимическое поведение малоуглеродистой стали марки Ст. 3 в нейтральных и нейтральных сероводородсодержащих средах, исследовано защитное действие ряда отечественных ингибирующих композиций в данных условиях. Установлено, что в 3 % растворе NaCl-ингибиторы проявляют слабое защитное действие, а в присутствии H_2S в основном обладали средним Z (до 50 %), заметно возрастающим с увеличением концентрации сероводорода в растворе. Максимальным защитным действием при концентрации 0,6 г/л H_2S в растворе обладали ингибиторы СОНКОР 9801 (85,57 %) и 9920А (81,97 %). Ингибиторы СОНКОР 9021С (70,82 %), 9510 А (73,11 %) и 9701 (67,87 %) обладали средним защитным эффектом.

Ключевые слова: электрохимия, коррозионно-электрохимическое поведение, композиция СОНКОР, сульфид водорода.

© Мельникова А. В., Фигильянтов А. П., Шеин А. Б., 2015

Введение

Коррозия металлов наносит огромный вред многим отраслям промышленности, и в первую очередь предприятиям нефтегазодобычи и нефтегазопереработки. Это объясняется агрессивными свойствами коррозионных сред при добыче нефти, которые обусловлены наличием в них большого количества минерализованной воды, сероводорода и сульфатредуцирующих бактерий, а также диоксида углерода. Одними из наиболее экономичных и эф-

фективных методов защиты металлов являются методы, связанные с использованием ингибиторов коррозии [1]. Ингибиторы в этих отраслях промышленности применяются на всех стадиях переработки, транспортировки нефти, газа и продуктов нефтехимии. Защита металлов от коррозии ингибиторами основана на свойстве некоторых индивидуальных химических соединений или их смесей при введении их в незначительных концентрациях в коррозион-

ную среду уменьшить скорость коррозионного процесса или полностью его подавлять.

Чтобы судить о защитных свойствах того или иного ингибитора, необходим комплексный подход к изучению его

Методика эксперимента

Исследования ингибиторов проводили гравиметрическим и электрохимическим методами. Гравиметрический метод заключается в определении скорости коррозии по убыли массы образцов. Электрохимический метод заключается в снятии поляризационных кривых с помощью потенциостата-гальваностата с встроенным частотным анализатором Solartron 1280C (Solartron Analytical), расчете Тафелевых коэффициентов, по которым определяют механизм действия ингибиторов коррозии исследуемого металла, а также в определении скорости коррозии металла путем экстраполяции Тафелевых участков поляризационной кривой на потенциал коррозии Е_{кор}. Химические соединения, исследован-

ные в работе в качестве ингибиторов, – промышленные композиции отечественного производства серии СОНКОР (ЗАО «Нефтехим», г. Уфа). Гравиметрическим методом было изучено защитное действие ингибиторов в концентрациях: 0,025; 0,050; 0,100; 0,200 г/л. При электрохимических исследованиях была выбрана оптимальная концентрация ингибитора – 0,100 г/л.

Эксперимент выполнялся в 3 % растворе NaCl, а также при введении в раствор различных концентраций H₂S (0,1; 0,2; 0,4; 0,6 г/л). Рабочие растворы готовили на дистилляте. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения соответствующих количеств Na₂S и HCl.

Защитное действие ингибиторов также существенно увеличивается в присутствии сероводорода и с увеличением его концентрации в растворе. Среди исследованных композиций наиболее эффективными оказались композиции СОНКОР 9801 и СОНКОР 9920А, защитное действие которых возросло до 85,57 и 81,97 % соответственно. Ингибиторы СОНКОР 9021С, 9510А и 9701 показали среднее защитное действие (Z < 75 %).

Таким образом, защитное действие ингибиторов СОНКОР заметно увеличи-

Результаты и их обсуждение

Результаты гравиметрического определения скорости коррозии Ст. 3 в 3 % NaCl и влияния на нее сероводорода и исследуемых ингибиторов СОНКОР приведены в таблице 1. Видно, что в отсутствии сероводорода ингибиторы обладают слабым защитным действием (Z), а СОНКОР 9701 и вообще не обладает никаким эффектом. Введение сероводорода в раствор 3 % NaCl существенно увеличивает скорость коррозии стали (с 0,149 г/м²·ч до 0,578 г/м²·ч при концентрации H₂S 0,4 г/л и до 0,747 г/м²·ч при концен-

трации H₂S 0,6 г/л. Защитное действие ингибиторов также существенно увеличивается в присутствии сероводорода и с увеличением его концентрации в растворе. Среди исследованных композиций наиболее эффективными оказались композиции СОНКОР 9801 и СОНКОР 9920А, защитное действие которых возросло до 85,57 и 81,97 % соответственно. Ингибиторы СОНКОР 9021С, 9510А и 9701 показали среднее защитное действие (Z < 75 %).

Таким образом, защитное действие ингибиторов СОНКОР заметно увеличи-

чивается в нейтральной среде в присутствии сероводорода, который сам по себе является сильным стимулятором коррозии. Это, вероятно, обусловлено синергетическим действием ингибиторов и сероводорода. Известно, что органические добавки вступают в химическое взаимодействие с сероводородом, образуя на поверхности стали защитную пленку из нерастворимых или труднорастворимых соединений. При этом наблюдается совместное влияние ингибитора и экранирующего слоя продуктов коррозии на развитие коррозионного процесса.

Результаты исследования защитного действия ингибиторов СОНКОР методом поляризационных кривых представлены в таблицах 2–4. Метод поляризационных кривых широко используется в коррозиологии для изучения ингибиторов коррозии, поскольку он позволяет рассчитать скорость коррозии $i_{кор}$ в единицах плотности тока, определить Тафелевы наклоны поляризационных кривых b_k и b_a , потенциал коррозии $E_{кор}$, а также определить, к какому типу ингибиторов относится исследуемое вещество, т.е. какую из

парциальных электродных реакций (выделение водорода, ионизацию кислорода или ионизацию металла) преимущественно замедляет ингибитор.

Результаты показали, что ингибиторы СОНКОР 9510А и 9021С увеличивают поляризуемость анодного процесса, следовательно их можно отнести к анодному типу ингибиторов. Ингибиторы СОНКОР 9701, 9801 и 9920А являются ингибиторами смешанного типа.

Введение в раствор NaCl сероводорода приводит к параллельному сдвигу поляризационных кривых в область более высоких токов, что в конечном счете ускоряет общую коррозию Ст. 3. Электрохимические исследования проводили в растворах, содержащих 0,6 г/л H_2S , т.к. данная концентрация сероводорода наиболее сильно ускоряла коррозию стали. В ингибированных сероводородсодержащих растворах катодные и анодные токи заметно уменьшились, что подтвердило результаты гравиметрических испытаний более высокой эффективности ингибиторов СОНКОР в присутствии сероводорода. Несовпадение значений

Таблица 1
 Показатели коррозии стали Ст.3 и защитного действия ингибиторов СОНКОР (0,1 г/л) в 3 % NaCl + H_2S

Ингибитор	3 % NaCl		3 % NaCl + H_2S					
			0,2 г/л H_2S		0,4 г/л H_2S		0,6 г/л H_2S	
	K, г/м ² ·ч	Z, %	K, г/м ² ·ч	Z, %	K, г/м ² ·ч	Z, %	K, г/м ² ·ч	Z, %
Нет	0,150	–	0,368	–	0,578	–	0,748	–
СОНКОР 9021С	0,123	18,03	0,186	49,33	0,201	65,25	0,218	70,82
СОНКОР 9510А	0,125	16,39	0,189	48,67	0,213	63,14	0,201	73,11
СОНКОР 9701	0,152	0	0,150	59,33	0,189	67,37	0,240	67,87
СОНКОР 9801	0,135	9,83	0,120	67,33	0,125	78,39	0,108	85,67
СОНКОР 9920А	0,125	16,39	0,142	61,33	0,152	73,73	0,135	81,97

защитного действия ингибиторов что в весовых измерениях определяется в гравиметрическом ($Z_{гр}$) и электрохимическом методах ($Z_{э/х}$) связано с тем,

Таблица 2

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст.3 в 3 % растворе NaCl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов

Ингибитор(0,1 г/л)	$-E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	$Z_{гр}$, %	$Z_{э/х}$, %
Без ингибитора	0,545	138	245	0,105	–	–
СОНКОР 9021С	0,408	64	263	0,101	18,03	3,45
СОНКОР 9510А	0,413	65	162	0,088	16,39	15,94
СОНКОР 9701	0,418	76	259	0,072	0	31,58
СОНКОР 9801	0,432	79	240	0,069	9,83	34,26
СОНКОР 9920А	0,458	76	151	0,030	16,39	71,56

Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст. 3 в 3 % растворе NaCl+ H₂S (C = 0,1; 0,2; 0,4; 0,6 г/л)

Концентрация H ₂ S, г/л	$-E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²
0	0,545	138	245	0,105
0,1	0,428	89	870	0,304
0,2	0,403	77	384	0,397
0,4	0,397	89	419	1,057
0,6	0,397	111	440	1,371

Таблица 4

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст. 3 в 3 % растворе NaCl + H₂S (0,6 г/л) в присутствии 0,1 г/л ингибиторов

Ингибитор (0,1 г/л)	$-E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	$Z_{гр}$, %	$Z_{э/х}$, %
Без ингибитора	0,397	111	440	1,371	–	–
СОНКОР 9021С	0,399	92	369	0,409	70,82	70,16
СОНКОР 9510А	0,407	94	465	0,370	73,11	73,00
СОНКОР 9701	0,410	92	506	0,334	67,87	75,62
СОНКОР 9801	0,412	98	764	0,408	85,57	70,88
СОНКОР 9920А	0,383	87	546	0,342	81,97	75,10

а при электрохимических измерениях – скорость коррозии в данный момент.

Система «металл – вода – сероводород» является очень сложной, и в ней даже в равновесных условиях могут протекать многие реакции с образованием разнообразных соединений. При рассмотрении механизма сероводородной коррозии следует иметь в виду, что в зависимости от рН-среды в растворах электролитов сероводород может присутствовать в разных формах: при $\text{pH} < 6$ основная часть находится в виде молекулярно-растворенного газа, при $\text{pH} > 6$ в виде SH^- , в сильнощелочных электролитах – S^{2-} . Существенное влияние рН на скорость се-

рководородной коррозии определяется кинетическими причинами, связанными со стойкостью образующихся в результате коррозии пленок. Присутствие сульфид- и гидросульфид-ионов в коррозионной среде способствует резкому стимулированию обоих парциальных электрохимических реакций на стали [2].

Одновременное присутствие в коррозионной среде H_2S и O_2 приводит к еще большему разрушению металла, поскольку возможно протекание реакции, в которой промежуточный продукт H_2S_2 является деполяризатором, равным по силе кислороду [3].

Заключение

Таким образом, в среде сероводорода ингибиторы серии СОНКОР резко увеличивают свою эффективность в нейтральных средах. Их можно отнести к классу ингибиторов смешанного типа, поскольку они тормозят оба

парциальных электрохимических процесса, однако в большей степени ингибиторы тормозят катодный процесс, протекающий со смешанной кислородно-водородной деполяризацией.

1. Kim Ya. R., Tsygankova L. E., Kichigin V. I. *Korroziya: materially, zaschita*. 2005;8: 30.
2. Rosenfeld I. L., *Ingibitory korrozii*, Khimiya, Moscow, 1978, 300 pp. (In Russian).
3. Yashina G. M., Bobov S. S., Smolenskaya E. A. *Korroziya i zaschita v neftegaz. promyshl.* 1980;8: 24.