

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОКИСЛЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ И УГЛЕКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

Я.Р. Нащёкина, Л.Е. Цыганкова

Кафедра неорганической и физической химии, ТГУ им. Г.Р. Державина

Представлена членом редколлегии профессором В.И. Коноваловым

Ключевые слова и фразы: ингибирование коррозии; коррозия стали; кислые среды.

Аннотация: Изучено ингибирующее действие композиции АМДОР ИК-7 по отношению к стали Ст3 в слабокислых средах, содержащих 5,8 г/л NaCl в присутствии сероводорода и углекислого газа. Показано, что защитное действие АМДОР ИК-7 возрастает с уменьшением pH и введением H₂S и CO₂. Исследуемый ингибитор преимущественно замедляет анодную реакцию ионизации стали.

Введение

В настоящее время особенно остро стоит проблема защиты стального оборудования и трубопроводов от коррозии при добыче, транспортировке и переработке нефти. Причиной аварийных ситуаций и коррозионного разрушения различных конструкций является высокая коррозионная активность сред, в состав которых входят сероводород, углекислый газ, органическая фаза. За последнее десятилетие отмечается глобальное усиление сероводородной коррозии. Это связано с увеличением разработок сернистых нефтей и переходом на переработку нефтяных эмульсий с увеличивающимся содержанием пластовых вод, вступлением большинства месторождений на более позднюю стадию разработки. Содержание сероводорода в обводненной нефти некоторых нефтяных скважин достигает 500 мг/л [1]. Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и вызывает коррозионное повреждение оборудования в результате электрохимической, а возможно, и химической коррозии и водородного охрупчивания.

В подобных средах особенно эффективно использовать ингибиторы коррозии, которые образуют и поддерживают защитные пленки на поверхности стального оборудования и трубопроводов.

Методика эксперимента

Исследования коррозионной стойкости стали Ст3 проводились гравиметрическим методом при комнатной температуре с использованием шлифованных образцов (20 × 12 × 2 мм) в средах, содержащих 5,8 г/л NaCl, подкисленных HCl до pH 2...6, в присутствии CO₂ и H₂S. Для получения сероводорода в реакционную среду вводилось определенное количество сухой соли Na₂S с добавлением рассчитанного количества HCl, чтобы за счет реакции $\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}$ образовывалось заданное количество сероводорода (50...1000 мг/л H₂S). Избы-

точное давление CO_2 (0,5...2 атм) создавалось в пластмассовых сосудах, снабженных ниппельными клапанами (методика Ю. И. Кузнецова [2]). Углекислый газ закачивался из баллона при манометрическом контроле давления. Время экспозиции электродов 24 ч. Методика коррозионных испытаний общепринятая. Защитное действие Z ингибитора рассчитывали по формуле $Z = (K_{\text{фон}} - K_{\text{инг}}) / K_{\text{фон}}$, где нижние индексы относятся соответственно к среде без ингибитора и с ингибитором. В качестве ингибитора коррозии использовалась композиция АМДОР ИК-7, представляющая собой 10 %-ный раствор высших аминов $\text{C}_{10} - \text{C}_{16}$ в смеси апротонных растворителей, при смешивании которой с водой образуется эмульсия. Концентрация ингибитора составляла 5...200 мг/л. Исследования мгновенной скорости коррозии стали выполнялись с использованием коррозиметра марки «Картек-00025», работающего на основе метода линейного поляризационного сопротивления по трехэлектродной схеме (при поляризации относительно потенциала коррозии 10 мВ). Для исследования механизма действия ингибиторов сероводородной и углекислотной коррозии стали применялся потенциостатический метод измерения поляризационных кривых (потенциостат П-5827М) в трехэлектродной ячейке с разделенными анодным и катодным пространствами. Электрод сравнения – хлоридсеребряный насыщенный, вспомогательный – Pt. Потенциалы пересчитаны по нормальной водородной шкале.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В слабокислых средах без добавок сероводорода и углекислого газа защитный эффект АМДОР ИК-7 невысок и увеличивается при повышении кислотности среды и концентрации ингибитора, достигая 94 % при $\text{pH} = 2,0$ и $C_{\text{инг}} = 200$ мг/л (табл. 1).

Введение CO_2 в растворы снижает скорость коррозии стали при $\text{pH} = 2,0$ в согласии с литературными данными [2, 3] и повышает при pH , равном 4,0 и 6,0 (табл. 2). Собственное ингибирующее действие CO_2 , видимо, обуславливает более низкий защитный эффект АМДОР ИК-7 в растворах с $\text{pH} = 2,0$, чем при pH , равном 4,0 и 6,0. В менее кислых средах величина Z выше в присутствии CO_2 . Увеличение давления CO_2 способствует повышению защитного действия ингибитора при $C_{\text{инг}} \geq 100$ мг/л, а в области меньших его концентраций зависимость $Z = f(P_{\text{CO}_2})$ проходит через максимум.

Введение сероводорода в фоновые растворы увеличивает скорость коррозии и защитное действие ингибитора (табл. 3). Однако повышение концентрации сероводорода сопровождается ростом скорости коррозии в растворах без ингибитора (K_0) при всех pH лишь до $C_{\text{H}_2\text{S}} = 400$ мг/л, а величины Z – до $C_{\text{H}_2\text{S}} = 200$ мг/л при $\text{pH} = 2,0$.

Таблица 1

Защитное действие (Z , %) АМДОР ИК-7 по отношению к стали в слабокислых средах с $C_{\text{NaCl}} = 5,8$ г/л при различных pH (продолжительность испытаний 24 ч)

| pH | $K_0 \cdot 10^6$, г/(см ² ·ч) | Z , % при $C_{\text{инг}}$, мг/л | | | | |
|-----------------|--|-------------------------------------|----|----|-----|-----|
| | | 5 | 25 | 50 | 100 | 200 |
| pH = 2,0 | | | | | | |
| 2,0 | 31 | 15 | 84 | 92 | 91 | 94 |
| 4,0 | 16,7 | 32 | 35 | 44 | 49 | 63 |
| 6,0 | 8,2 | 18 | 19 | 30 | 50 | 61 |

Таблица 2

**Защитное действие (Z, %) АМДОР ИК-7 по отношению к стали
в слабкокислых средах с $C_{NaCl} = 5,8$ г/л при различных pH в присутствии CO_2
(продолжительность испытаний 24 ч)**

| Давление CO_2 | $K_0 \cdot 10^6$, г/(см ² ·ч) | Z, % при $C_{инг}$, мг/л | | | | |
|-----------------|--|---------------------------|----|----|-----|-----|
| | | 5 | 25 | 50 | 100 | 200 |
| pH = 2,0 | | | | | | |
| 0,5 атм | 28,4 | 20 | 45 | 29 | 30 | 47 |
| 1 атм | 25,7 | 53 | 68 | 67 | 60 | 69 |
| 2 атм | 24,1 | 29 | 41 | 22 | 75 | 79 |
| pH = 4,0 | | | | | | |
| 0,5 атм | 21,4 | 62 | 68 | 70 | 70 | 79 |
| 1 атм | 32,3 | 40 | 78 | 81 | 75 | 79 |
| 2 атм | 19,8 | 51 | 64 | 74 | 65 | 81 |
| pH = 6,0 | | | | | | |
| 0,5 атм | 25,1 | 54 | 62 | 69 | 54 | 65 |
| 1 атм | 30,4 | 30 | 75 | 80 | 67 | 81 |
| 2 атм | 18,9 | 54 | 68 | 79 | 69 | 83 |

Таблица 3

**Защитное действие (Z, %) АМДОР ИК-7 по отношению к стали
в слабкокислых средах с $C_{NaCl} = 5,8$ г/л при различных pH в присутствии
сероводорода (продолжительность испытаний 24 ч)**

| C_{H_2S} , мг/л | $K_0 \cdot 10^6$, г/(см ² ·ч) | Z, % при $C_{инг}$, мг/л | | | | |
|-------------------|--|---------------------------|----|----|-----|-----|
| | | 5 | 25 | 50 | 100 | 200 |
| pH = 2,0 | | | | | | |
| 50 | 62,2 | 45 | 79 | 85 | 86 | 89 |
| 100 | 77,5 | 34 | 88 | 90 | 91 | 92 |
| 200 | 125,6 | 45 | 89 | 90 | 91 | 91 |
| 400 | 201,1 | 42 | 82 | 81 | 82 | 87 |
| 1000 | 97,3 | 48 | 80 | 72 | 76 | 92 |
| pH = 4,0 | | | | | | |
| 50 | 56,2 | 78 | 78 | 76 | 80 | 87 |
| 100 | 95,2 | 75 | 75 | 80 | 85 | 87 |
| 200 | 112,3 | 71 | 75 | 80 | 84 | 85 |
| 400 | 192,1 | 70 | 70 | 81 | 82 | 88 |
| 1000 | 84,2 | 83 | 76 | 81 | 86 | 80 |
| pH = 6,0 | | | | | | |
| 50 | 38,5 | 60 | 65 | 70 | 78 | 85 |
| 100 | 47,5 | 54 | 72 | 70 | 74 | 85 |
| 200 | 56,5 | 68 | 72 | 76 | 78 | 82 |
| 400 | 64,5 | 71 | 65 | 77 | 81 | 85 |
| 1000 | 25,1 | 70 | 72 | 80 | 82 | 86 |

Таблица 4

**Защитное действие (Z , %) АМДОР ИК-7 по отношению к стали
в средах с $\text{pH} = 2,0$ и $C_{\text{NaCl}} = 5,8$ г/л, содержащих сероводород и углекислый
газ одновременно (продолжительность испытаний 24 ч)**

| $C_{\text{H}_2\text{S}}$, мг/л | $K_0 \cdot 10^6$, г/(см ² ·ч) | Z , % при $C_{\text{инг}}$, мг/л | | | | |
|---------------------------------|--|-------------------------------------|---------|---------|----------|----------|
| | | 5 мг/л | 25 мг/л | 50 мг/л | 100 мг/л | 200 мг/л |
| $P_{\text{CO}_2} = 0,5$ атм | | | | | | |
| 200 | 65,8 | 34 | 91 | 95 | 97 | 98 |
| 1000 | 54,8 | 14 | 47 | 60 | 71 | 75 |
| $P_{\text{CO}_2} = 1$ атм | | | | | | |
| 200 | 92,1 | 17 | 87 | 89 | 90 | 91 |
| 1000 | 42,5 | 10 | 48 | 50 | 65 | 72 |
| $P_{\text{CO}_2} = 2$ атм | | | | | | |
| 200 | 43,9 | 40 | 85 | 87 | 87 | 88 |
| 1000 | 41,5 | 12 | 50 | 54 | 64 | 70 |

Введение 1000 мг/л H_2S приводит к снижению K_0 и уменьшению Z незначительно при $C_{\text{инг}} = 200$ мг/л и более существенно при меньших концентрациях, в менее кислых растворах ($\text{pH} 4,0; 6,0$) Z ниже, чем в средах с $\text{pH} = 2$, и слабо зависит от концентрации H_2S , в основном имея тенденцию к росту с ее увеличением.

В растворах с $\text{pH} = 2,0$ одновременное присутствие CO_2 и H_2S повышает эффективность ингибитора по сравнению со средами с CO_2 , но уменьшает относительно чисто сероводородных растворов (табл. 4). Рост давления CO_2 в присутствии H_2S способствует снижению защитного действия ингибитора. При $C_{\text{H}_2\text{S}} = 1000$ мг/л Z ниже, чем в присутствии 200 мг/л сероводорода, как и в растворах без CO_2 .

Поляризационные кривые в растворе с $\text{pH} = 2,0$ (рис. 1) характеризуются наклонными линейными участками b_k и b_a , равными соответственно 200 и 60 мВ. Большая величина b_k свидетельствует о протекании процесса восстановления H_3O^+ в диффузионно-кинетической области. Введение CO_2 ($P = 1$ атм) вызывает торможение катодного процесса при значительном увеличении b_k и практически не влияет на кинетику анодной ионизации стали. При этом скорость саморастворения стали снижается. При $\text{pH} = 4,0$ введение CO_2 облегчает обе электродные реакции, а при $\text{pH} = 6,0$ – только катодную. Анодные кривые при всех pH имеют вид, характерный для активно растворяющегося металла с наклоном линейных участков b_a , близким к 60 мВ, которые при $\text{pH} 4,0$ и $6,0$ короче, чем в более кислом растворе, и быстро переходят в участки переменного более высокого наклона и далее предельного тока (рис. 2). Катодные кривые характеризуются значениями b_k , близкими к 200 мВ, протяженность которых снижается с ростом pH , переходя в область предельного диффузионного тока ($i_{k, \text{пред}}$), особенно четко наблюдаемую при $\text{pH} = 6,0$. Это обусловлено низкой концентрацией H_3O^+ – ионов, определяющей возникновение $i_{k, \text{пред}}$ с ростом катодной поляризации. Поэтому чисто кинетический контроль процесса восстановления H_3O^+ – ионов с $b_k \approx 100$ мВ соответствует лишь узкой области катодных потенциалов (сдвиг от $E_{\text{кор}}$ примерно на 60 мВ в отрицательную сторону).

Введение ингибитора в растворы с $\text{pH} = 2,0$ в отсутствие CO_2 вызывает облагораживание потенциала, увеличивающееся с ростом его концентрации, при одновременном замедлении анодного процесса. На катодных кривых при этом наблюдается переход к предельному току, величина которого возрастает с ростом $C_{\text{инг}}$.

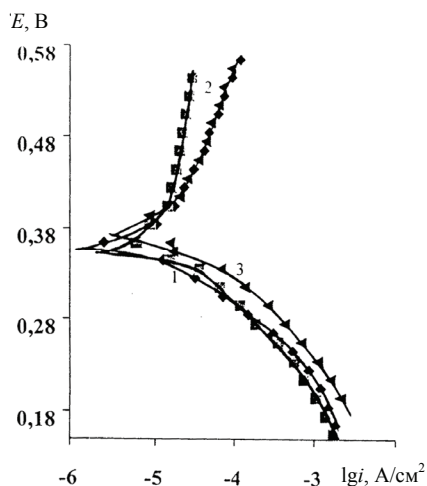


Рис. 1 Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах с $\text{pH} = 2,0$, содержащих 5,8 г/л NaCl и CO_2 :
1 – фон; 2 – фон + 1 атм CO_2 ;
3 – фон + 0,5 атм CO_2

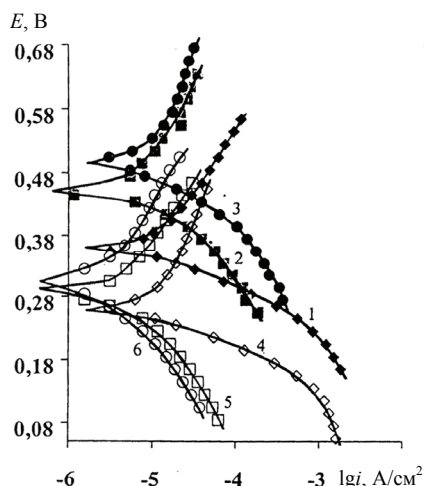


Рис. 2 Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в неингибированных растворах (1 – 3), содержащих 5,8 г/л NaCl и в присутствии 200 мг/л ингибитора АМДОР ИК-7 при pH :
1, 4 – 2,0; 2, 5 – 4,0; 3, 6 – 6,0

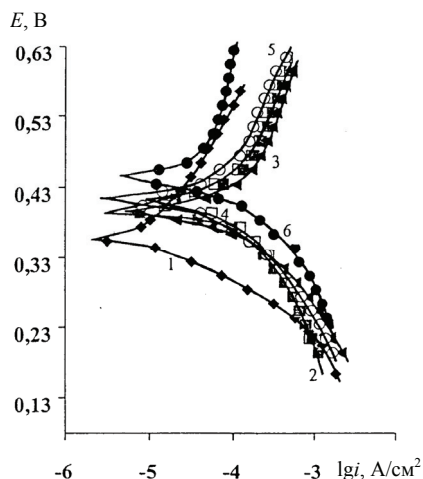


Рис. 3 Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах с $\text{pH} = 2,0$, содержащих 5,8 г/л NaCl в присутствии H_2S (мг/л):
1 – фон; 2 – 50; 3 – 100; 4 – 200;
5 – 400; 6 – 1000

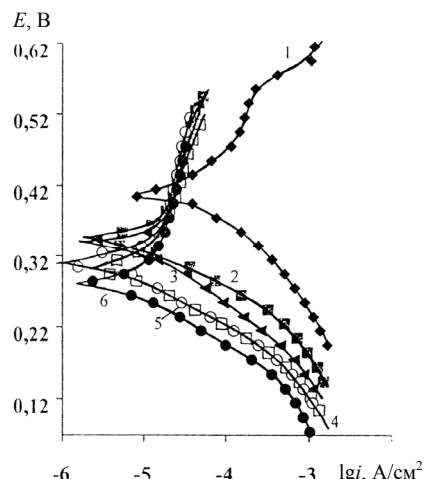


Рис. 4 Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах с $\text{pH} = 2,0$, содержащих 5,8 г/л NaCl и 400 мг/л H_2S в присутствии ингибитора АМДОР ИК-7 (мг/л):
1 – фон; 2 – 5; 3 – 25; 4 – 50; 5 – 100; 6 – 200

Наличие H_2S в фоновых растворах с $\text{pH} = 2,0$ смещает $E_{\text{кор}}$ в отрицательную сторону тем больше, чем выше $C_{\text{H}_2\text{S}}$ (рис. 3), при этом происходит облегчение как катодного, так и анодного процессов. Однако при $C_{\text{H}_2\text{S}} = 1000$ мг/л катодная реакция замедляется по сравнению с фоновым раствором. При pH , равном 4,0 и 6,0, изменение потенциала менее существенно, но в целом, картина аналогична наблюдаемой в более кислой среде.

Введение ингибитора в растворы с сероводородом вызывает облагораживание $E_{\text{кор}}$ с облегчением катодного процесса в кинетической области и замедлением

в диффузионно-кинетической и в области предельного тока (рис. 4). Анодный процесс затормаживается тем сильнее, чем выше $C_{инг}$.

Зависимость логарифма плотности анодного тока при фиксированном потенциале в области тафелевских участков от логарифма концентрации ингибитора позволяет определить порядок анодной реакции по ингибитору, который во всех исследуемых растворах оказался близким к -1 .

Сопоставление скоростей коррозии стали, определенных гравиметрически, с величинами, полученными методом линейного поляризационного сопротивления после суточной выдержки образцов, а также рассчитанными из поляризационных кривых, свидетельствует об удовлетворительной сходимости (табл. 5) и протекании процесса коррозии по электрохимическому механизму.

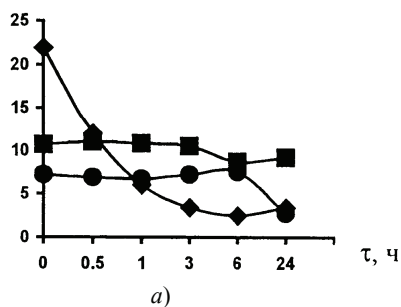
Метод линейного поляризационного сопротивления позволяет определить скорость коррозии в любой промежуток времени от начала экспозиции образцов. Эти данные показывают, что при всех исследованных рН как в отсутствие, так и в присутствии H_2S и CO_2 , раздельно и совместно, мгновенная скорость растворения стали уменьшается во времени (рис. 5).

Таблица 5

Сравнение скоростей коррозии, определенных гравиметрически ($K_{гр}$) и с помощью метода линейного поляризационного сопротивления ($i_{сопр}$)

| Исследуемая среда | $K_0 \cdot 10^6$, г/(см ² ·ч) | | Концентрация ингибитора ИК-7, мг/л | | | | | |
|----------------------|--|----------|------------------------------------|----------|------------|----------|------------|----------|
| | | | 50 | | 100 | | 200 | |
| | $i_{сопр}$ | $K_{гр}$ | $i_{сопр}$ | $K_{гр}$ | $i_{сопр}$ | $K_{гр}$ | $i_{сопр}$ | $K_{гр}$ |
| рН = 2,0 | | | | | | | | |
| Фон | 30,8 | 31 | 2,1 | 2,5 | 1,2 | 0,9 | 1,5 | 1,9 |
| Фон +1 атм CO_2 | 36,4 | 37,9 | 12,8 | 14,0 | 14,8 | 16,2 | 12,1 | 12,5 |
| Фон +400 мг/л H_2S | 202 | 201 | 25,4 | 28,1 | 20,6 | 22,1 | 14,6 | 16,1 |
| рН = 6,0 | | | | | | | | |
| Фон | 7,8 | 8,2 | 5,3 | 5,7 | 3,9 | 4,1 | 2,7 | 3,2 |
| Фон +1 атм CO_2 | 28,6 | 30,4 | 4,1 | 4,6 | 7,9 | 8,8 | 4,0 | 4,3 |
| Фон +400 мг/л H_2S | 62,5 | 64,5 | 8,5 | 9,7 | 7,3 | 8,4 | 6,5 | 7,1 |

П, мкм/год



П, мкм/год

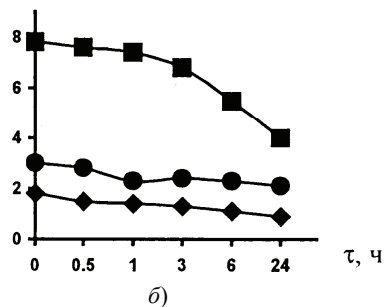


Рис. 5 Зависимость мгновенной линейной скорости коррозии от времени в средах, содержащих 5,8 г/л NaCl, с добавками CO_2 и H_2S , определенная посредством коррозиметра «Картекс – 00025» при рН, равном 2,0 (а) и 6,0 (б):

◆ – фоновый раствор; ■ – фон + 400 мг/л H_2S ; ● – фон + 2 атм CO_2

Выводы

1. Водорастворимый ингибитор АМДОР ИК-7 подавляет коррозию углеродистой стали в средах с $\text{pH} = 2,0$ с величиной $Z = 94\%$ при концентрации ингибитора 200 мг/л. С увеличением pH до 4,0 и 6,0 защитное действие падает до 60 %, введение CO_2 увеличивает его до 80 %, а H_2S – 90...95 %. При совместном присутствии H_2S и CO_2 в средах с $\text{pH} = 2,0$ защитный эффект достигает 91...98 %.

2. АМДОР ИК-7 является ингибитором анодного действия в слабокислых растворах ($\text{pH} = 2,0 \dots 6,0$) как в отсутствие так и в присутствии H_2S и CO_2 .

Список литературы

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии металлов / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия. 1977. – 352 с.
2. Кузнецов Ю.И. Защита металлов / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов. – 2000. Т. 36. № 5. – С. 520.
3. Улиг Г.Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реви. – Л.: Химия. 1989. – 456 с.
4. Синюткина С.Е. Журнал прикладной химии / С.Е. Синюткина, Л.Е. Цыганкова, В.И. Вигдорович и др. – 1997. Т.70. №3. – С. 430 – 436.

Inhibition of Steel Corrosion in Slightly Acidic Hydrogen Sulphide and Carbonic Acid Media

Ya.R. Nashchyokina, L.E. Tsygankova

Department of Non-Organic and Physical Chemistry, TSU after G.R. Derzhavin

Key words and phrases: acidic media; inhibition of corrosion; steel corrosion.

Abstract: The influence of inhibitor AMDOR IC-7 on St3 steel in slightly acidic media containing NaCl (5,8 g/l) in the presence of hydrogen sulphide and carbon dioxide has been studied. The protective action of AMDOR IC-7 increases with the reduction in pH and introduction of H_2S and CO_2 . The investigated inhibitor slows down the anodic reaction of steel ionization.

Inhibition der Stahlkorrosion in schwachsauerlichen Schwefelwasserstoff und Kohlensäuremedien

Zusammenfassung: Es ist die Inhibitionswirkung der Komposition, der Einfluß von AMDOR IK-7 in bezug auf den Stahl St3 in den Schwachsauermedien, die 5,8 g/l NaCl im Beisein vom Schwefelwasserstoff und vom Kohlensäuregas enthalten, erlernt. Es ist gezeigt, daß die Schutzwirkung von AMDOR IK-7 mit der Verminderung von pH und mit der Einführung von H_2S und CO_2 wächst. Die untersuchende Inhibition verzögert wesentlich die Anodenreaktion der Stahlionisierung.

Inhibition de la corrosion de l'acier dans les milieux légèrement acides de carbonique et de sulfure d'hydrogène

Résumé: Est étudiée l'action d'inhibition de la composition, l'influence de AMDOR IC-7 par rapport à l'acier NaCl (5,8 g/l) dans les milieux légèrement acides contenant 5,8 g/l de NaCl en présence du gaz carbonique et du sulfure d'hydrogène. Est montré que l'action protectrice de AMDOR IC-7 augmente avec la diminution de pH et avec l'introduction de H₂S et de CO₂. L'inhibiteur étudié ralentit la réaction anodique de l'ionisation de l'acier.
