

УДК 620.193

ИССЛЕДОВАНИЕ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ СТАЛИ ОТ КОРРОЗИИ В УГЛЕКИСЛОТНОЙ СРЕДЕ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

© Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина, Д.О. Чугунов

Ключевые слова: электрохимическая импедансная спектроскопия; сопротивление переноса заряда; степень заполнения; ингибитор; защитный эффект; коррозия.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии исследовано влияние композиций серии «ИНКОРГАЗ» на процесс коррозии стали в среде НАСЕ, насыщенного углекислым газом.

ВВЕДЕНИЕ

Углекислотной коррозии подвержено оборудование нефтяных, газоконденсатных и газовых скважин, причем механизм этого процесса существенно зависит от давления в системе, температуры и кислотности среды [1]. Согласно литературным данным, особенностями коррозии стали в присутствии углекислого газа являются увеличение выделения водорода на катоде и образование карбонатных и карбонатно-оксидных пленок на поверхности металла [2].

Представляет интерес изучение процесса коррозии и защиты стали в присутствии углекислого газа с помощью электрохимической импедансной спектроскопии. Данный метод находит широкое применение для исследования коррозионных процессов, поскольку позволяет получить информацию о кинетике и механизмах разрушения металла, а также сведения об адсорбции ингибиторов, не изменяя состояния поверхности раздела фаз металл/раствор. Электрохимическая импедансная спектроскопия основана на изучении отклика электрохимической системы на синусоидальное возмущение малой амплитуды (несколько мВ) в широком диапазоне частот (от $\sim 10^7$ до $\sim 10^{-4}$ Гц) [3]. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электродах [4–5].

В данной работе методом спектроскопии электрохимического импеданса изучено влияние ингибиторов серии «ИНКОРГАЗ» на парциальные электродные реакции, протекающие на поверхности стального электрода в среде НАСЕ, насыщенного углекислым газом, рассчитаны степени заполнения поверхности молекулами ингибитора, а также проведена оценка защитной эффективности указанных замедлителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на стали Ст3 с составом, мас. %: Fe – 98,36; С – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2, в имитате

пластовой воды НАСЕ, рекомендуемой американским обществом коррозионистов-технологов, содержащей 5 г/л NaCl и 0,25 г/л CH_3COOH . Среда насыщалась углекислым газом. Давление CO_2 составляло 1 изб. атм. (манометрический контроль).

Спектры импеданса изучали в диапазоне частот ($\omega/2\pi$) 10 кГц – 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы Solartron (Великобритания), состоящий из анализатора импеданса SI 1255 и потенциостата SI 1287. Рабочий (Ст3, $S = 0,5 \text{ см}^2$) и вспомогательный платиновый электроды располагали в трехэлектродной ячейке. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Образцы полировали и обезжировали ацетоном. Измерения частотных спектров импеданса проводили через 15 мин. и далее через определенные промежутки времени после погружения электрода в рабочий раствор в течение суток.

Обработку результатов измерения импеданса проводили по программе ZView, позволяющей выполнять расчеты по любым эквивалентным схемам с числом элементов до 20. Расчеты повторялись многократно с различными начальными значениями элементов схемы. Критерием оценки схем является среднее квадратичное отклонение s ; эквивалентная схема удовлетворительна при $s \leq 5 \%$.

В качестве ингибиторов исследованы ИНКОРГАЗ 21Т-А (смесь третичных аминов и имидазолинов на основе ПЭПА и нафтеновых кислот в смеси органических растворителей) и ИНКОРГАЗ 21Т-Б (смесь имидазолинов на основе ПЭПА и жирных кислот C_{10} – C_{18} и четвертичных аммониевых соединений) (поставка разработчика ЗАО «АМДОР»).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Графики Найквиста в среде, насыщенного CO_2 (1 атм.), имеют вид неправильной полуокружности как в фоновом растворе, так и в присутствии ингибиторов (рис. 1), причем с ростом времени экспозиции электрода диаметр полуокружностей увеличивается.

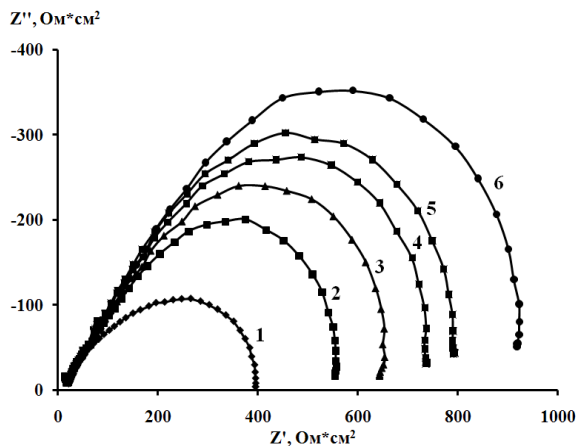


Рис. 1. Диаграмма Найквиста при $E_{кор}$ в среде NACE, насыщенной CO_2 (1 атм.), в присутствии 50 мг/л ИНКОРГАЗ-21Т-А. Время выдержки электрода в растворе, ч: 1 – 0,25; 2 – 2; 3 – 4; 4 – 6; 5 – 8; 6 – 24. (Точки соответствуют экспериментальным данным, сплошная линия – данным, рассчитанным на основе эквивалентной схемы рис. 2)

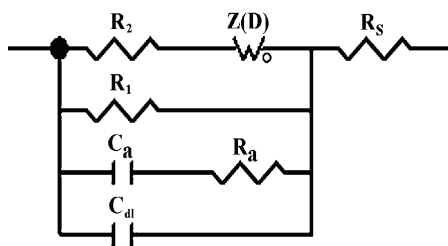


Рис. 2. Эквивалентная схема, моделирующая поведение углеродистой стали при потенциале коррозии в исследуемых растворах, насыщенных сероводородом и/или углекислым газом

Для обработки экспериментальных данных электрохимического импеданса была использована эквивалентная схема (ЭС) (рис. 2), являющаяся модификацией модели, применявшейся в нейтральных хлоридных растворах [6], и использованная в [7]. В ней R_s – сопротивление раствора электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда в анодном процессе, C_a , R_a – емкость и сопротивление адсорбции промежуточных соединений анодной реакции. Катодному процессу восстановления O_2 , протекающему в диффузионно-активационном режиме, отвечает последовательное соединение сопротивления переноса заряда R_2 и диффузионного импеданса Z_D .

Модификация эквивалентной схемы по сравнению с предложенной в [6] заключается, во-первых, во введении параллельно с сопротивлением R_1 цепочки $C_a - R_a$, которая описывает адсорбцию промежуточного соединения анодного процесса. Во-вторых, вместо конечного импеданса диффузии использован обобщенный конечный импеданс диффузии $Z_D = R_D th(j\omega\tau)^p / (j\omega\tau)^p$, где $0 < p < 1$, $R_D = RT\delta / (n^2 F^2 c_s D)$ – сопротивление массопереноса, $\tau = \delta^2 / D$ – характеристическое время диффузии, δ – толщина диффузионного слоя, D – коэффициент диффузии, c_s – поверхностная концентра-

ция электроактивных частиц. Величина $p \neq 0,5$ может быть обусловлена, например, таким эффектом, как несохранение количества диффундирующих частиц в диффузионном слое, задержка некоторых частиц на относительно длительное время в определенных точках диффузионного слоя [8], что определяется наличием на поверхности металла слоев нерастворимых продуктов коррозии.

Предложенная эквивалентная схема удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса в рабочем растворе как в отсутствие, так и в присутствии исследуемых ингибиторов, сероводорода и углекислого газа. Это следует из удовлетворительного совпадения экспериментальных величин с рассчитанными на основе данной схемы (рис. 1). Численные значения элементов эквивалентной схемы приведены в табл. 1.

Ингибиторы вызывают снижение емкости двойного электрического слоя C_{dl} на электродах, что обусловлено их адсорбцией на поверхности металла. Снижение емкости двойного слоя увеличивается с ростом концентрации ингибиторов. Полученные данные позволяют рассчитать степень заполнения поверхности стали ингибитором Θ по формуле:

$$\Theta = (C_0 - C) / (C_0 - C_1),$$

где C_0 , C и C_1 – емкости двойного электрического слоя в растворе без добавок ингибитора, с добавкой ингибитора и при максимальном заполнении электрода частицами ингибитора соответственно.

На рис. 3 приведена зависимость $C_{dl} = f(1/C_{инг})$ для обоих исследуемых ингибиторов, экстраполяция которой до пересечения с осью ординат позволяет определить величину C_1 . Рассчитанные значения степени заполнения поверхности стального электрода ингибиторами приведены в табл. 2.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что степень заполнения поверхности стали ингибиторами возрастает с увеличением их концентрации в растворе, причем, в основном, она слабо зависит от времени выдержки электрода в растворе.

Ранее на основе анализа поляризационных кривых в исследуемых средах было показано, что ингибиторы ИНКОРГАЗ 21Т-А и ИНКОРГАЗ 21Т-Б замедляют преимущественно анодный процесс [9]. Данные импедансных измерений также свидетельствуют, что введение ингибиторов вызывает увеличение сопротивления переноса заряда в анодной реакции R_1 (рис. 4), которое растет также и во времени, показывая постепенное нарастание защитного эффекта. Это позволяет рассчитать защитный эффект ингибиторов Z по уравнению:

$$Z, \% = 100 (R_{1,инг} - R_{1,фон}) / R_{1,инг},$$

где $R_{1,фон}$ и $R_{1,инг}$ – сопротивление переноса заряда в анодной реакции в фоновом и ингибированном растворе соответственно.

В табл. 3 приведены соответствующие результаты. Полученные данные свидетельствуют об увеличении защитного действия обоих ингибиторов с ростом их концентрации и времени экспозиции электрода в растворе. Значения защитного эффекта, рассчитанные на основе импедансных измерений, были сопоставлены с

Таблица 1

Численные значения параметров эквивалентной схемы в среде NACE при $E_{кор}$, насыщенной CO_2 (1 атм.), в присутствии 50 мг/л ИНКОРГАЗ-21Т-А

Параметр	NACE + CO_2 (1 атм.) + 200 мг/л ИНКОРГАЗ-21Т-А					
	0,25 ч	2 ч	4 ч	6 ч	8 ч	24 ч
R_2 , Ом	46	37	36	15	23	19,8
R_D , Ом	1936	552	690	1753	831	1022
τ , с	1,5	0,21	0,2	0,51	0,28	0,38
ρ	0,53	0,46	0,47	0,52	0,46	0,5
R_1 , Ом	460	7693	5360	1215	7215	7093
$C_{дв}$, мФ	10	5	4	13	6	2
$R_{дв}$, Ом	52	68	101	425	207	360
$C_{дл}$, мФ	16	12	12	11	11	6
R_s , Ом	20	19	19	18,7	18,7	19

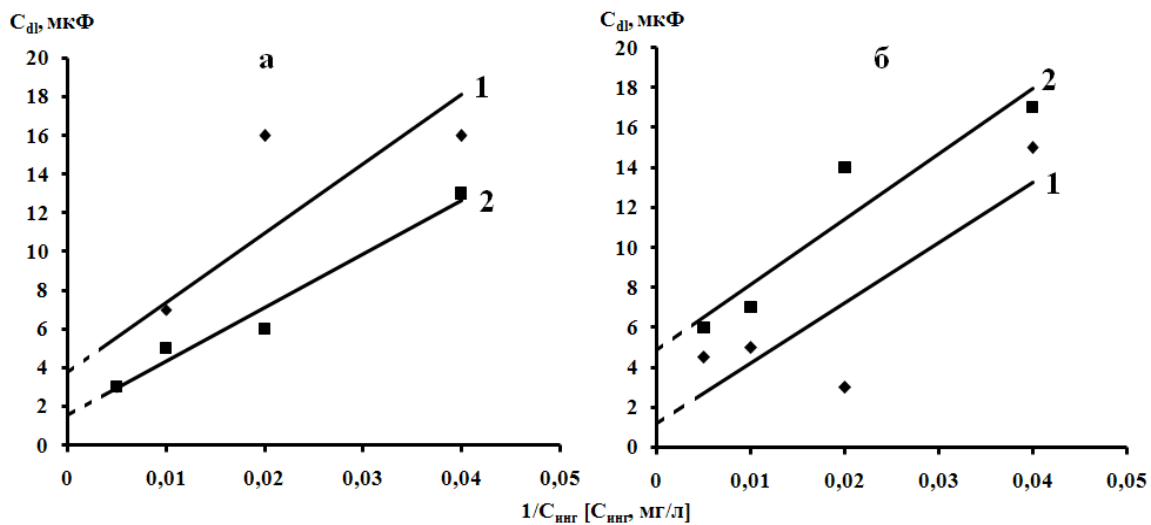


Рис. 3. Зависимость $C_{дл}$, мФ от $1/C_{инг}$ в среде NACE, насыщенной CO_2 (1 атм.) в присутствии ингибиторов ИНКОРГАЗ-21Т-А (а) и ИНКОРГАЗ-21Т-Б (б). Время выдержки электрода в растворе: 1 – 15 мин., 2 – 24 ч

Таблица 2

Величины степеней заполнения поверхности стали Θ ингибиторами в среде NACE, насыщенной CO_2 (1 атм.)

Ингибитор	ИНКОРГАЗ-21Т-А				ИНКОРГАЗ-21Т-Б			
	Концентрация ингибитора, мг/л	25	50	100	200	25	50	100
Степень заполнения Θ ($t = 15$ мин.)	0,64	0,64	0,91	1	0,63	0,95	0,9	0,91
Степень заполнения Θ ($t = 24$ ч)	0,7	0,88	0,91	0,96	0,65	0,73	0,94	0,97

Таблица 3

Значения защитного эффекта в присутствии ингибиторов ИНКОРГАЗ-21Т-А и ИНКОРГАЗ-21Т-Б в среде NACE, насыщенной CO_2 (1 атм.)

Параметр	Концентрация ИНКОРГАЗ-21Т-А, мг/л				Концентрация ИНКОРГАЗ-21Т-Б, мг/л			
	25	50	100	200	25	50	100	200
$Z_{имп}$ ($t = 15$ мин.)	55	57	69	73	12	61	73	62
$Z_{имп}$ ($t = 24$ ч)	13	94	80	93	13	14	80	83
$Z_{главим}$ ($t = 24$ ч)	16	35	46	43	44	44	42	45
$Z_{картек}$ ($t = 15$ мин.)	14	30	40	42	17	31	21	38
$Z_{картек}$ ($t = 24$ ч)	39	35	44	52	55	49	52	52

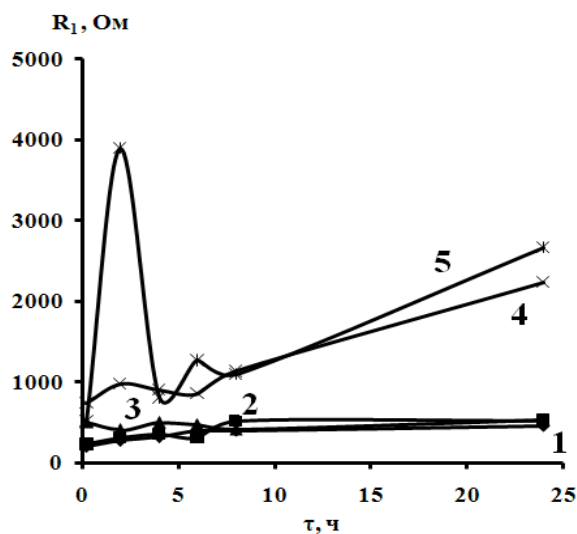


Рис. 4. Зависимость R_1 от времени выдержки электрода в среде NACE, насыщенной CO_2 (1 атм.), в присутствии ингибитора ИНКОРГАЗ-21Т-Б, мг/л: 1 – без ингибитора, 2 – 25, 3 – 50, 4 – 100, 5 – 200

аналогичными величинами, полученными на основе данных гравиметрических испытаний и определения мгновенной скорости коррозии (табл. 3). Как следует из табл. 3, по результатам импедансных измерений величины защитного эффекта выше, чем в других опытах. Возможно, это связано с тем, что при расчете учитывается только анодный процесс. Однако во всех опытах прослеживается зависимость значения Z от концентрации и времени выдержки электрода в растворе.

ВЫВОДЫ

1. На основании электрохимических импедансных измерений в среде NACE, насыщенной углекислым газом (1 изб. атм.), рассчитаны степени заполнения поверхности стали Ст3 композициями ИНКОРГАЗ-21Т-А и ИНКОРГАЗ-21Т-Б. Показано, что с ростом концентрации ингибиторов значения Θ увеличиваются.

2. Подтверждено преимущественное влияние указанных композиций на торможение анодного процесса, установленное ранее при поляризационных исследованиях. Определены значения защитного эффекта по

данным импедансных измерений, которые качественно согласуются с результатами гравиметрических испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моисеева Л.С. Углекислотная коррозия нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 1. С. 82-90.
2. Моисеева Л.С., Кузнецов Ю.И. Ингибирование углекислотной коррозии нефтегазопромыслового оборудования // Защита металлов. 1996. Т. 32. № 6. С. 565-572.
3. Кичигин В.И., Шерстобитова И.Н., Шейн А.Б. Импеданс электрохимических и коррозионных систем. Пермь, 2009. 196 с.
4. Сафонов В.А. Импедансная спектроскопия для изучения и мониторинга коррозионных явлений // Электрохимия. Т. 29. № 1. С. 152-160.
5. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. М.: Наука, 1991. 336 с.
6. Bonnel A., Dabosi F., Deslouis C., Duprat M., Keddam M., Tribollet B. Corrosion study of a carbon steel in neutral chloride solutions by impedance techniques // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. № 4. P. 753-761.
7. Цыганкова Л.Е., Иванищников С.С., Кичигин В.И. Изучение ингибирования коррозии углеродистой стали в имитате пластовой воды методом импедансной спектроскопии // Конденсированные среды и межфазные границы. 2006. Т. 8. № 2. С. 105-110.
8. Bisquet J., Compte A. Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 499. P. 112-120.
9. Цыганкова Л.Е., Есина М.Н., Стрельникова К.О., Лебедев П.В. Ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии полифункционального действия // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 13-19.

БЛАГОДАРНОСТИ: Научно-исследовательская работа проведена в рамках реализации федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. Государственный контракт № 14.740.11.1186 от 14 июня 2011 г.

Поступила в редакцию 31 марта 2012 г.

Tsygankova L.E., Esina M.N., Chugunov D.O. STUDY OF INHIBITION STEEL CORROSION PROTECTION IN CARBON DIOXIDE ENVIRONMENT BY ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY METHOD

The composition influences of series "INKORGAZ" in the process of corrosion of steel in the NACE environment, saturated with carbon dioxide is investigated by means of electrochemical impedance spectroscopy method.

Key words: electrochemical impedance spectroscopy; charge-transfer resistance; filling degree; inhibitor, protective effect; corrosion.