

УДК 620.193

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ СТАЛИ В СЛАБОКИСЛЫХ СЕРОВОДОРОДНЫХ И УГЛЕКИСЛОТНЫХ СРЕДАХ

© Я.Р. Нащёкина, Л.Е. Цыганкова

Nashchekina Y.R., Tsygankova L.E. Steel corrosion inhibition in slightly acidic hydrogen sulphide and carbonic acid media. The inhibition action of PCU-6 was studied with respect to St3 steel in slightly acidic media containing NaCl (5,8 g/l) in the presence of hydrogen sulphide and carbon dioxide. The protective action of PCU-6 increases with decreasing pH and in the presence of H₂S and CO₂. The investigated inhibitor slows down the anode reaction of steel ionisation.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит проблема защиты стального оборудования и трубопроводов от коррозии при добыче, транспортировке и переработке нефти. Повышенная агрессивность сред часто обусловлена присутствием в них сероводорода, углекислого газа, органической фазы. В подобных средах эффективная защита от коррозии достигается при использовании ингибиторов, 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 Na₂S + 2HCl = 2NaCl + H₂S образовывалось заданное количество сероводорода (50–1000 мг/л H₂S). Избыточное давление CO₂ (0,5–2 атм.) создавалось в пластмассовых сосудах, снабженных ниппельными клапанами (методика Ю.И. Кузнецова [1]). 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 ним. В качестве ингибитора коррозии использовалась композиция ПКУ-6, представляющая собой продукт конденсации уротропина с алкилхлоридом C₁₂-C₁₅. 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 трех-

электродной 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 н.в.ш.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость коррозии в фоновых растворах увеличивается при повышении pH среды. В слабокислых средах без добавок сероводорода и углекислого газа ингибитор ПКУ-6 проявляет невысокий защитный эффект, который увеличивается при повышении кислотности среды и концентрации ингибитора, достигая 88 % при pH = 2,0 и C_{инг.} = 200 мг/л (табл. 1).

Введение CO₂ в растворы снижает скорость коррозии стали при pH = 2,0, в согласии с литературными данными [2, 3], практически не изменяет при pH = 4,0 и повышает при pH, равном 6,0 (табл. 2). В растворах с pH = 2,0 защитный эффект ПКУ-6 ниже, чем в растворах с pH, равными 4,0 и 6,0, что обусловлено собственным ингибирующим действием CO₂ в первых. При уве-

Таблица 1

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали
в слабокислых средах с различными pH,
содержащих 5,8 г/л NaCl

pH	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
pH = 2,0						
2,0	0,306	–	30	–	59	88
4,0	0,189	14	48	–	43	76
6,0	0,081	22	33	45	–	52

Таблица 2

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали в слабокислых средах с различными pH, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии CO₂

Давление CO ₂	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
pH = 2,0						
0,5 атм.	0,252	37	–	39	38	55
1 атм.	0,261	24	41	45	–	48
2 атм.	0,243	14	–	19	22	33
pH = 4,0						
0,5 атм.	0,180	10	20	25	40	45
1 атм.	0,162	50	–	–	50	51
2 атм.	0,161	44	–	61	65	68
pH = 6,0						
0,5 атм.	0,172	38	50	51	–	52
1 атм.	0,181	35	–	35	40	75
2 атм.	0,178	13	25	48	45	–

Таблица 3

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали в слабокислых средах с различными pH, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии сероводорода

C _{H₂S} , мг/л	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
pH = 2,0						
50	0,58	58	62	66	69	72
100	0,72	68	76	74	76	81
200	0,92	59	62	66	63	68
400	1,4	80	81	84	78	87
1000	0,67	52	74	79	75	89
pH = 4,0						
50	0,47	40	69	65	57	79
100	0,64	42	44	70	63	78
200	0,75	52	68	71	72	81
400	1,2	56	54	77	86	90
1000	0,51	40	57	47	45	75
pH = 6,0						
50	0,35	14	25	47	51	76
100	0,43	52	56	54	58	77
200	0,51	59	61	64	66	68
400	0,59	55	57	68	66	89
1000	0,26	14	17	49	58	62

личении давления CO₂ в растворах с pH = 2,0 защитное действие ингибитора уменьшается, при pH = 4,0 наблюдается обратная зависимость, при pH = 6,0 наиболее высокие значения защитных эффектов достигаются при P_{CO₂} = 1 атм.

Введение сероводорода в фоновые растворы увеличивает скорость коррозии в них и защитное действие ингибитора (табл. 3). Однако увеличение концентрации сероводорода сопровождается ростом скорости коррозии в растворах без ингибитора (K₀) при всех pH лишь до C_{H₂S} = 400 мг/л. Защитный эффект в растворах с pH = 2,0 увеличивается с ростом как концентрации сероводорода, так и концентрации ингибитора до 200 мг/л. При pH, равных 4,0 и 6,0, повышение защитного эффекта наблюдается до C_{H₂S} = 400 мг/л и C_{инг.} = 200 мг/л.

Таблица 4

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали в слабокислых средах с pH = 2,0, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии сероводорода и углекислого газа

C _{H₂S} , мг/л	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
P _{CO₂} = 0,5 атм.						
200	0,75	85	89	–	91	93
1000	0,56	70	77	72	71	78
P _{CO₂} = 1 атм.						
200	0,86	91	92	93	95	96
1000	0,63	75	77	83	84	85
P _{CO₂} = 2 атм.						
200	0,52	60	80	86	89	94
1000	0,41	55	61	68	72	76

Таблица 5

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали в слабокислых средах с pH = 4,0, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии сероводорода и углекислого газа

C _{H₂S} , мг/л	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
P _{CO₂} = 0,5 атм.						
200	0,56	85	90	95	–	97
1000	0,35	41	66	80	81	85
P _{CO₂} = 1 атм.						
200	0,54	76	78	–	91	99
1000	0,31	76	85	–	84	89
P _{CO₂} = 2 атм.						
200	0,51	91	94	95	96	97
1000	0,33	27	46	48	52	54

Таблица 6

Защитное действие ПКУ-6 по отношению к стали в слабокислых средах с pH = 6,0, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии сероводорода и углекислого газа

C _{H₂S} , мг/л	K ₀ , г/(м ² ·ч)	Z, % при C _{инг.} , мг/л				
		5	25	50	100	200
P _{CO₂} = 0,5 атм.						
200	0,33	64	89	94	–	94
1000		44	53	–	54	58
P _{CO₂} = 1 атм.						
200	0,42	61	68	74	81	84
1000	0,27	53	57	85	53	64
P _{CO₂} = 2 атм.						
200	0,45	65	87	89	92	93
1000	0,29	51	56	–	72	79

При одновременном присутствии сероводорода и углекислого газа скорость коррозии увеличивается по сравнению со средами, не содержащими их, но уменьшается относительно чисто сероводородных растворов.

Как видно из таблиц 4–6, Z ингибитора слабо зависит от давления CO_2 и наибольшего значения достигает при концентрации 200 мг/л в растворах, содержащих 200 мг/л H_2S . Увеличение концентрации последнего до 1000 мг/л приводит к снижению защитного действия ингибитора при всех рН.

Катодные поляризационные кривые (КПК) в фоновых растворах без добавок CO_2 и H_2S (рис. 1) характеризуются двумя линейными участками, с наклонами b_k , близкими к 120 и 220 мВ. Большая величина b_k свидетельствует о протекании процесса восстановления H_3O^+ при высоких катодных потенциалах в диффузионно-кинетической области. Использование вращающегося дискового электрода подтверждает это (рис. 2).

На анодных поляризационных кривых (АПК) наблюдаются начальные короткие линейные участки с $b_a = 60$ мВ, переходящие далее в область более высокого переменного наклона.

Введение ингибитора (200 мг/л) в эти растворы (рис. 1) вызывает облагораживание потенциала, практически всегда увеличивающееся с ростом его концентрации, при замедлении анодного процесса, катодный процесс при этом облегчается в кинетической области при укорачивании начальных линейных участков КПК с дальнейшим переходом к предельному току.

Введение CO_2 ($p = 1$ атм.) в фоновые растворы с рН = 2,0 и 4,0 вызывает торможение катодного процесса и облегчение анодного, причем первое, очевидно, преобладает, потому что скорость ионизации стали уменьшается. В растворах с рН = 6,0 CO_2 ускоряет оба электродных процесса на стали (рис. 3), уменьшая рН до 3,9 [2] и увеличивая K .

Наличие ингибитора ПКУ-6 (200 мг/л) в растворах, насыщенных CO_2 , облегчает катодную реакцию и затрудняет анодную при всех рН. Скорость саморастворения стали уменьшается вследствие преобладания торможения ионизации стали над облегчением катодной реакции.

Введение различных концентраций сероводорода в фоновые растворы с рН = 2,0–6,0 вызывает ускорение как катодного, так и анодного процессов, что и определяет рост скорости коррозии. Однако при $C_{\text{H}_2\text{S}} = 1000$ мг/л в растворах с рН = 2,0 наблюдается замедление катодной реакции, а с рН, равных 4,0 и 6,0, – анодной. Видимо, с этим связано уменьшение скорости коррозии стали при увеличении $C_{\text{H}_2\text{S}}$ от 400 до 1000 мг/л.

Введение ингибитора ПКУ-6 в растворы с рН = 2,0, содержащие 200 мг/л H_2S , смещает стационарный потенциал в область более положительных потенциалов, что свидетельствует о преимущественном замедлении анодной реакции ионизации стали. Чем выше концентрация ингибитора, тем больше торможение ионизации стали. Катодный процесс замедляется также, однако зависимость от $C_{\text{инг}}$ отсутствует.

Наличие ингибитора в растворах, содержащих H_2S при рН = 4,0, облегчает катодную реакцию при $C_{\text{H}_2\text{S}} = 50, 100, 1000$ мг/л и затрудняет ее при содержании H_2S 200 и 400 мг/л. Анодная ионизация замедляется при всех $C_{\text{H}_2\text{S}}$ пропорционально увеличению концентрации ингибитора.

Введение ингибитора в растворы с рН = 6,0, содержащие H_2S , вызывает затруднение катодного процесса,

который, однако, облегчается при $C_{\text{H}_2\text{S}} = 1000$ мг/л, что соответствует уменьшению защитного эффекта (Z), наблюдаемому в коррозионных опытах. Анодный процесс затрудняется при всех $C_{\text{H}_2\text{S}}$.

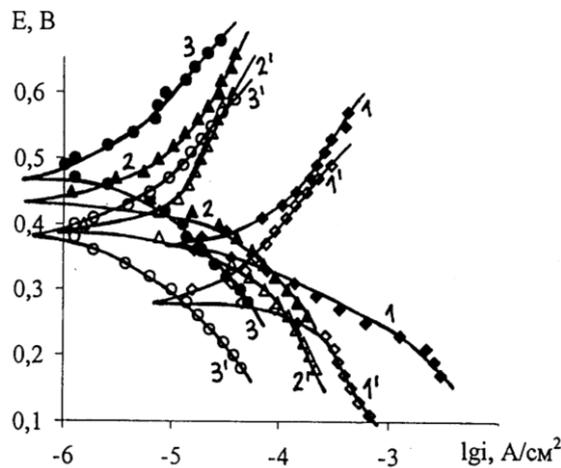


Рис. 1. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах, содержащих 5,8 г/л NaCl, без ингибитора (1, 2, 3) и с 200 мг/л ПКУ (1', 2', 3'). рН: 1, 1' – 2,0; 2, 2' – 4,0; 3, 3' – 6,0

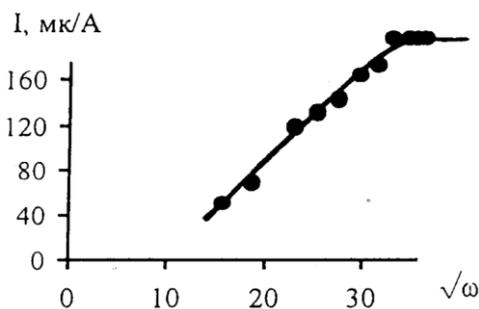


Рис. 2. Зависимость силы тока от скорости вращения дискового электрода (Ст3) в 0,01 н растворе HCl, содержащем 5,8 г/л NaCl при $E_k = -0,5$ В

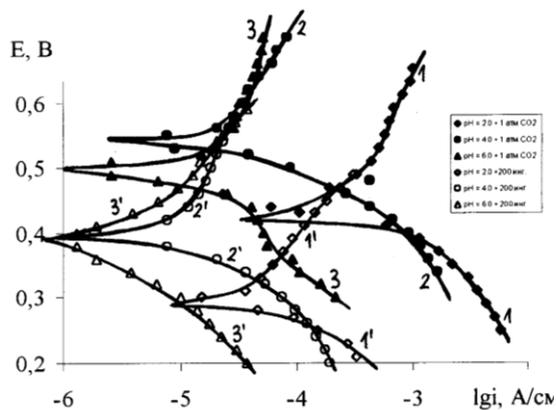


Рис. 3. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах, содержащих 5,8 г/л NaCl, в присутствии CO_2 (1 атм.) (1, 2, 3), и ингибитора ПКУ-6 (200 мг/л) (1', 2', 3') в CO_2 -содержащем растворе. рН: 1, 1' – 2,0; 2, 2' – 4,0; 3, 3' – 6,0

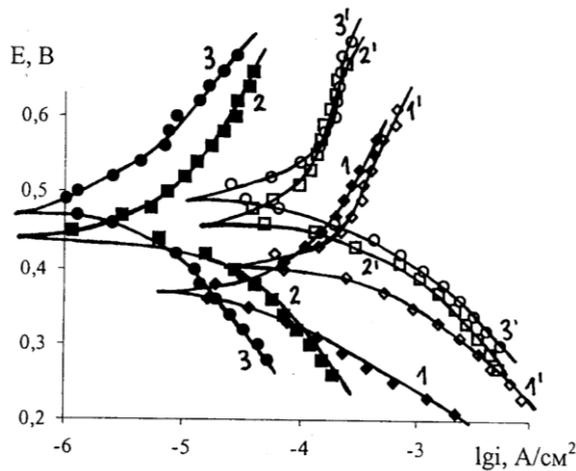


Рис. 4. Потенциостатические поляризационные кривые на стали Ст3 в растворах, содержащих 5,8 г/л NaCl, без добавок газов (1, 2, 3) и с 200 мг/л H₂S и 1 атм. CO₂ (1', 2', 3'). pH: 1, 1 – 2,0, 2, 2' – 4,0, 3, 3' – 6,0

При одновременном введении углекислого газа ($P = 0,5, 1$ атм.) и сероводорода (рис. 4) в фоновые растворы с pH = 2,0 наблюдается облегчение как катодного, так и анодного процессов при $C_{H_2S} = 200$ мг/л, при наличии 1000 мг/л сероводорода происходит затруднение катодного процесса и облегчение анодного. В исследуемых средах с pH (рис.4), равными 4,0 и 6,0, ускоряются оба электродных процесса, на катодных кривых наблюдаются короткие линейные участки в кинетической области с $b_k = 120$ мВ, быстро переходящие в участки предельного тока.

Введение ингибитора в фоновые среды с pH = 2,0, содержащие H₂S и CO₂, замедляет катодный процесс, однако в кинетической области при высоких $C_{инг.}$ наблюдается некоторое ускорение катодной реакции.

При pH = 4,0 в растворах, содержащих CO₂ и 200 мг/л H₂S, в присутствии ПКУ-6 на КПК наблюдаются более протяженные линейные участки с $b_k = 120$ мВ в кинетической области по сравнению с растворами без ингибитора, соответствующие, однако, более низким скоростям катодной реакции, что можно связать с участием в процессе частиц другой природы, восстановление которых протекает с большей энергией активации. При 1000 мг/л H₂S происходит облегчение катодного процесса в кинетической области и затруднение в диффузионно-кинетической, однако при $C_{инг.} = 200$ мг/л процесс затрудняется во всем исследованном интервале катодных потенциалов.

В растворах с pH = 6,0 в присутствии 200 мг/л H₂S и CO₂ (1 атм.) при введении ингибитора также наблюдается ускорение катодной реакции в кинетической области и торможение в диффузионно-кинетической, однако при увеличении C_{H_2S} до 1000 мг/л катодный процесс облегчается во всей исследованной области катодных потенциалов.

Анодная реакция растворения затрудняется при всех pH в ингибированных растворах, содержащих одновременно H₂S и CO₂. Торможение ионизации стали

усиливается с ростом концентрации ингибитора, в менее кислых средах – подобная зависимость отсутствует.

Порядки анодной реакции по ингибитору в исследуемых растворах близки к -1 (табл. 7).

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. 8) и протекании процесса коррозии по электрохимическому механизму. В течение суток, по данным, полученным методом линейного поляризационного сопротивления, скорость коррозии меняется незначительно (рис. 5).

Таблица 7

Порядок анодной реакции ионизации стали по ингибитору в растворах с различными pH

pH среды	$n_{инг.}$		
	2,0	4,0	6,0
фон	-1,0	-0,9	-0,8
фон + 0,5 атм. CO ₂	-0,6	-1,35	-1,2
фон + 1 атм. CO ₂	-1,0	-0,92	-0,6
фон + 50 мг/л H ₂ S	-0,9	-1,2	-1,0
фон + 100 мг/л H ₂ S	-1,1	-1,4	-0,92
фон + 200 мг/л H ₂ S	-0,8	-1,3	-0,5
фон + 400 мг/л H ₂ S	-1,2	-1,7	-1,6
фон + 1000 мг/л H ₂ S	-1,4	-1,0	-0,5
фон + 200 мг/л H ₂ S + 0,5 атм. CO ₂	-1,6	0,9	-1,4
фон + 200 мг/л H ₂ S + 1 атм. CO ₂	-1,2	0	-1,1
фон + 1000 мг/л H ₂ S + 0,5 атм. CO ₂	-1,4	0	-1,0
фон + 1000 мг/л H ₂ S + 1 атм. CO ₂	-0,9	-0,8	-0,6

Таблица 8

Сравнение скоростей коррозии, определенных гравиметрически $K_{гр.}$ (числитель), и с помощью метода линейного поляризационного сопротивления ($i_{сопр.}$), выраженных в массовых единицах

Исследованная среда	$K_{O_2}, г/м^2 \cdot ч$	$C_{инг.} = 200$ мг/л
pH = 2,0		
Фон	0,306 / 0,308	0,074 / 0,042
Фон + 1 атм. CO ₂	0,261 / 0,244	0,135 / 0,128
Фон + 200 мг/л H ₂ S	0,915 / 0,705	0,397 / 0,217
Фон + 200 мг/л H ₂ S + 1 атм. CO ₂	0,75 / 0,705	0,05 / 0,041
pH = 4,0		
Фон	0,189 / 0,156	0,091 / 0,084
Фон + 1 атм. CO ₂	0,162 / 0,145	0,080 / 0,070
Фон + 200 мг/л H ₂ S	0,751 / 0,587	0,215 / 0,179
Фон + 200 мг/л H ₂ S + 1 атм. CO ₂	0,54 / 0,42	0,01 / 0,01
pH = 6,0		
Фон	0,081 / 0,075	0,038 / 0,024
Фон + 1 атм. CO ₂	0,181 / 0,286	0,041 / 0,040
Фон + 200 мг/л H ₂ S	0,509 / 0,403	0,162 / 0,165
Фон + 200 мг/л H ₂ S + 1 атм. CO ₂	0,42 / 0,36	0,06 / 0,042

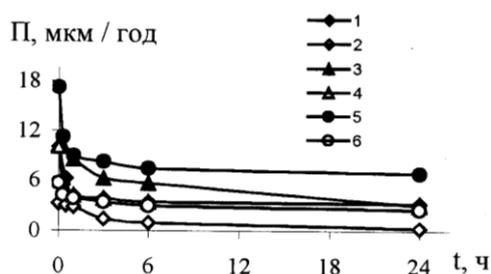


Рис. 5. Зависимость мгновенной линейной скорости коррозии от времени в 0,01 н HCl, содержащих 5,8 г/л NaCl и 200 мг/л ПКУ-6 с добавками H₂S и CO₂, определенная посредством коррозиметра «Картек-00025»: 1 – фон; 2 – фон + инг.; 3 – фон + 100 мг/л H₂S; 4 – фон + 100 мг/л H₂S + инг.; 5 – фон + 1 атм. CO₂; 6 – фон + 1 атм. CO₂ + инг.

ВЫВОДЫ

1. Водорастворимый ингибитор ПКУ-6 в концентрации 200 мг/л подавляет коррозию углеродистой стали в средах с pH = 2,0 с защитным действием Z, равным 88 %. При уменьшении кислотности среды до pH, равных 4,0 и 6,0, Z падает до ≈ 60 %.

2. Введение CO₂ уменьшает защитный эффект в средах с pH = 2,0 и 4,0 и практически не меняет в сре-

дах при pH = 6,0, однако скорость коррозии в ингибированных растворах, содержащих CO₂, ниже, чем в его отсутствие.

3. В присутствии сероводорода эффективность ингибитора в исследуемых средах при всех pH повышается. При совместном присутствии H₂S и CO₂ защитный эффект в исследуемых растворах достигает 93–98 % при C_{H₂S} = 200 мг/л и P_{CO₂} = 0,5 атм.

4. В слабокислых средах без добавок газов, а также при одновременном присутствии CO₂ и H₂S ПКУ-6 замедляет обе электродные реакции. В присутствии CO₂ ингибитор облегчает катодный процесс и затрудняет анодную ионизацию стали. Такая же картина наблюдается при введении сероводорода в исследуемые среды, однако в ряде случаев катодный процесс затормаживается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К. // Защита металлов. 2000. Т. 36. № 5. С. 520.
2. Справочник химика. М. –Л.: Химия, 1964. Т. 3. С. 175.
3. Улиг Г.Г., Ревя П.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.
4. Синютина С.Е., Цыганкова Л.Е., Вигдорович В.И. и др. // Журнал прикладной химии. 1997. Т. 70. № 3. С. 430-436.

Поступила в редакцию 17 февраля 2004 г.