

УДК 620.197.3

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ МЕТОДА РАЗДЕЛЬНОЙ ОЦЕНКИ ВКЛАДОВ ПЛЕНКИ ИНГИБИТОРА И ПРОДУКТОВ КОРРОЗИИ В ОБЩИЙ ЗАЩИТНЫЙ ЭФФЕКТ

© Р.В. Кашковский

Ключевые слова: коррозия, продукты коррозии, ингибитор, сталь, сероводород, амины.

Предложена модификация метода оценки вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект, основанная на учете изменения толщины пленки продуктов коррозии под действием ингибитора, а также растворения самой пленки. На основе экспериментальных результатов проведено сравнение результатов исходного и модифицированного методов.

Известно, что пленка продуктов коррозии (ПК), которая начинает формироваться на поверхности металла непосредственно в момент его контакта с коррозионно-агрессивной средой, часто обладает определенными защитными свойствами и приводит к заметному снижению скорости коррозии, особенно на начальном этапе экспонирования. В случае ингибирования коррозии замедлитель адсорбируется на пленке ПК, формируя при этом барьерный слой, либо встраивается в обкладку двойного электрического слоя. При этом торможение коррозии обычно связывают только с наличием на поверхности металла фазового слоя ингибитора, не учитывая наличие защитной пленки ПК. Такое допущение приводит к серьезному преувеличению защитного эффекта ингибитора, причем ошибка такой оценки тем выше, чем более защитной является формирующаяся на металле пленка ПК. Однако, несмотря на научную и практическую актуальность оценки вкладов пленки ПК и ингибитора в общий защитный эффект, эта тема лишь недавно стала предметом изучения в ряде работ [1–4].

В работе [1] предложен простой и информативный метод оценки вкладов планарных составляющих поверхностной пленки в общий защитный эффект. Он основан на анализе кинетики коррозии и ее ингибирования, а вклады пленки ПК ($Z_{пл}$) и ингибитора ($Z_{ин}$) в общий защитный эффект поверхностной системы «пленка ПК – ингибитор» ($Z_{общ}$) оцениваются по следующим формулам:

$$Z_{пл, \tau} = (K_{фон, \tau=0} - K_{фон, \tau}) / K_{фон, \tau=0};$$

$$Z_{ин, \tau} = (K_{фон, \tau} - K_{ин, \tau}) / K_{фон, \tau=0};$$

$$Z_{общ, \tau} = Z_{ин, \tau} + Z_{пл, \tau};$$

где $K_{фон, \tau}$ и $K_{ин, \tau}$ – скорость коррозии в фоновой и ингибированной среде к моменту времени τ . За $\tau = 0$ принимается момент начала коррозии.

При этом, как указывают сами авторы, оценка вкладов пленки ПК и ингибитора остается в известной степени приближенной, т. к. имеет место ряд исходных допущений. Метод, среди прочего, не учитывает взаи-

мовлияние растущих планарных структур, которое было рассмотрено, например, в [4–7], а пленке ПК приписываются одинаковые защитные свойства независимо от того, в фоновой или ингибированной среде она формируется.

Тем не менее, допуская возможность аддитивности влияния ингибитора на пленку ПК, следует учитывать уменьшение толщины последней при снижении скорости коррозии (K) добавками замедлителя, а также ее растворение, что ведет к изменению защитных свойств пленки ПК в ингибированной среде по сравнению с фоновой пленкой.

Теоретические основы исходного [1] и модифицированного метода [3–4] были обсуждены ранее и поэтому в данной работе не приводятся. Как отмечалось в [3], возможным уточнением модифицированного метода является учет растворения пленки ПК в жидкой фазе, что можно получить из определения содержания ионов металла (в случае стали – ионов железа) в растворе после опыта. В таком случае толщина пленки ПК будет прямо пропорциональна удельным потерям массы образца за вычетом массы металла, перешедшего в раствор за счет растворения пленки ПК, т. е. $h = \text{const} \cdot \Delta m_{уд} - C$, где h – толщина пленки ПК, $\Delta m_{уд}$ – удельные потери массы образца, C – величина, учитывающая растворение пленки ПК. Далее на диаграмме

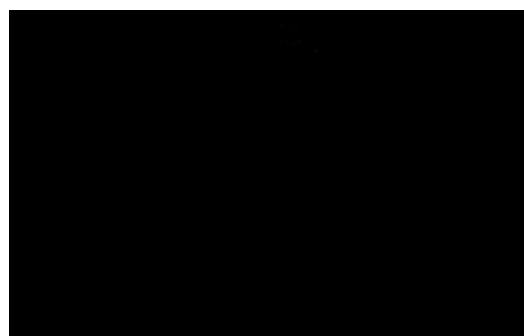


Рис. 1. Зависимость удельных потерь массы металлического образца в фоновой ($\Delta m_{уд, фон} - m_{раст.}$) и ингибированной ($\Delta m_{уд, ин} - m_{раст.}$) средах, а также вклада пленки ПК ($Z_{пл}$) от времени

$\Delta m_{уд}(Z_{пл}) - \tau$ вместо $\Delta m_{уд}$ следует приводить величину удельных потерь массы металла за вычетом растворившихся ПК (рис. 1). Последняя величина, в свою очередь, будет точнее характеризовать $Z_{пл}$, поскольку выражает общее количество ПК, находящихся непосредственно на металлической поверхности.

В настоящей работе на примере ингибирования сероводородной коррозии (СВК) стали представлена модификация метода оценки вкладов компонентов поверхности в общий защитный эффект, учитывающая уменьшение толщины пленки ПК под действием ингибитора и ее растворения. Основной целью работы являлось сравнение результатов исходного и модифицированных методов (без и с учетом растворения пленки ПК).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве ингибитора коррозии в работе исследовался трибутиламин, который способен эффективно замедлять СВК в жидкой и газовой фазах [8–9]. Скорость коррозии в фоновой и ингибированных средах оценивали методом линейного поляризационного сопротивления с помощью двухэлектродных стальных датчиков (Ст3, $S = 5 \text{ см}^2$ каждый) и коррозиметра Монитор-2 при поляризации электродов 10 мВ в условиях перемешивания рабочего раствора (300 об./мин.). Перед испытанием электроды зачищали шлифовальной бумагой и обезжиривали ацетоном.

В качестве рабочего раствора использовали среду NACE (0,5 % NaCl, 0,25 г/л CH_3COOH , pH 3,6), имитирующую водную фазу газоконденсатного месторождения. Через фоновый электролит непрерывно в течение всего опыта продували H_2S .

Испытания проводили в стеклянных ячейках объемом 0,5 л при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Продолжительность опытов составляла 6 ч. Амин вводили непосредственно в жидкую фазу. Стальные образцы после коррозионных опытов обрабатывали по методике, описанной в [8].

Концентрацию ионов железа в растворе определяли колориметрически (метод 2 ГОСТ 4011-72 [10]). Массу растворившегося металла рассчитывали с учетом компонентного состава стали Ст3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведена зависимость скорости СВК стали Ст3 от времени в фоновой жидкости ($C_{\text{H}_2\text{S}} \approx 3 \text{ г/л}$) и в присутствии ТБА (50, 500, 2000 мг/л). Все полученные кривые имеют обратный логарифмический характер, что свидетельствует о формировании во времени стационарных защитных пленок. Введение в агрессивную среду ТБА заметно снижает скорость коррозии, что, несомненно, приводит к снижению толщины пленки ПК в среде с ингибитором по сравнению с фоном.

В течение всего опыта контролировалось содержание общего железа в рабочем растворе, полученные экспериментальные данные приведены на рис. 3.

Из приведенных выше зависимостей можно считать вклады составляющих поверхностную пленку по нескольким методам. Ввиду низких значений $\Delta m_{уд}$ при малом времени испытания, особенно в ингибированной среде, с практической точки зрения в модифи-

цированном методе удобнее использовать диаграммы вида $\lg \Delta m_{уд}(Z_{пл}) - \lg \tau$, как это описано в [3]. Ввиду того, что данные диаграммы являются промежуточным этапом в расчете, а их вид полностью аналогичен диаграммам, рассмотренным в [3], то в данной работе они не приводятся. Из полученных диаграмм вычисляется сначала $Z_{пл}$ в ингибированной среде, а затем $Z_{общ}$ и $Z_{ин}$ [3].

Результаты расчетов (рис. 4) свидетельствуют о том, что в ингибированной H_2S -содержащей жидкости $Z_{пл}$ возрастает со временем вне зависимости от содержания ингибитора и метода расчета, а $Z_{ин}$, напротив, снижается во всех случаях. Однако при схожей динамике изменений величины самих вкладов сильно зависят от указанных параметров. Так, при малой концентрации ингибитора (50 мг/л) через 1–2 ч (в зависимости от метода расчета) начинает доминировать $Z_{пл}$, хотя при этом $Z(\text{ТБА}) \approx 75 \%$. Следовательно, при таких концентрациях ингибитора пленка ПК вносит больший вклад в защитный эффект, нежели сам ингибитор. Отметим, что величина $Z_{пл}$ оказывается практически одинакова при всех вариантах расчета, в то время как $Z_{ин}$ по исходному методу примерно на 30 % выше, чем по модифицированным аналогам.

В области средних концентраций ингибитора (500 мг/л) наблюдаются наиболее близкие результаты по всем методикам расчета. В течение первых 3–5 ч доминирует $Z_{ин}$, после чего основной вклад в защиту вносит пленка ПК.

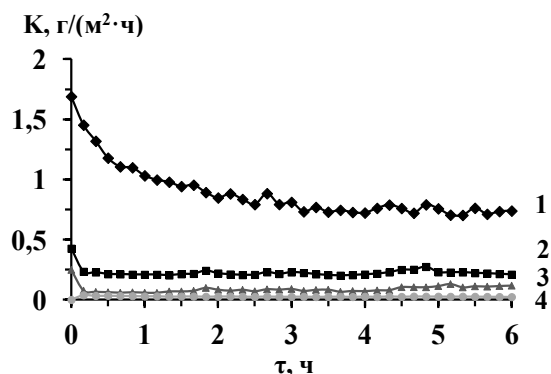


Рис. 2. Зависимость скорости СВК Ст3 от времени в фоновом электролите (1) и в присутствии 50 (2), 500 (3) и 2000 мг/л ТБА (4). Непрерывная продувка H_2S

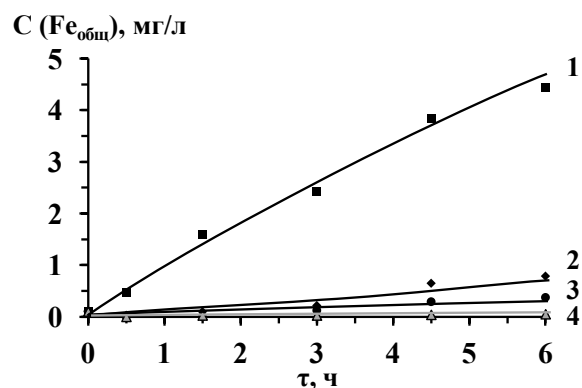


Рис. 3. Содержание общего железа в фоновом электролите (1) и в ингибированной среде, содержащей 50 (2), 500 (3) и 2000 мг/л ТБА (4). Непрерывная продувка H_2S

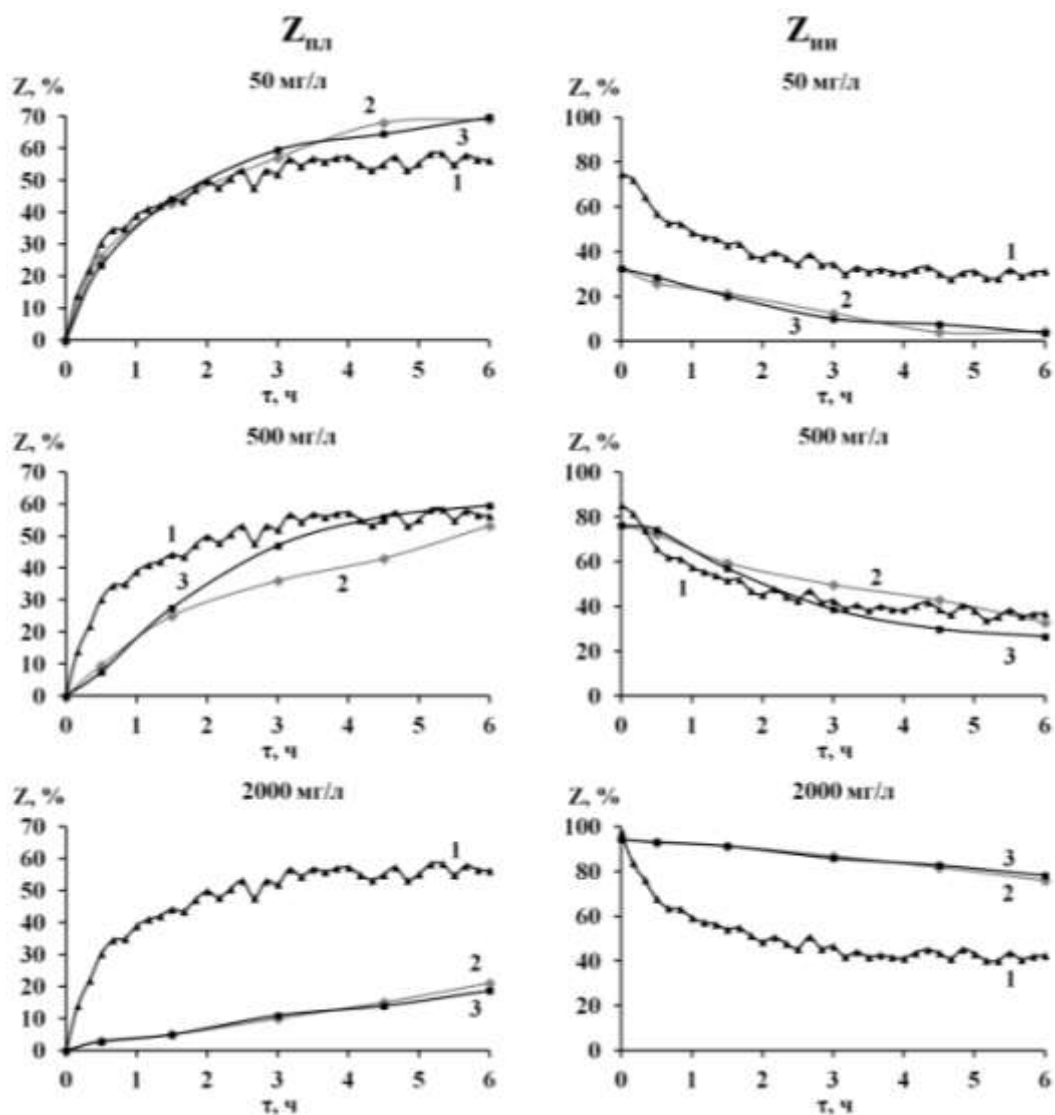


Рис. 4. Вклады пленки продуктов СВК (слева) и ингибитора (справа) в общий защитный эффект, рассчитанные по исходному (1) и модифицированному методу без (2) и с учетом растворения пленки ПК (3). Непрерывная продувка H_2S , содержание ТБА – 50, 500 и 2000 мг/л

Наиболее интересные результаты получены при высокой концентрации амина (2 г/л). В этом случае $Z_{пл}$, рассчитанный по исходному методу, значительно выше, а $Z_{инн}$, наоборот, – ниже, чем аналогичные величины, определенные по модифицированным методам. Как следствие этого, исходный метод свидетельствует о ведущей роли пленки ПК в $Z_{общ}$, а модифицированные методы дают диаметрально противоположную оценку. В соответствии с выводами, сделанными в [3], такое различие может быть объяснено тем, что исходный метод, не учитывая снижение толщины пленки ПК, значительно преувеличивает ее вклад в $Z_{общ}$. При этом из полученных в настоящей работе данных следует, что чем выше защитный эффект ингибитора, тем больше ошибка оценки $Z_{пл}$.

Следует отметить, что вклады ингибитора и ПК не выходят на плато (это особенно очевидно по результатам модифицированного метода), и, следовательно, пока СВК стали полностью не прекратятся, $Z_{пл}$ будет постепенно возрастать, а $Z_{инн}$ падать. В конечном итоге,

даже в случае $C(ТБА) = 2$ г/л может наступить момент равенства вкладов или даже доминирования $Z_{пл}$.

Важно упомянуть, что результаты модифицированного метода практически не изменяются в зависимости от того, учитывается ли растворение пленки ПК или нет. Следовательно, процессы растворения пленки ПК и скорости самой СВК в равной степени зависят от наличия ингибитора коррозии в среде, другими словами, ингибитор в равной степени замедляет и коррозию стали, и растворение пленки полисульфидов. Однако на основании проведенных исследований данный вывод, видимо, можно применить лишь к ингибированию СВК стали, для других же коррозионно-агрессивных сред требуется дополнительная экспериментальная проверка данного выше заключения.

ВЫВОДЫ

1. Предложена модификация метода оценки вкладов компонентов поверхностной структуры в общий

защитный эффект, учитывающая снижение защитных свойств пленки продуктов коррозии ввиду уменьшения ее толщины при ингибировании коррозии металла и ее растворение. На примере ингибирования СВК стали в жидкой фазе трибутиламиноном проведено сравнение результатов исходного и модифицированного методов.

2. С увеличением защитного эффекта ингибитора ошибка оценки вклада пленки продуктов коррозии по исходному методу возрастает, что связано с исходным допущением о равноэффективности защиты пленкой продуктов коррозии в фоновой и ингибированной средах.

3. Результаты модифицированного метода не зависят от учета растворения пленки продуктов коррозии. Таким образом, трибутиламин в равной степени тормозит и СВК стали, и растворение пленки сульфидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Вигдорovich В.И., Закурнаев С.А.* Оценка вкладов полисульфидной пленки и ингибитора в защиту стали от сероводородной коррозии // *Коррозия: материалы, защита.* 2009. № 2. С. 17-22.
2. *Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К.* О роли летучих аминов в замедлении сероводородной коррозии стали // *Коррозия: материалы, защита.* 2010. № 6. С. 18-22.
3. *Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И.* Об оценке вкладов пленки продуктов коррозии и ингибитора в общий защитный эффект // *Коррозия: материалы, защита.* 2013. № 3. С. 20-26.
4. *Kashkovskiy R.V., Kuznetsov Yu.I., Kazansky L.P.* Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine // *Corrosion Science.* 2012. V. 64. P. 126-136.
5. *Панов М.К., Гетманский М.Д., Еникеев Э.Х., Фокин М.Н.* // *Защита металлов.* 1989. Т. 25. № 4. С. 555-561.
6. *Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П.* О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии стали. Ч. 1 // *Коррозия: материалы, защита.* 2012. № 7. С. 19-25.
7. *Кашковский Р.В., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И.* О влиянии летучих аминов на свойства и состав сульфидной пленки при сероводородной коррозии стали. Ч. 2 // *Коррозия: материалы, защита.* 2012. № 9. С. 20-28.
8. *Кашковский Р.В., Кузнецов Ю.И., Ваганов Р.К.* Влияние структуры летучих ингибиторов и условий агрессивной среды на сероводородную коррозию стального оборудования и трубопроводов // *Коррозия: материалы, защита.* 2011. № 1. С. 28-34.
9. *Кашковский Р.В.* Ингибирование сероводородной коррозии низкоуглеродистых сталей летучими аминами: дис. канд. хим. наук. М.: ИФХЭ РАН, 2011. 153 с.
10. ГОСТ 4011-72 Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.

Поступила в редакцию 15 мая 2013 г.

Kashkovskiy R.V. DEVELOPMENT PROSPECTS OF SEPARATE ESTIMATES METHOD OF FILM INHIBITOR AND CORROSION PRODUCTS IN GENERAL PROTECTIVE EFFECT

Updated differentiation method of corrosion products and inhibitor films contributions into total protective effect based on the accounting of thickness change of corrosion products film under the influence of inhibitor and its solution is offered in the article. Comparison of results of the original and updated methods is carried out on the basis of experimental results.

Key words: corrosion; corrosion products; inhibitor; contribution.