

И.А. Меньшиков, А.Б. Шеин

Иван Александрович Меньшиков, Анатолий Борисович Шеин

Кафедра физической химии, Пермский государственный национальный исследовательский университет, 614990, Пермь, ул. Букирева, 15, Российская Федерация

E-mail: ivanmenshikov574@gmail.com, ashein@psu.ru (✉)

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ В КИСЛЫХ СРЕДАХ ИНГИБИТОРАМИ СЕРИИ СОЛИНГ

В работе изложены результаты исследования методами гравиметрических и поляризационных измерений влияния ряда ингибирующих композиций серии Солинг на коррозионно-электрохимическое поведение Ст 3 в кислых растворах. Определено влияние ингибиторов на кинетику парциальных электрохимических реакций.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, защитное действие

I.A. Menshikov, A.B. Shein

Ivan A. Menshikov, Anatoliy B. Shein (✉)

Department of Physical Chemistry, Perm State University, 614990, Perm, Bukireva Str., 15, Russia

E-mail: ivanmenshikov574@gmail.com, ashein@psu.ru (✉)

CORROSION PROTECTION OF LOW-CARBON STEEL IN ACIDIC MEDIA BY INHIBITORS OF SOLING SERIES

Results of investigation of the action of the series of inhibitors Solling on the corrosion and electrochemical behavior of low-carbon steel St3 in acidic solutions by the weight-loss and polarization methods were presented. The influence of the inhibitors on the kinetics of the partial electrochemical reactions was determined.

Key words: corrosion, inhibitor, protective action

Современное развитие производства предъявляет высокие требования к надежности и стойкости конструкционных материалов и совершенствованию методов их защиты [1].

Снижение коррозионных потерь нефтепромышленного оборудования при разработке нефтяных и газовых месторождений, а также металлических изделий при травлении на металлургических производствах и в других отраслях промышленности является одной из главных прикладных задач. При обработке скважин соляной кислотой (для интенсификации нефтедобычи, промывки скважины и т.д.) нефтепромышленное оборудование в течение длительного времени находится в контакте с агрессивной средой, что значительно увеличивает экономические потери. Серная кислота наиболее широко применяется при травлении металлов с целью удаления окалины с металлических изделий в металлургической

промышленности, что также приводит к высоким коррозионным потерям.

В связи с этим с целью предотвращения поломок оборудования и больших экономических потерь в современной промышленности применяют ингибиторы коррозии – вещества, которые уже при малых концентрациях существенно снижают коррозионные потери.

Ужесточение экологических и экономических требований ставит вопрос о разработке композиций, способных использоваться при весьма низких концентрациях в широком диапазоне агрессивных сред [2-4].

Целью данной работы является исследование ряда композиций серии СОЛИНГ в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой стали в кислой среде. Для этого использованы гравиметрический метод, а также метод поляризационных кривых.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили в водных 1М растворах HCl и H₂SO₄. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. Образцы для коррозионных испытаний изготовлены из стали Ст 3 состава, % мас.: Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2. Для гравиметрических коррозионных испытаний использовали плоские образцы размером 25×15×3 мм, продолжительность эксперимента составляла 24 ч. В качестве ингибиторов использовали композиции марки СолИнг: ИК-1, ИК-2, ИК-3 (основа – непредельный спирт), ИК-4(А) и ИК-4(Б) (основа – высокомолекулярное азотсодержащее ПАВ с различной степенью полимеризации). Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 0,025-0,2 г/л.

Исследование механизма действия ингибиторов, оценка их влияния на парциальные электрохимические процессы на стали, а также определение электрохимического защитного эффекта ($Z_{эл/х}$) по величине коррозионного тока ($i_{кор}$) были выполнены с использованием метода поляризационных кривых.

Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу, рабочая поверхность при этом составляла 0,15 см². Квазистационарные поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 10 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280 С (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод – платиновый. Потенциалы приведены относительно стандартного водородного электрода.

При измерениях и обработке данных использовали программы CorrWare2, ZPlot2, ZView2 (Schriber Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов гравиметрических измерений установлено, что в 1М HCl представленные композиции в исследуемом диапазоне концентраций проявляют защитное действие (Z) = 75-89% (табл. 1). При этом максимальное торможение скорости коррозии (в $\approx 9,5$ раз) достигается в присутствии в растворе СолИнг ИК-2.

Зависимость ингибиторного эффекта от концентрации ингибиторов (рис. 1) показывает, что все исследованные композиции в растворе 1М HCl с ростом концентрации ингибитора замедляют скорость коррозии в данной среде, однако, эта зависимость носит нелинейный характер и, как

видно из рис. 1, максимальное торможение коррозионного процесса в основном происходит в диапазоне концентраций ингибиторов 0,075-0,1 г/л. Наиболее ярко выраженный максимум на кривых наблюдается для ингибитора ИК-2, где увеличение концентрации ингибитора в 3-4 раза приводит к увеличению ингибиторного эффекта в 2,2 раза, что, по-видимому, связано со сложным составом ингибитора, в который входят помимо основного компонента – непредельного спирта – также добавки ЧАС (четвертичной аммонийной соли) и комплексона, увеличение концентрации которых наряду с концентрацией самого ингибитора и приводит к увеличению защитного эффекта.

Таблица 1

Защитное действие (Z) и ингибиторный эффект (γ) композиций СолИнг на Ст3 в 1М HCl

Table 1. Protective action (Z) and inhibitory effect (γ) of SolIng compositions on steel St3 in 1M HCl

$C_{инг}$, г/л	ИК-1		ИК-2		ИК-3		ИК-4(А)		ИК-4(Б)	
	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ
0,025	75,2	4,03	76,5	4,26	79,0	4,75	86,3	7,28	82,9	5,85
0,05	75,6	4,10	83,8	4,75	82,4	5,68	85,5	6,91	83,6	6,08
0,075	73,7	3,80	88,6	8,79	84,5	6,47	86,3	7,31	84,3	6,36
0,1	75,9	4,16	89,3	9,52	81,0	5,26	83,6	6,09	85,5	6,87
0,2	72,5	3,64	80,5	6,03	82,9	5,83	88,0	8,35	85,3	6,78

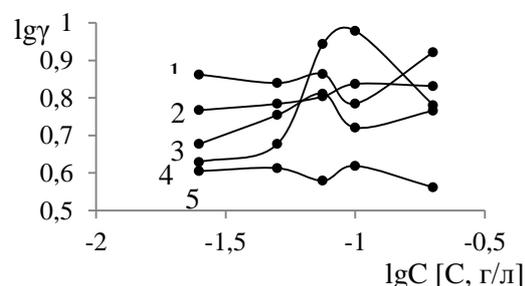


Рис. 1. Зависимость логарифма ингибиторного эффекта от логарифма концентрации в 1М HCl для ингибиторов СолИнг: 1 – ИК-4(А), 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-3, 4 – ИК-2, 5 – ИК-1
Fig.1. The dependence of the logarithm of inhibitory effect on the logarithm of concentration of inhibitor Soling in 1M HCl: 1 – ИК-4(А), 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-3, 4 – ИК-2, 5 – ИК-1

В 1М растворе H₂SO₄ по результатам гравиметрических испытаний представленные композиции ингибиторов обладают еще более сильным защитным действием (табл. 2), Z = 85-98%. При этом зависимость ингибиторного эффекта от концентрации ингибитора для изученных композиций (рис. 2) имеет менее экстремальный характер по сравнению с той же в 1М HCl – при увеличении концентрации ингибиторов величина ингибиторного эффекта слабо изменяется и меньшим защитным действием обладают ингибиторы ИК-4(А) и ИК-4(Б), что характерно для азотсо-

держакших соединений в серноокислой среде [5] ввиду смены знака заряда поверхности стали с отрицательного в солянокислом растворе на положительный в серноокислом.

Таблица 2

Защитное действие и ингибиторный эффект композиций СолИнг на Ст3 в 1М H₂SO₄

Table 2. Protective action and inhibitory effect of SolIng compositions on steel St3 in 1M H₂SO₄

C _{инг} , г/л	ИК-1		ИК-2		ИК-3		ИК-4(А)		ИК-4(Б)	
	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ	Z, %	γ
0,025	96,0	24,92	93,7	15,91	93,7	15,84	92,0	12,49	86,2	7,27
0,05	98,1	52,08	92,9	14,10	95,8	24,03	92,4	13,17	85,2	6,76
0,075	98,3	57,30	93,0	14,34	94,2	17,14	91,9	12,35	86,7	7,53
0,1	98,5	68,08	93,0	14,29	91,2	11,30	91,9	12,29	87,4	7,94
0,2	98,7	74,34	91,8	12,12	89,9	9,86	92,4	13,12	87,9	8,26

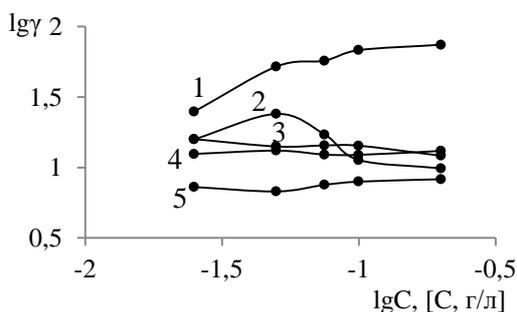


Рис. 2. Зависимость логарифма ингибиторного эффекта от логарифма концентрации в 1М H₂SO₄ для ингибиторов СолИнг: 1 – ИК-1, 2 – ИК-3, 3 – ИК-2, 4 – ИК-4(А), 5 – ИК-4(Б)
Fig.2. The dependence of the logarithm of inhibitory effect on the logarithm of concentration of inhibitor Soling in 1M H₂SO₄: 1 – ИК-1, 2 – ИК-3, 3 – ИК-2, 4 – ИК-4(А), 5 – ИК-4(Б)

Известно [6], что большинство коррозионных процессов металлов, протекающих в электролитах, являются по своей природе электрохимическими. Скорость любого электрохимического коррозионного процесса зависит от скорости двух сопряженных реакций, идущих на поверхности металла: анодной, заключающейся в переходе ионов металла из решетки в раствор и сопровождающейся освобождением электронов, и катодной, заключающейся в ассимиляции освобождающихся при анодной реакции электронов каким-нибудь деполаризатором. Поэтому целесообразна оценка влияния добавок ингибитора на парциальные электрохимические процессы.

Данные поляризационных измерений для 1М растворов HCl и H₂SO₄ (табл. 3, 4) на качественном уровне соответствуют гравиметрическим испытаниям, а различия в полученных абсолютных значениях Z связаны с различным временем экспозиции образцов в растворе – для гравиметрических испытаний рассчитывается средняя скорость коррозии за 24 ч эксперимента, а в случае поляризационных измерений скорость коррозии фиксируется в конкретный момент времени.

Таблица 3

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М HCl при концентрации ингибиторов 0,1 г/л
Table 3. Corrosion-electrochemical parameters of steel St3 in 1M HCl at inhibitor concentration of 0.1 g/l

Ингибитор	E _{корр} , В	i _{корр} , А/м ²	b _а	b _к	Z _{эл/хим} , %
-	-0,263	0,66	46	107	-
СолИнг ИК-2	-0,279	0,24	122	169	63,6
СолИнг ИК-4(А)	-0,277	0,39	133	178	40,9
СолИнг ИК-1	-0,262	0,48	76	114	27,3
СолИнг ИК-3	-0,256	0,29	89	167	56,1
СолИнг ИК-4(Б)	-0,241	0,26	95	150	60,6

Таблица 4

Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 1М H₂SO₄ при концентрации ингибиторов 0,1 г/л
Table 4. Corrosion-electrochemical parameters of steel St3 in 1M H₂SO₄ at inhibitor concentration of 0.1 g/l

Ингибитор	E _{корр} , В	i _{корр} , А/м ²	b _а	b _к	Z _{эл/хим} , %
-	-0,253	1,37	30	124	-
СолИнг ИК-2	-0,179	0,26	21	180	81,3
СолИнг ИК-4(А)	-0,187	0,17	36	139	87,8
СолИнг ИК-1	-0,237	0,40	52	106	71,2
СолИнг ИК-3	-0,212	0,36	67	158	73,8
СолИнг ИК-4(Б)	-0,219	0,88	37	137	46,0

Полученные результаты для 1М HCl говорят о смешанном характере ингибирования коррозионного процесса исследуемыми композициями. На поляризационных кривых (рис. 3, 4) наблюдается увеличение Тафелева наклона как катодных, так и анодных участков кривой, что также подтверждается рассчитанными значениями b_а и b_к. Введение ингибиторов слабо влияет на потенциал свободной коррозии: во всех случаях его изменение составляет ±20 мВ от такового в чистом растворе.

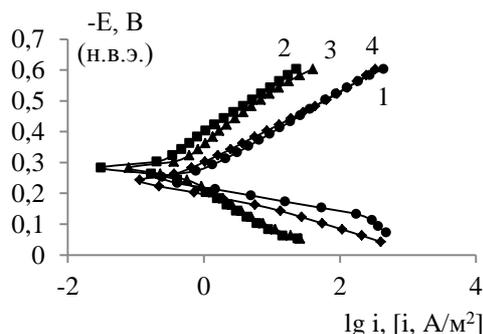


Рис.3. Поляризационные кривые на Ст3 в 1М HCl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-2, 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-1

Fig.3. Polarization curves for steel St3 in 1M HCl with 0.1 g/l of inhibitors SolIng: 1 – no inhibitor, 2 – ИК-2, 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-1

Для 1М H₂SO₄ преимущественно происходит торможение катодного парциального процесса, а влияние на анодный процесс остается несущественным (рис. 5, 6, табл. 4), что сопровождается смещением потенциала свободной коррозии в анодную область на величину порядка 100 мВ.

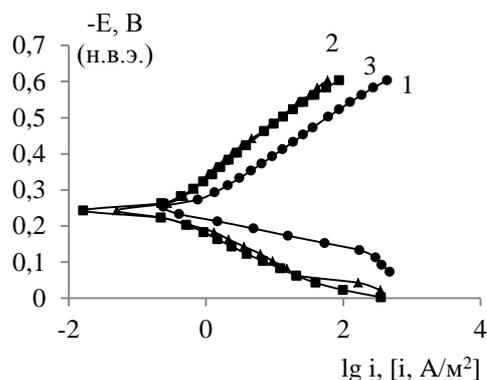


Рис. 4. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М НСl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-3, 3 – ИК-4(Б)

Fig.4. Polarization curves for steel St3 in 1 M HCl with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – ИК-3, 3 – ИК-4(Б)

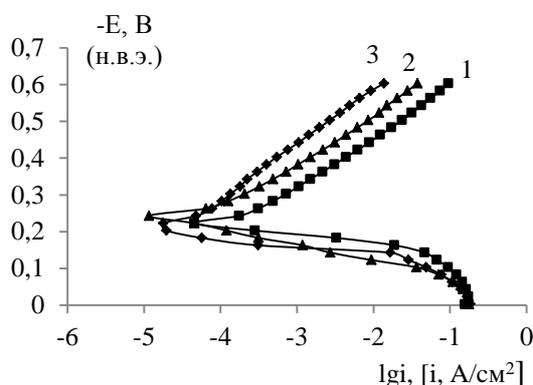


Рис. 5. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М Н₂SO₄ в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-1, 3 – ИК-3

Fig.5. Polarization curves for steel St3 in 1 M H₂SO₄ with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – ИК-1, 3 – ИК-3

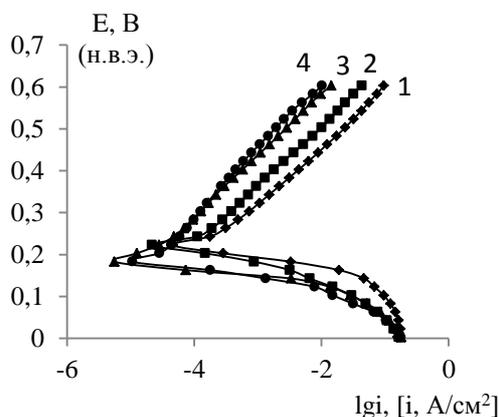


Рис. 6. Поляризационные кривые на Ст3 в 1 М Н₂SO₄ в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СолИнг: 1 – без ингибитора, 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-2

Fig. 6. Polarization curves for steel St3 in 1 M H₂SO₄ with 0.1 g/l of inhibitors Sollng: 1 – no inhibitor, 2 – ИК-4(Б), 3 – ИК-4(А), 4 – ИК-2

ВЫВОДЫ

Исследуемые ингибирующие композиции марки «СолИнг», основу которых составляют ненасыщенные спирты, а в случае композиций ИК-4(А) и 4(Б) высокомолекулярные азотсодержащие ПАВ, обладают сравнительно высокими защитными свойствами в растворах соляной и серной кислот. Максимального защитного действия для исследованных сред удается достичь при концентрации ингибиторов 0,075 – 0,1 г/л. Полученные коррозионно-электрохимические характеристики на стальном электроде позволили установить, к какому типу ингибиторов принадлежат исследуемые композиции. Все они проявляют смешанный тип ингибирования с преимущественным торможением катодного парциального процесса в серной кислоте.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 336 с.;
Semanova I.V., Florianovich G.M., Khoroshilov A.V. Corrosion and protection from corrosion. M.: FIZMATLIT. 2002. 336 p. (in Russian).
2. Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2015. № 3. С. 12-23;
Kuznetsov Yu.I. // Korroziya: materialy, zaschita. 2015. N 3. P. 12-23 (in Russian).
3. Вигдорович В.И., Стрельникова К.О. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 24-28;
Vigdorovich V.I., Strelnikova K.O. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2013. V. 16. N 2. P. 189-195 (in Russian).
4. Плотникова М.Д., Шейн А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40;
Plotnikova M.D., Shein A.B. //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian).
5. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия. 1986. 144 с.;
Reshetnikov S.M. Inhibitors of acid corrosion of metals. L.: Khimiya. 1986. 144 p. (in Russian).
6. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия. 1977. 352 с.;
Rozenfeld I.L. Inhibitors of corrosion. M.: Khimiya. 1977. 352 p. (in Russian).