

УДК 620.197.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-47-56

М.Д. Плотникова, Н.А. Медведева, А.Б. Шеин, М.В. Ерженков

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ И ЗАЩИТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК
ИНГИБИТОРОВ «ФЛЭК» ПРИ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
В НЕЙТРАЛЬНЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ**

В работе изучена способность ингибиторов марки «ФЛЭК» образовывать коллоидно-мицеллярные структуры в нейтральных высокоминерализованных средах. Описана взаимосвязь защитных свойств композиций от экспериментально полученных значений электрокинетического потенциала, образующихся частиц. Установлено, что данные растворы ингибиторов коррозии агрегативно и седиментационно неустойчивы в присутствии сероводорода.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; защитный эффект; электрокинетический потенциал.

M.D. Plotnikova, N.A. Medvedeva, A.B. Shein, M.V. Erzhenkov

Perm State University, Perm, Russia

**RELATIONSHIP BETWEEN THE ELECTROKINETIC AND PROTECTIVE PROPERTIES
OF INHIBITORS «FLAK» DURING THE CORROSION OF MILD STEEL
IN NEUTRAL WATER SOLUTIONS**

The results of investigation of ability of series of inhibitors FLAK to obtain the colloid-micelle structure in neutral high-mineralized water solutions are presented. Relationship between the protective properties of compositions and electrokinetic potentials of obtained particles, which has been experimentally found, is described. It has been found that these solutions of inhibitors are aggregative and sedimentative unstable under the influence of hydrogen sulphide.

Keywords: corrosion; inhibitor; protective effect; electrokinetic potential.

Введение

Известно, что надежность и долговечность трубопроводов и иных конструкций, задействованных в хранении и транспортировке нефти и нефтепродуктов, обеспечивается комплексом защитных мероприятий. Одним из наиболее простых с аппаратурной точки зрения и экономически выгодных способов защиты оборудования от коррозионного разрушения является ингибиторная защита. Варьируя концентрацию ингибитора или используя композиции ингибиторов в зависимости от среды эксплуатации, можно добиться снижения скорости коррозии до приемлемого уровня без принципиального изменения существующих технологических схем. В нейтральных высокоминерализованных средах композиции ингибиторов нередко образуют коллоидные растворы [1–3], от размера частиц и заряда которых зависят их защитные свойства. В частности, таковыми являются композиции на основе имидазолинов и амидов, бисимидазолинов и диамидов [4, 5]. Данный факт интересен для рассмотрения, так как азотсодержащие вещества обладают высоким защитным действием. В настоящей работе будут рассмотрены зависимости защитных свойств композиций ингибиторов ФЛЭК ИК-201 А и ФЛЭК ИК-201 Б от размеров частиц и их ζ -потенциалов.

Методика эксперимента

Исследования проводились на образцах, изготовленных из малоуглеродистой стали Ст3 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 в водном растворе 3 %-ного NaCl и в тех же условиях в присутствии H₂S. Сероводород получали введением в систему соответствующих количеств Na₂S и HCl. Модельные коррозионные

среды готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде. В качестве ингибиторов использовали промышленные композиции отечественного производства ФЛЭК ИК-201А и ФЛЭК ИК-201Б, представляющие собой различные комбинации имидазолинов [6]. Концентрация ингибиторов варьировалась в диапазоне 0,025–0,5 г/л. Определение размеров частиц ингибиторов «ФЛЭК», образующихся при комнатной температуре в исследуемых нейтральных растворах, и их электрокинетического потенциала осуществляли с помощью анализатора частиц субмикронного размера DelsaNano HC (Beckman) методом фотонно-корреляционной спектроскопии (PCS), основанной на принципе динамического рассеяния света, и электрофоретического светорассеяния. Измерение размера частиц и дзета-потенциала частиц осуществляли в проточной ячейке в растворах 3 % NaCl в присутствии ингибиторов, а также минерализованных H₂S (600 мг/л). Проводили измерение размеров частиц в свежеприготовленных растворах и после их старения в течение 24, 48 и 72 часов. Параллельно осуществляли мониторинг размеров частиц во времени, критерием которого служило время аккумулялирования – это время накопления данных, выраженное в условных единицах. По умолчанию этот параметр равен 70, что соответствует величине светорассеяния порядка 10000 импульсов в секунду (~20 мин.).

Гравиметрические испытания проводили согласно общепринятой методике [7], где скорость коррозии (K) и защитное действие (Z) ингибитора определяли по формулам:

$$K = \frac{\Delta m}{(S \cdot \tau)},$$

$$Z = \left(\frac{K^0 - K^{инг}}{K^0} \right) \times 100 \%,$$

где Δm – убыль массы образца за время испытаний, г; S – площадь поверхности образца, m^2 ; τ – время опыта, ч.; K^0 , $K^{инг}$ – скорости коррозии стали соответственно в чистом растворе и с добавкой ингибиторов, $г/м^2 \cdot ч$.

Оценку коррозионных разрушений поверхности стали в исследуемых коррозионных средах осуществляли с помощью оптического микроскопа «OLYMPUS BX51M» с системой визуализации изображений.

Результаты и их обсуждение

В таблице представлены результаты гравиметрических испытаний Ст3 в исследуемых коррозионных средах, а также величина ζ -потенциала образующихся коллоидных частиц ингибитора. Видно, что защитное действие ингибитора ФЛЭК ИК-201 Б увеличивается с введением в систему сероводорода, в то время как на защитные свойства ФЛЭК ИК-201 А этот факт влияет в меньшей степени. Вероятно, это вызвано изменением знака ζ -потенциала поверхности коллоидной частицы ингибитора Б, что способствует его адсорбции на отрицательно заряженной поверхности в данных условиях Ст3 [5].

Значения показателей коррозии и электрокинетического потенциала коллоидных частиц ингибитора в модельных коррозионных средах*

Коррозионная среда	Показатели коррозии		ζ -потенциал, мВ
	K , $г/(м^2 \cdot ч)$	Z , %	
NaCl	0,142	-	-
NaCl+H ₂ S	0,799	-	-
NaCl+ФЛЭК ИК-201А	0,041	71	-23,33
NaCl+ФЛЭК ИК-201Б	0,056	61	-16,30
NaCl+H ₂ S+ФЛЭК ИК-201А	0,228	71	-7,03
NaCl+H ₂ S+ФЛЭК ИК-201Б	0,178	77	11,49

* продолжительность эксперимента – 24 часа



а



б

Рис.1. Микрофотографии поверхности Ст3: а – исходная поверхность; б – поверхность образца после выдержки в течение 24 часов в растворе 3% NaCl +600 мг/л H₂S

Скорость коррозии Ст3 в 3 %-ном растворе NaCl в присутствии 600 мг/л H₂S снижается с 0,799 $г/м^2 \cdot ч$ до 0,481 $г/м^2 \cdot ч$ при продолжительности эксперимента 24 и 72 часа соответственно.

Это, вероятно, обусловлено формированием пленки продуктов коррозии на поверхности Ст3. В то же время образовавшаяся пленка не препятствует наводороживанию стали [8, 9], вследствие

чего на поверхности появляются вздутия, наблюдаемые на микрофотографиях поверхности после коррозионных испытаний (рис. 1 а; 2 а; 2 б). Введение в коррозионную среду (3 %-ный раствор NaCl с добавкой 600 мг/л H₂S) ингибиторов марки «ФЛЭК» способствует улучшению состояния поверхности Ст3 (рис. 2 в–е) – взду-

тия, вызванные наводороживанием, исчезают. Присутствие ингибиторов в целом снижает скорость наводороживания стали. Однако на поверхности стали, как видно на микрофотографиях, наблюдается другое негативное явление – питтингообразование.

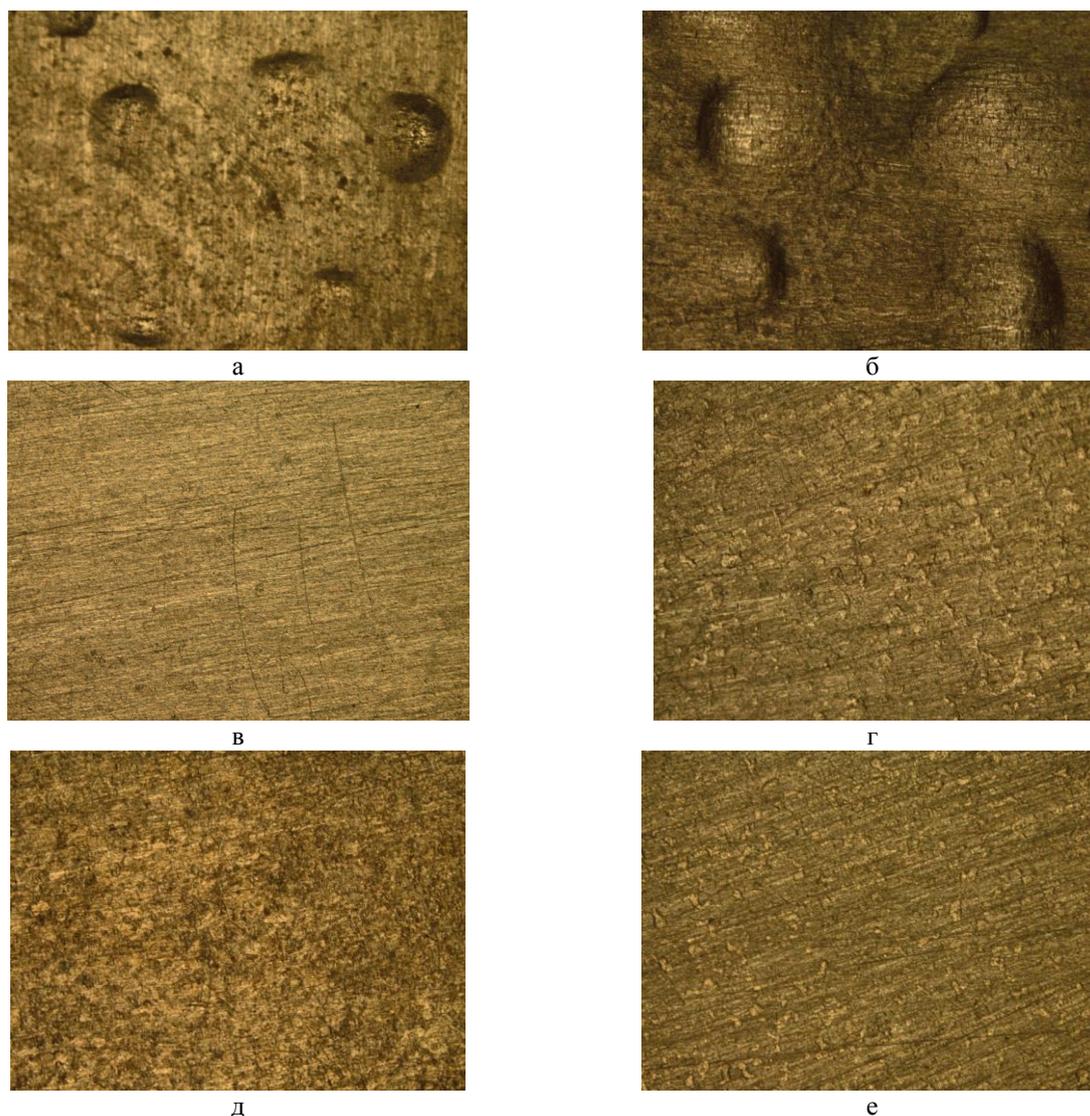


Рис. 2. Микрофотографии поверхности Ст3 в растворе 3% NaCl с добавкой 600 мг/л H₂S без (а, б) и в присутствии 0,1 г/л ингибиторов ФЛЭК-ИК 201 А (в, г) и ФЛЭК-ИК 201 Б (д, е). Время нахождения образцов в коррозионных средах 24 (а, в, д) и 72 часа (б, г, е)

Так, в присутствии ФЛЭК-ИК 201 А большая часть поверхности стального образца покрывается питтингами, хотя после 72 часов их количество сокращается и наблюдается несущественный растрав поверхности. В случае ингибитора

Б поверхность более ровная и гладкая, выраженных коррозионных разрушений не наблюдается за все время эксперимента.

Необходимо отметить, что гравиметрические испытания в 3 %-ном растворе NaCl с добавкой

600 мг/л H_2S проводили в динамических условиях. Это связано, как отмечено ранее, с образованием коллоидно-мицеллярных структур (далее – частицы). Наличие этих образований в коррозионных средах (3 % NaCl + 600 мг/л H_2S + ингибитор) предопределяет защитный эффект ингибиторов за счет адсорбционных характеристик коллоидно-мицеллярных структур [3].

Для объяснения адсорбционных характеристик исследуемых ингибиторов определяли размеры и значения электрокинетического потенциала (ζ -потенциал) формирующихся частиц. Перед каждым измерением и в течение всего цикла эксперимента осуществляли мониторинг

размеров частиц ингибиторов марки «ФЛЭК» в реальном времени. На рис. 3 представлена информация о поведении частиц через 24 часа в рабочем растворе для ФЛЭК-ИК 201 А и ФЛЭК-ИК 201 Б (концентрация ингибитора – 0,1 г/л). Эффективные концентрации ингибиторов, обеспечивающие оптимальное защитное действие, были определены ранее [2]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что система с ингибитором ФЛЭК-ИК 201 А седиментационно устойчива, по сравнению с коллоидно-мицеллярными структурами в растворе с ингибитором ФЛЭК-ИК 201 Б.

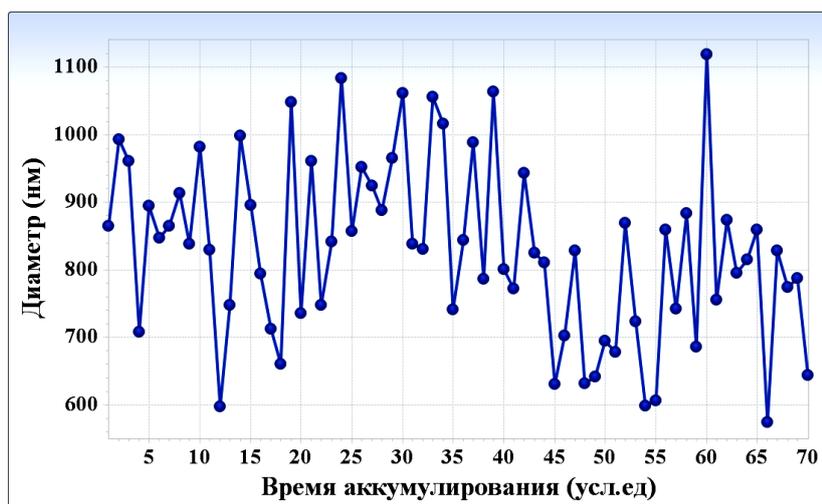


Рис. 3, а. Мониторинг размеров мицеллярных частиц спустя 24 часа в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H_2S в присутствии ингибиторов 0,1 г/л ФЛЭК-ИК-201А

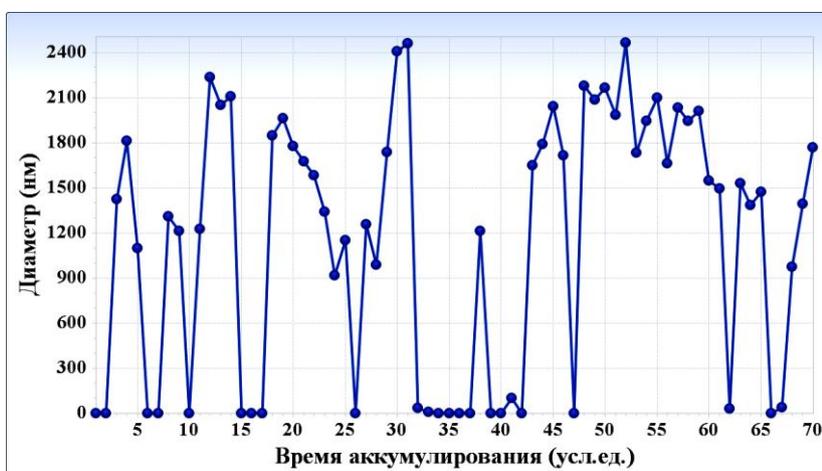


Рис. 3, б. Мониторинг размеров мицеллярных частиц спустя 24 часа в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H_2S в присутствии ингибиторов 0,1 г/л ФЛЭК-ИК-201Б

В то же время, для коррозионных сред 3 % NaCl + 600 мг/л H₂S в присутствии обоих ингибиторов характерна непродолжительная стабильность, которая обусловлена агрегативной неустойчивостью частиц.

В результате проведенных измерений размера частиц были получены кумулятивные графики объемного распределения, характеризующие

относительный объем частиц каждого размера в пробе (рис. 4, а). Данные гистограммы являются результатом преобразования распределения интенсивности от размеров частиц, которая измеряется «напрямую» с помощью анализатора (рис. 4, б). На рис. 4 показаны вышеуказанные зависимости для ингибиторов ФЛЭК-ИК-201А

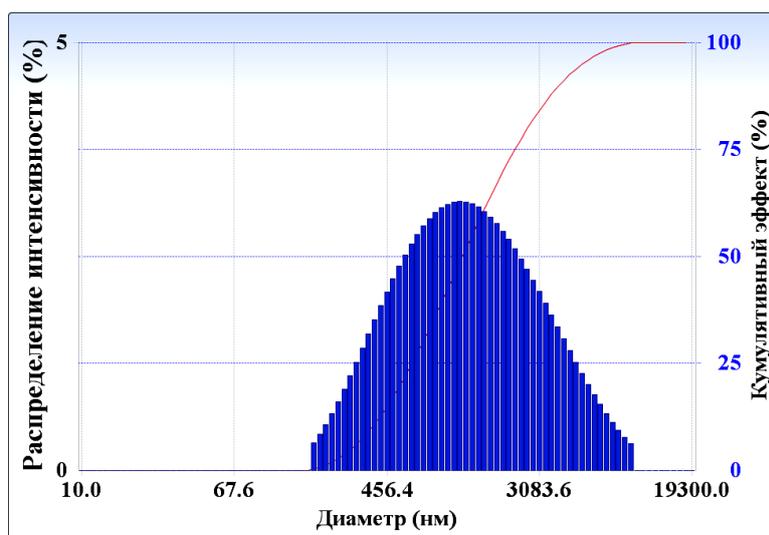


Рис. 4, а. График объемного распределения частиц и распределения по интенсивности в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H₂S в присутствии ингибитора ФЛЭК-ИК-201А (0,1 г/л)

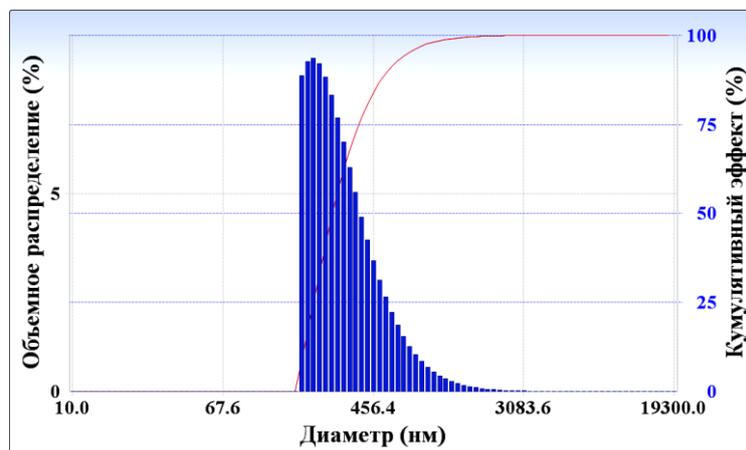


Рис. 4, б. График объемного распределения частиц и распределения по интенсивности в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H₂S в присутствии ингибитора ФЛЭК-ИК-201Б (0,1 г/л)

Положительным является тот факт, что исследуемые комбинации ингибированных рабочих растворов представляют собой монодисперсные системы [10]. На это указывают (качественно) полученные графики распределения

(рис. 4), на которых наблюдается один пик, и значения полидисперсности (количественно), которые составляют порядка 0,64÷0,87 в зависимости от состава комбинации.

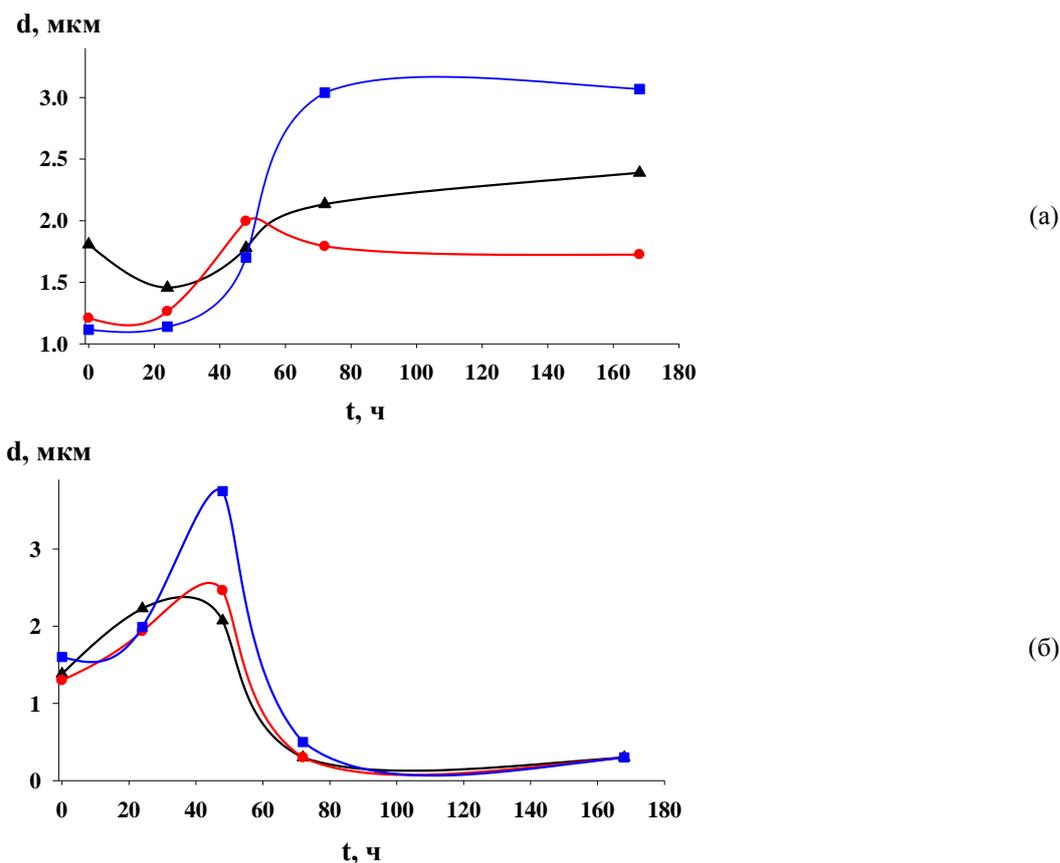


Рис. 5. Зависимость диаметра частиц ингибиторов ФЛЭК-ИК-201А (а) и ФЛЭК-ИК-201Б (б) от времени их нахождения в коррозионной среде 3% NaCl + 600 мг/л H_2S . Концентрация ингибитора, г/л: \blacktriangle – 0,075; \bullet – 0,1; \blacksquare – 0,2

Графики объемного распределения были получены для исследуемых ингибированных систем спустя 24, 48, 72 и 168 часов. Обработка экспериментальных гистограмм позволила получить зависимость размеров частиц (диаметра) от времени нахождения частиц ингибитора в коррозионной среде (рис. 5) для ФЛЭК-ИК-201А и ФЛЭК-ИК-201Б.

Из рис. 5 видно, что изменение размера частиц от времени имеет сложную зависимость, характер которой для ингибиторов ФЛЭК-ИК-201 А и ФЛЭК-ИК-201 Б имеет отличительные особенности. Немонотонный характер кривой $d=f(t)$ может быть обусловлен формой мицеллярных структур, а именно, переходом от одного вида мицелл к другому. Этот факт подтверждают результаты, описанные ранее [5, 11], где также отмечалось, что эффективность ингибитора улучшается с укрупнением частиц. Из рис. 5, а видно,

что максимальные размеры частиц ингибитора ФЛЭК-ИК-201 А соответствуют временному интервалу 48–72 ч. Дальнейшее нахождение ингибитора в коррозионной среде 3% NaCl + 600 мг/л H_2S не приводит к существенным изменениям размера. Несколько иная картина наблюдается для ингибитора ФЛЭК-ИК-201 Б. Так, наибольший размер частиц наблюдается после 48-часового нахождения их в нейтральной сероводородсодержащей коррозионной среде. Продолжительное пребывание частиц в среде (свыше 48 часов) приводит к резкому спаду на кривой $d=f(t)$. Этот спад обусловлен не снижением размера коллоидно-мицеллярных структур, а их седиментационной неустойчивостью (оседание частиц происходит за несколько минут), что вызывает сложности при регистрации графиков распределения частиц ФЛЭК-ИК-201 Б в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H_2S .

Сопоставление значений защитного эффекта с электрокинетическим потенциалом частиц ингибиторов марки «ФЛЭК» ($C_{\text{инг}} = 0,1$ г/л) во времени показало, что снижение скорости растворения Ст3 после 48 ч. эксперимента объясняется образованием коллоидно-мицеллярных структур. Формируемые структуры ингибиторов в данных условиях способны к перезарядке, что увеличивает их способность к адсорбции на отрицательно заряженной поверхности. Так, в случае ингибитора ФЛЭК-ИК-201 А в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H₂S дзета-потенциал частиц в свежеприготовленном растворе равен -12,7 мВ, а при 48-часовой выдержке $\zeta=3,53$ мВ. Для ингибитора ФЛЭК-ИК-201 Б в тех же условиях значения ζ -потенциала меняются аналогичным образом, но больше по абсолютному значению: -7,56 мВ и 8,88 мВ соответственно. Вероятно, такое поведение коллоидно-мицеллярных структур позволяет ингибиторам марки «ФЛЭК» практически не изменять свое защитное действие во времени ($Z \sim 70 - 77\%$).

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что высокое защитное действие ингибиторов марки «ФЛЭК» связано с природой образующихся коллоидно-мицеллярных структур. Однако, в связи с высокой седиментационно-агрегативной неустойчивостью для эффективного использования композиций в нейтральных высокоминерализованных средах в присутствии сероводорода необходимо введение дополнительных стабилизирующих добавок.

Библиографический список

1. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Таныгин А.Ю. и др. Структура в водной среде ингибитора ЭМ-12, компоненты которого не образуют с ней истинных растворов // Вестник ТГТУ. 2009. Т. 15, № 2.
2. Вигдорович В.И., Таныгина Е.Д., Таныгин А.Ю. Природа ингибирования коррозии стали в высокоминерализованных водных средах нерастворимыми органическими соединениями // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 4. С. 27–31.
3. Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi et al. AL-Thabaiti Anti-corrosion Ability of Surfactants: A review // International Journal of Electrochemical Science 2011. № 6. P. 1927–1948.
4. Вигдорович, В.И., А.И. Федотова, М.Н. Есина. Присадки серии ЭМ как бактерициды и ингибиторы сероводородной коррозии стали // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 3. С. 35–41.
5. М.Д. Плотникова, Н.А. Медведева, А.Б. Шеин. Исследование электрокинетических характеристик ингибиторов «ФЛЭК» в нейтральных средах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57, вып. 12.
6. Плотникова М.Д., Шеин А.Б. Ингибирование коррозии малоуглеродистой стали в кислых и нейтральных средах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, вып. 3. С. 35–40.
7. ГОСТ 9.506-87 ЕСЗКС. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности.
8. Хрусталева Ю.А. Наводороживание стали как следствие ее разрушения // Вестник тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2000. Т. 5, № 2–3. 234–236.
9. Вигдорович В.И., Синитина С.Е., Цыганкова Л.Е., Оше Е.К. Влияние оксиэтилированных аминов на коррозию и наводороживание уг-

- леродистой стали // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2004. Т. 40, №3. С. 288–294.
10. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс, 2009. 463 с.
11. Abd El-Nabey B.A., Khamis E., Shaban M.A.E. *et al.* Impedance studies of the inhibition of the corrosion of mild steel in 0,1 m sulphuric acid with 10% methanol by thiosemicarbazide derivatives // Surface and Coat. Technol. 1986. Vol. 28. № 1. P. 18–25.
- References**
1. Vigdorovich V.I., Tanigina E.D., Tanigin A.U., Fedotova A.I. (2009) Structure of inhibitor EM-12 in an aqueous solution, which components do not form true solutions with it. *Vestnik TGTU* [Vestnik Tambov State Technical University], vol. 15, no. 2, pp. (In Russ.)
2. Vigdorovich V.I., Tanigina E.D., Tanigin A.U. (2009). Inhibiting nature of steel corrosion in aqueous environments of highly insoluble organic compounds. *Korrosia: materiali, zaschita* [Corrosion: materials, protection], no. 4, pp. 27 – 31. (In Russ.)
3. MaqsoodAhmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed, AL-Thabaiti. (2011). *Anti-corrosion Ability of Surfactants: a review*. International Journal of Electrochemical Science, no. 6, pp. 1927 – 1948. (In Engl.)
4. Vigdorovich V.I., Fedotova A.I., Esina M.N. (2008). “Additives Series EM as a bactericides and inhibitors of hydrogen sulfide corrosion of steel”. *Korrosia: materiali, zaschita* [Corrosion: materials, protection], no. 3, pp. 35 – 41. (In Russ.)
5. Plotnikova M.D., Medvedeva N.A., Shein A.B. (2014) “Study of electrokinetic characteristics "FLEK" inhibitors in neutral environments”. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya: Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya* [News of Higher Schools. Series: chemistry and chemical technology], vol. 57, no. 12, pp. 38 – 41. (In Russ.)
6. Plotnikova M.D., Shein A.B. (2013). “Corrosion inhibition of mild steel in acid and neutral medium”. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya: Khimiya I Khimicheskaya Tekhnologiya* [News of Higher Schools. Series: chemistry and chemical technology], vol. 56, no. 3, pp. 35 – 40. (In Russ.)
7. GOST. Unified system of protection from corrosion and ageing. (1990). 9.506-87: *Ingibitori korrozii metallov v vodno-neftianih sredah. Metodi opredelenia zaschitnoi sposobnosti*. [9.506-87: Corrosion inhibitors of metals in water-oil medium. Determine methods of protective properties], Izdatelstvo standartov, Moscow, RU. (In Russ.)
8. Hrustaliov U.A. (2000). Steel hydrogenation as a consequence of its destruction. *Vestnik tambovskogo universiteta. Seriya: Estestvennie I tehicheskie nauki*. [Vestnik Tambov University. Series: Natural and technical sciences], vol. 5, no. 2-3, pp. 234 – 236. (In Russ.)
9. Vigdorovich V.I., Sinshtina S.E., Tsigankova L.E., Oshe E.K. (2004). The effect of oxyethylated amines for corrosion and hydrogenation of carbon steel. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, vol. 40, no. 3, pp. 288 – 294. (In Russ.)
10. Frolov U.G. (2009). *Kurs kolloidnoi himii. Poverhnostnie iavlenia I dispersnie sistemi*. [Course of colloid chemistry. Surface phenome-

na and dispersed systems], Alians, Moscow, RU. (In Russ.).

11. *Abd El-Nabey B.A., Khamis E., Shaban M.A.E., Thompson G.E., Dawson J.L.* (1986). Impedance studies of the inhibition of the corrosion of mild

steel in 0.1 m sulphuric acid with 10% methanol by thiosemicarbazide derivatives. *Surface and Coat Technology*, vol. 28, no. 1, pp. 18-25. (In Engl).

Поступила в редакцию 19.09.2016 г.

Об авторах

Плотникова Мария Дмитриевна,
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
plotnikova-md@mail.ru

About the authors

Plotnikova Mariya Dmitrievna,
candidate of chemistry,
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
plotnikova-md@mail.ru

Медведева Наталья Александровна,
кандидат химических наук
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
nata-kladova@yandex.ru

Medvedeva Natalia Aleksandrovna,
candidate of chemistry,
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
nata-kladova@yandex.ru

Шеин Анатолий Борисович,
доктор химических наук, профессор
заведующий кафедрой физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
ashein@psu.ru

Shein Anatoliy Borisovich,
doctor of chemistry, professor,
Head of the Department of physical chemistry
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
ashein@psu.ru

Ерженков Максим Владиславович
студент
ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15.
QUAKE09@mail.ru

Erzhenkov Maksim Vladimirovich
student
Perm State University
614990, 15, Bukireva st., Perm, Russia.
QUAKE09@mail.ru

Информация для цитирования:

Плотникова М.Д., Медведева Н.А., Шеин А.Б. и др. Взаимосвязь электрокинетических и защитных характеристик ингибиторов «ФЛЭК» при коррозии малоуглеродистой стали в нейтральных водных средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2016. Вып. 3(23). С. 47–56.
DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-47-56.

Plotnikova M.D., Medvedeva N.A., Shein A.B. et al. *Vzaimosvyaz' elektrokineticheskikh i zaschitnykh kharakteristik ingibitorov «FLAK» pri korrozii malouglerodistoi stali v neitralnykh vodnykh sredakh* [Relationship between the electrokinetic and protective properties of inhibitors «FLAK» during the corrosion of mild steel in neutral water solutions] // *Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. CHEMISTRY*. 2016. № 3(23). P. 47–56. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2016-3-47-56.