

А.М. Бабкина, А.В. Мельникова, А.Б. Шеин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРОВ СОНКОР В КИСЛЫХ СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ

В статье приводятся результаты исследования коррозионно-электрохимического поведения, физико-механических и структурных характеристик малоуглеродистой стали (Ст3) в растворах соляной кислоты (0,1–2 моль/л), содержащих 0,2–0,6 г/л сероводорода в присутствии ингибиторов серии СОНКОР.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; кислота; защитное действие; сероводород

A.M. Babkina, A.V. Melnikova, A.B. Shein

Perm State University, Perm, Russia

INVESTIGATION OF THE EFFICIENCY OF INHIBITORS SONKOR IN ACIDIC SOLUTIONS CONTAINING HYDROGEN SULPHIDE

The article contains the results of the investigation of electrochemical and corrosion behavior as well as the mechanical and structural characteristics of mild steel (St3) in hydrochloric acid solutions (0,1–2,0 mol/l) with and without hydrogen sulphide and the influence of inhibitors SONKOR on corrosion process.

Keywords: corrosion; inhibitor; acid; protective action; hydrogen sulphide

Введение

Одним из наиболее эффективных и экономичных средств защиты от коррозии нефтепромыслового оборудования является применение ингибиторов. Ингибиторы коррозии – это органические и неорганические вещества, присутствие которых в небольших количествах резко снижает скорость растворения металла и уменьшает его возможные вредные последствия. Этот метод не требует сложного аппаратного оформления, может быть использован как на новом, так и на уже эксплуатируемом оборудовании [1]. На сегодняшний день производится и применяется множество ингибиторов коррозии на основе различных химических соединений. Однако поиск новых ингибиторов коррозии является актуальной задачей и продолжается в настоящее время. Как правило, современный ингибитор коррозии представляют собой сложную многокомпонентную композицию, обеспечивающую необходимый защитный эффект в той или иной среде. Исследование ингибиторов в широком диапазоне сред позволяет существенно расширить область их применения, что, в конечном счете, может благоприятно отразиться и на экономической составляющей.

Целью данной работы является оценка защитного действия ингибиторов серии СОНКОР в растворах соляной кислоты (0,1–2 моль/л), содержащих и не содержащих сероводород (0,2–0,6 г/л) посредством гравиметрических и поляризационных измерений, а также физико-механических и структурных исследований. Результаты выполненных ранее исследований представлены в работе [2].

Материалы и методика эксперимента

В качестве ингибиторов исследованы композиции СОНКОР [2], производимые ЗАО «Нефтехим» г. Уфа. Исследования проводили в водных растворах HCl концентраций 0,1–2 моль/л. Растворы готовили из реактивов марки «хч» на дистиллированной воде. В ряде экспериментов в раствор вводили H₂S (0,2–0,6 г/л), получаемый непосредственно в рабочем растворе из Na₂S. Известно, что агрессивность кислых сред существенно возрастает при наличии в них сероводорода, что предъявляет дополнительные требования при использовании ингибиторов в качестве средства защиты от сероводородной коррозии [3].

Электрод для коррозионных испытаний изготовлен из 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. Площадь рабочей поверхности составляла 0,65 см².

Электрохимические исследования осуществлялись на неподвижном электроде, армированном в эпоксидную смолу. Перед измерениями электрод зачищали на мелкозернистой шлифовальной бумаге, промывали дистиллированной водой, бидистиллятом, обезжиривали и выдерживали в рабочем растворе 0,5–1 ч до установления постоянного значения (ΔE не более 1 мВ за последние 10 мин) потенциала коррозии $E_{кор}$. Поляризационные кривые снимали в трехэлектродной ячейке ходом из катодной области в анодную со скоростью развертки потенциала 20 мВ/мин, используя электрохимический измерительный комплекс фирмы SOLARTRON 1280C (Великобритания). Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный, вспомогательный электрод

– платиновый. Потенциалы приведены относительно нормального водородного электрода.

Для гравиметрических испытаний использовали стальные пластинки прямоугольной формы размером 2,4*1,45*0,2 см, в которых для крепления были высверлены отверстия диаметром 0,3 см. Рабочая площадь поверхности составляла $8,5 \cdot 10^{-4}$ м². Образцы для исследования зачищали наждачной бумагой, обезжиривали спиртом, ополаскивали дистиллированной водой, высушивали и взвешивали. Далее образцы погружали в соответствующие растворы на 24 ч. По окончании эксперимента образцы извлекали, промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии мягким ластиком, просушивали фильтровальной бумагой и вновь взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

Оценка коррозионных разрушений поверхности исследуемых образцов была произведена оптическим методом с помощью микроскопа OLYMPUS BX51M с системой визуализации изображений.

Для оценки влияния коррозии на механические свойства стали и роли исследуемых ингибиторов в этом процессе исследовали прочность стали на разрыв. Динамическое растяжение проволочных образцов осуществляли на установке ИР 5081. Испытания на разрыв проводили после выдержки образцов при потенциале коррозии в растворе 2М НСl в течение 24 ч и в растворе, содержащем сероводород в течение 4 ч, без и с добавкой ингибитора.

Действие ингибиторов оценивали по коэффициенту потери прочности K_p , рассчитываемому по формуле

$$K_p = [(\sigma_0 - \sigma) / \sigma_0] \cdot 100\%$$

где σ_0 и σ – предел прочности исследуемой стали до и после испытания в коррозионной среде.

Результаты и их обсуждение

В работе определена скорость коррозии стали Ст3 в чистых растворах НСl и в растворах НСl+H₂S, а также скорость коррозии в присутствии заданного количества ингибитора. Согласно результатам испытаний, проведенным в НСl (0,1М; 2М), скорость коррозии Ст3 возрастает с увеличением концентрации кислоты с 0,478 г/м²*ч до 1,070 г/м²*ч, в 0,1М НСl и 2М НСl растворах соответственно (табл.1). Защитное действие композиций СОНКОР также возрастает с увеличением концентрации кислоты и добавки в растворе. Наибольшую эффективность в данных средах проявляет ингибитор СОНКОР 9801 (Z = 85,33 %) остальные добавки менее эффективны.

Результаты влияния H₂S на скорость коррозии стали в растворе 2М НСl приведены в табл. 2. Введение сероводорода существенно ускоряет коррозию стали – с 1,070 г/м²*ч до 2,798 г/м²*ч (концентрация H₂S = 0.2 г/л) и до 5,523 г/м²*ч (концентрация H₂S = 0.6 г/л). Однако исследованные ингибиторы СОНКОР в средах, содержащих сероводород, заметно повышают свою эффективность. Так, если в отсутствие сероводорода их защитное действие Z составляет в 2 М НСl 76–85 % (табл. 1), то в присутствии 0,2 г/л H₂S Z = 82–89 %, а в присутствии 0,6 г/л H₂S Z = 89–94 %. Наиболее эффективными ингибиторами в сероводородсодержащих средах являются ингибиторы СОНКОР 9801 и СОНКОР 9920 А.

Таблица 1

Показатели коррозии Ст3 в растворе HCl в присутствии 0,1 г/л ингибиторов

Ингибитор (0, 1 г/л)	0,1 М HCl			2 М HCl		
	K, г/м ² ·ч	Z, %	γ	K, г/м ² ·ч	Z, %	γ
Без ингибитора	0,478	-	-	1,070	-	-
СОНКОР 9021 С	0,209	56,3	2,3	0,250	76,6	4,3
СОНКОР 9510 А	0,207	56,7	2,3	0,225	79,0	4,8
СОНКОР 9701	0,207	56,7	2,3	0,216	79,8	4,9
СОНКОР 9801	0,219	54,2	2,2	0,157	85,3	6,8
СОНКОР 9920 А	0,182	61,9	2,6	0,235	78,0	4,5

Таблица 2

Показатели коррозии Ст3 в растворе 2 М HCl + H₂S в присутствии 0,1 г/л ингибиторов

Ингибитор (0, 1 г/л)	0,2 г/л H ₂ S			0,6 г/л H ₂ S		
	K, г/м ² ·ч	Z, %	γ	K, г/м ² ·ч	Z, %	γ
Без ингибитора	2,798	-	-	5,523	-	-
СОНКОР 9021 С	0,490	82,5	5,7	0,588	89,4	9,4
СОНКОР 9510 А	0,353	87,4	7,9	0,446	91,9	12,4
СОНКОР 9701	0,441	84,2	6,3	0,368	93,3	15,0
СОНКОР 9801	0,299	89,3	9,4	0,324	94,1	17,1
СОНКОР 9920 А	0,294	89,5	9,5	0,343	93,8	16,1

Повышение защитного действия ингибиторов в присутствии сероводорода, вероятно, обусловлено синергетическим действием ингибирующей добавки и H₂S. Органические добавки вступают в химическое взаимодействие с H₂S, образуя на поверхности стали защитную пленку из нерастворимых соединений. Скорость коррозии в ингибированных растворах за один и тот же промежуток времени меньше, чем в неингибированных, – это говорит о совместном влиянии ингибитора и экранирующего слоя продуктов коррозии.

После 24 – часовой выдержки Ст3 в растворе 2М HCl+0,6г/л H₂S на поверхности стали появляются вздутия в виде пузырей (блистеры), которые видны невооруженным

взглядом (рис. 1, а). При зачистке образца под данными вздутиями, образовавшимися вследствие коррозии и наводороживания, проявлялись пустоты. При исследовании поверхности образцов с помощью микроскопа, были обнаружены локальные питтинговые разрушения (рис. 1, б). После введения ингибиторов в раствор 2М HCl+0,6 г/л H₂S заметно (рис. 1, в–г) уменьшение количества дефектов, поверхность образцов сохраняется более ровная и гладкая. Имеется незначительный растрав, но в сравнении с образцом, выдержанным в растворе без ингибиторов, растрав существенно меньше.

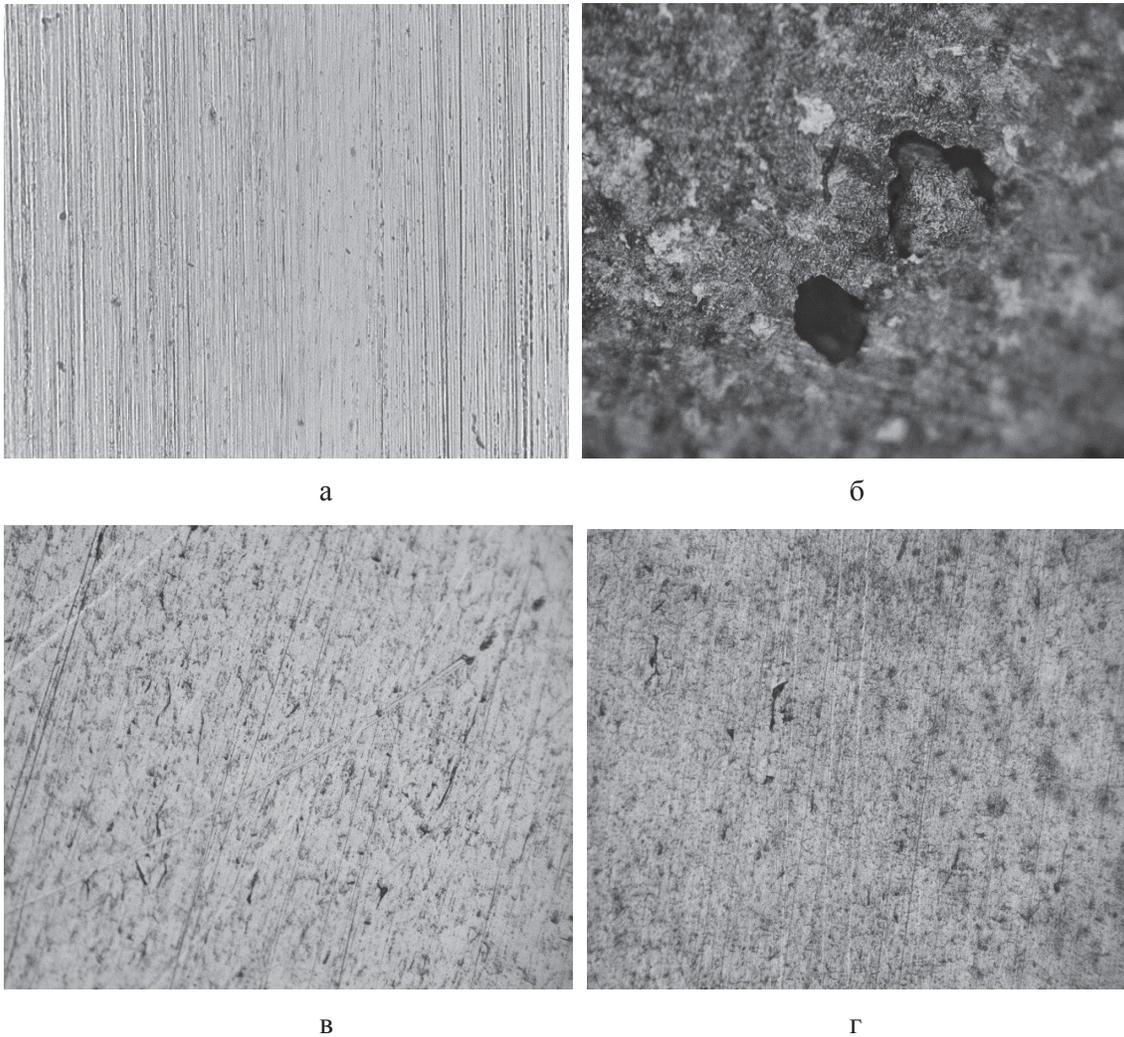


Рис. 1. Микроструктура поверхности Ст3 в исходном состоянии (а) и после выдержки в растворе 2М НСl+0,6 Н₂S (б-г): б – без ингибитора; в – 0,1 г/л СОНКОР 9801; г – 0,1 г/л СОНКОР 9920 А

Результаты поляризационных исследований коррозионно-электрохимического поведения стали Ст3 в растворах НСl и НСl +

Н₂S без ингибиторов и в присутствии композиций СОНКОР приведены на рис. 2, 3 и в табл. 3, 4.

Таблица 3

**Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в 2М растворе HCl
в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СОНКОР**

Ингибитор (0, 1 г/л)	$-E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	$Z_{гр}$, %	$Z_{э/х}$, %
Без ингибитора	0,233	69	102	2,874	-	-
СОНКОР 9021 С	0,203	97	106	0,747	76,64	74,00
СОНКОР 9510 А	0,201	90	98	0,514	78,97	82,11
СОНКОР 9701	0,228	113	101	0,798	79,81	72,23
СОНКОР 9801	0,180	91	141	0,315	85,33	89,04
СОНКОР 9920 А	0,217	97	103	0,620	78,04	78,43

Таблица 4

**Коррозионно-электрохимические характеристики Ст3 в растворе 2М HCl
с добавлением H₂S (0,6 г/л) в присутствии 0,1 г/л ингибиторов СОНКОР**

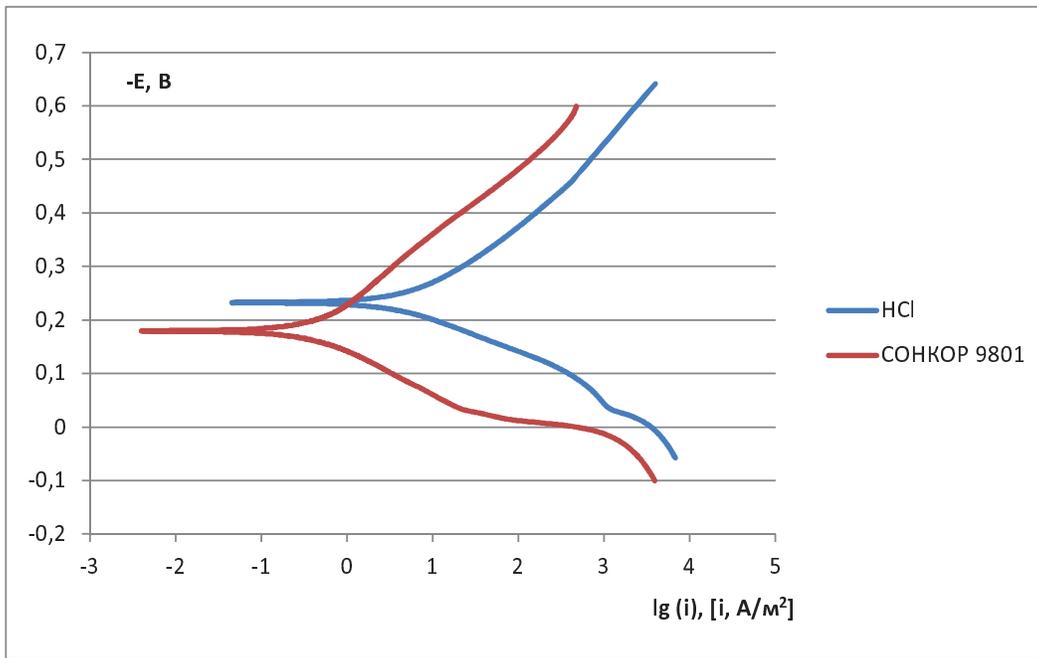
Ингибиторы (0,1 г/л)	$-E_{кор}$, В	b_a , мВ	b_k , мВ	$i_{кор}$, А/м ²	Z_r , %	$Z_{э/х}$, %
Без ингибитора	0,234	82	143	6,423	-	-
СОНКОР 9021С	0,220	56	119	2,779	89,35	56,73
СОНКОР 9510 А	0,206	52	99	0,846	91,92	86,83
СОНКОР 9701	0,228	50	86	1,058	93,34	83,52
СОНКОР 9801	0,210	54	87	0,729	94,13	88,65
СОНКОР 9920 А	0,198	48	108	0,735	93,79	88,56

Введение композиций в раствор 2 М HCl приводит к снижению тока коррозии (с 2,874 А/м² в 1 М HCl до 0,315 А/м² с добавкой 9801).

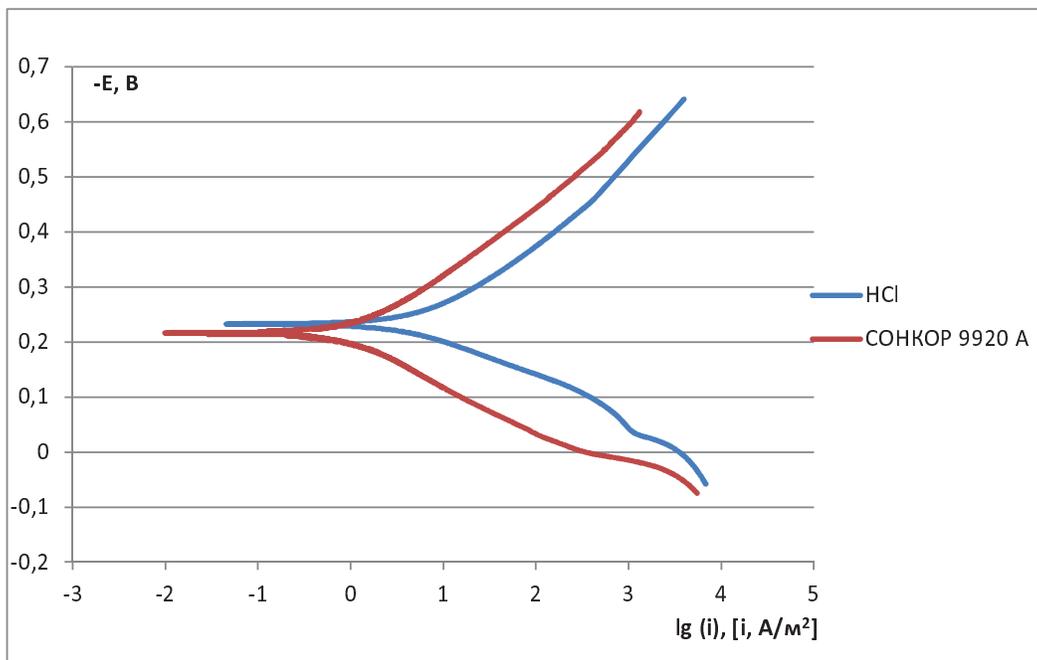
Ингибиторы серии СОНКОР можно отнести к ингибиторам смешанного типа, поскольку они тормозят оба парциальных электрохимических процесса – катодное выделение водорода и анодное растворение металла (рис. 2, 3).

Расхождение между значениями защитного эффекта, полученными гравиметрическими

(Z_r) и электрохимическими ($Z_{э/х}$) методами, можно связать с конечной скоростью адсорбции ингибитора, а также с временным фактором. Так, при гравиметрических испытаниях выдержка образцов составляла 24 ч и скорость коррозии определялась за все это время, а при электрохимических испытаниях образцы выдерживались в растворе лишь до установления потенциала коррозии, после чего определялась скорость коррозии в данный момент времени.

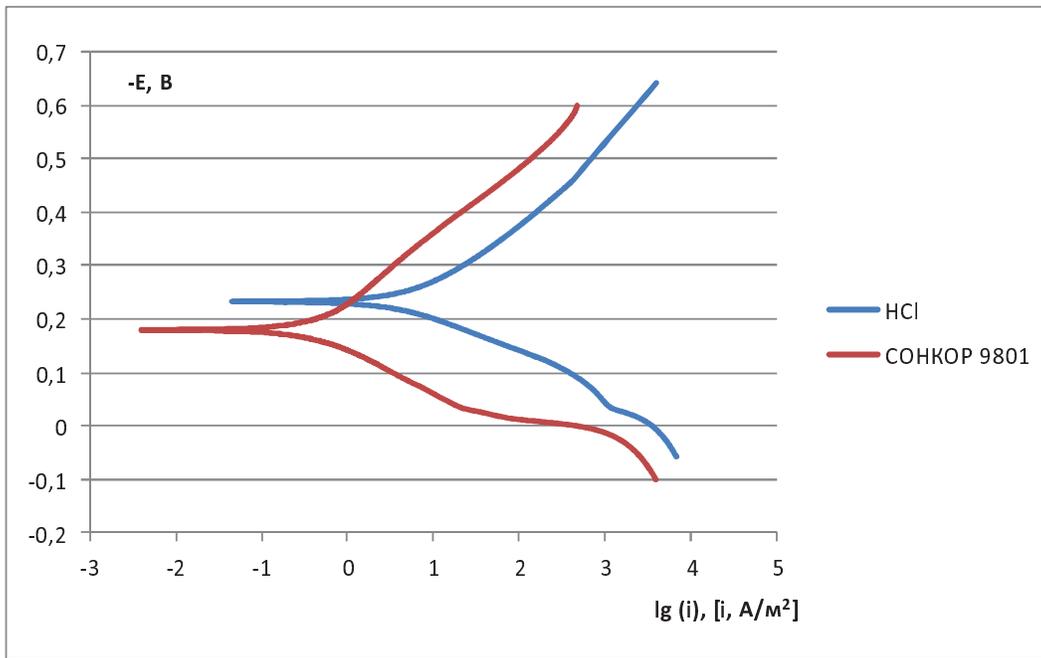


а

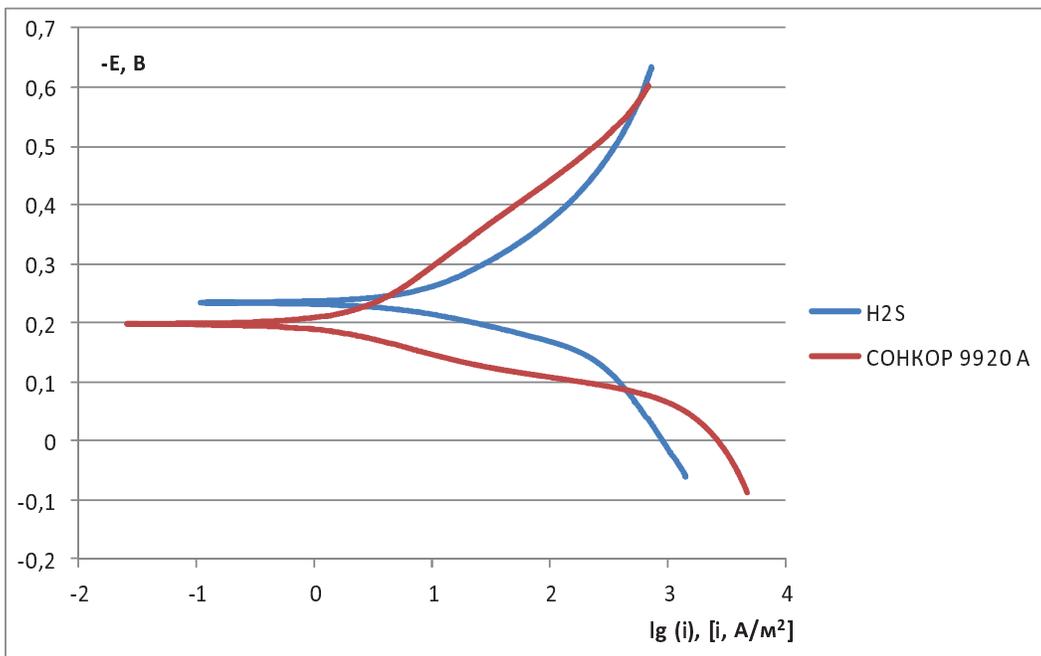


б

Рис. 2. Поляризационные кривые Ст3 в 2М НСl без ингибитора и в присутствии ингибиторов СОHКОП 9801 (а) и СОHКОП 9920 А (б)



а



б

Рис. 3. Поляризационные кривые Ст3 в 2М НСl + 0,6 г/л Н₂S без ингибитора и в присутствии ингибиторов СОНКОР 9801 (а) и СОНКОР 9920 А (б)

Из данных, представленных в табл. 3, 4, видно, что добавление сероводорода в раствор 2М НСl увеличивает ток коррозии (с 2,874 в 2М НСl до 6,423 А/м² в 2М НСl+0,6 г/л

Н₂S), следовательно, возрастает скорость коррозии. Процесс коррозии в растворах с сероводородом проходит с водородной деполяризацией, которая характеризуется

возможностью появления водородной хрупкости металла, что зачастую приводит к возникновению трещин при постоянно действующем напряжении.

Добавление ингибиторов в раствор приводит к сдвигу кривых в область более низких токов (без ингибитора ток коррозии составляет 6,423, а при введении ингибиторов в раствор – 0,729–2,779 А/м²), что указывает на эффективность промышленных композиций марки СОНКОР в качестве ингибиторов коррозии.

В перечень свойств, которыми должны обладать современные ингибиторы коррозии,

входит защита металлов от потери прочностных характеристик и охрупчивания стали. В связи с этим представляло интерес испытание стальных проволочных образцов на разрыв после экспозиции образцов в исследуемых растворах кислоты. Значения пределов прочности стальных проволочных образцов и коэффициентов потери прочности представлены в табл. 5 и 6 соответственно. Предел прочности Ст3 в состоянии поставки $\sigma_0 = 280960$ МПа. Коррозия и наводороживание приводят к уменьшению этого значения.

Таблица 5

Предел прочности стали (σ) после экспозиции Ст3 в растворе HCl и HCl + H₂S средах без и в присутствии 0,1 г/л ингибиторов, мПа

Инг-р Среда	-	СОНКОР 9021 С	СОНКОР 9510 А	СОНКОР 9701	СОНКОР 9801	СОНКОР 9920А
2 М HCl	226640	252100	258330	245310	267380	263560
2 М HCl + 0,6 г/л H ₂ S	123220	258610	259600	244600	212490	251680

Расчет коэффициентов потери прочности показал, что все исследованные композиции защищают сталь от потери прочностных характеристик в данных растворах. Наиболее

эффективными ингибиторами в 2М HCl являются СОНКОР 9801 и 9920 А, а в растворе с сероводородом – СОНКОР 9021 С и 9510 А.

Таблица 6

Коэффициент потери прочности стали (K_p) после испытания Ст3 в разных средах без и в присутствии 0,1 г/л ингибиторов, %

Инг-р Среда	-	СОНКОР 9021 С	СОНКОР 9510 А	СОНКОР 9701	СОНКОР 9801	СОНКОР 9920А
2 М HCl	19,3	10,3	8,0	12,7	4,8	6,2
2 М HCl + 0,6 г/л H ₂ S	56,1	8,0	7,6	12,9	24,4	10,4

Выводы

1. В результате исследования защитного действия (Z) ингибиторов серии СОНКОР на стали Ст3 в растворах 0,1 и 2 М HCl гравиметрическим методом установлено, что данные композиции обладают умеренным Z (до 80 %), возрастающим с увеличением концентрации растворов кислот. Максимальным защитным действием в 2 М HCl (Z=89 %) обладает ингибитор СОНКОР 9801. Оптимальной концентрацией для ингибиторов является 0,1 г/л.
2. Введение сероводорода в раствор 2М HCl существенно ускоряет коррозию стали Ст3, что может быть связано с участием H₂S в качестве дополнительного катодного деполяризатора. Так, C_{H₂S} = 600 мг/л ускоряет коррозию в 5,1 раз.
3. Ингибирующее действие композиций СОНКОР в сероводородсодержащих средах заметно увеличивается. Так, Z ингибитора СОНКОР 9920А при C_{инг}= 0,1 г/л в 2М HCl равно 78,04 %, а в этом же растворе в присутствии C_{H₂S}= 600 мг/л Z=93,79 %.
4. Методом поляризационных кривых установлено, что исследованные ингибиторы СОНКОР относятся к классу ингибиторов смешанного типа, так как тормозят обе парциальные электродные реакции: катодное выделение водорода и анодное растворение металла. В растворах HCl ингибиторы в равной мере тормозят оба процесса.
5. Методом динамического растяжения проволочных образцов доказано, что ингибиторы СОНКОР сохраняют механическую прочность стали. Расчет коэффициентов потери прочности показал,

что все исследованные композиции защищают сталь от коррозии и наводороживания в данных растворах. Наиболее эффективными ингибиторами в 2М HCl являются СОНКОР 9801 и 9920 А, а в растворе с сероводородом – СОНКОР 9021 С и 9510 А.

Библиографический список

1. Саакян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с.
2. Фигильянтов А.П., Мельникова А.В., Шеин А.Б. Защита от коррозии малоуглеродистой стали в кислых средах ингибиторами серии СОНКОР // Известия Вузов. Химия и химическая технология. 2015. Т.58, № 11. С. 61–65.
3. Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. Л.: Химия, 1986. 144 с.

References

1. Saakiyan, L.S., Efremov A.P., Soboleva I.A. (1988), *Povushenie korrozionnoi stoikosti neftegazopromuslovogo oborudovaniya* [Increasing of the resistance of oil and gas equipment against corrosion], Nedra, Moscow, SU. (In Russ.).
2. Figilyantov, A.P., Melnikova A.V., Shein A.B. (2015), Protection of mild steel against corrosion in acidic media by inhibitors SONCOR, *Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2015, no. 11(58), pp. 61–65. (In Russ.).
3. Reshetnikov S.M. (1986), *Inhibitory korrozii metallov* [Inhibitors of metal corrosion], Khimiya, Leningrad, Su. (In Russ.).

Об авторах

Бабкина Ангелина Михайловна,
студент, кафедра физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Мельникова Анастасия Вячеславовна,
магистр, кафедра физической химии,
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Шейн 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

About the authors

Babkina Angelina Mikhailovna,
graduate student, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Melnikova Anastasiya Vyacheslavovna,
post-graduate student, Department of physical
chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

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

Информация для цитирования

Бабкина А.М., Мельникова А.В., Шейн А.Б. Исследование эффективности ингибиторов СОНКОР в кислых сероводородсодержащих средах // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 260–270. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-260-270

Babkina A.M., Melnikova A.V., Shein A.B. *Issledovanie effektivnosti ingibitorov SONKOR v kislykh serovodorodsoderzhaschikh sredakh* [Investigation of the efficiency of inhibitors SONKOR in acidic solutions containing hydrogen sulphide] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 260–270. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-260-270