

УДК 620.197.3

DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-279-287

М.Д. Плотникова, М.А. Федотова, П.Ю. Илюшин

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИЙ СПГК
В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ МАЛОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ**

Изучено защитное действие ингибиторов СПГК-И1 и СПГК-И2 (производство ООО «НПП Спецавиа») в условиях коррозии малоуглеродистой стали в 3 %-ном растворе NaCl, в среде НАСЕ, состава, г/л: NaCl – 5; CH₃COOH – 0,25, pH – 3,2-3,5 и 10 %-ном растворе HCl в диапазоне концентраций 25–200 мг/л. Показано, что ингибиторы эффективно тормозят процесс коррозии, являясь ингибиторами катодно-анодного типа. Методом оценки механической прочности стальных образцов на разрыв установлено, что ингибиторы СПГК не способны предотвратить охрупчивание стали в перечисленных средах.

Ключевые слова: коррозия; ингибитор; соляная кислота; малоуглеродистая сталь; хлорид натрия**INVESTIGATION OF INDUSTRIAL COMPOSITIONS SPGK
AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL****M.D. Plotnikova, M.A. Fedotova, P.I. Pliushin**

Perm State University, Perm, Russia

Protective effect of inhibitors SPGK-I1 and SPGK-I2 (production of "NPP Spetsavia") in conditions of corrosion of mild steel in 3% solution of NaCl, in the media NACE, composition, g/l: NaCl – 5; -0,25 CH₃COOH, pH – 3.2-3.5 and 10 % solution of HCl in a concentration range of 25 - 200 mg/l was researched. It is shown that the inhibitors effectively slow down the rate of corrosion process, as inhibitors of the cathode-anode type. Method of estimating the mechanical strength of steel samples allowed to establish that inhibitors of SPGK not able to prevent embrittlement of steel in these conditions.

Keywords: corrosion; inhibitor; hydrochloric acid; mild steel; sodium chloride

Введение

Известно что коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования заметно сокращает срок его эксплуатации. Причина высокой скорости формирования коррозионных разрушений связана с составом добываемой и перерабатываемой нефти, содержащей деполаризаторы, способствующие процессу наводороживания металла, которое ведет к потере механических свойств, охрупчиванию, растрескиванию. Агрессивность нефти определяется обводненностью месторождений, осложняющей процессы ее добычи и переработки, вследствие высокой степени минерализации среды. Все выше-перечисленные факторы часто сводят срок службы оборудования к минимальному – 1,5–2 года вместо 10–15 запланированных [1–2].

Среди разнообразия защитных методов предпочтение отдается тем, которые не требуют больших материальных вложений, обладают универсальностью действия и не вызывают резкого изменения техники и технологии добычи нефти. Применение ингибиторов в этих случаях является одним из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов в различных агрессивных средах [3].

Несмотря на большое количество существующих замедлителей коррозии [4–7], продолжается постоянный поиск новых композиций, которые окажутся более эффективными и универсальными.

Целью данной работы является исследование эффективности действия композиций СПГК в качестве ингибиторов коррозии в кислых и нейтральных средах, с помощью

гравиметрических и поляризационных испытаний, а также определение их влияния на процесс наводороживания стали.

Методика эксперимента

Коррозионные гравиметрические испытания 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. Электрохимические измерения и испытание на разрыв осуществляли на проволочных образцах, изготовленных из стали марки 08 КП состава, % мас.: Fe – 98,68; C – 0,11; Mn – 0,5; Si – 0,03; P – 0,035; S – 0,04; Cr – 0,1; Ni – 0,25; Cu – 0,25.

В качестве ингибиторов были исследованы промышленные композиции производства ООО «НПП Спецавиа», СПГК-И1 и СПГК-И2. Концентрация ингибиторов варьировалась в диапазоне 25–200 мг/л.

Для гравиметрических коррозионных испытаний использовали образцы в виде пластин прямоугольной формы размером 20x30x3 мм. Продолжительность эксперимента составляла 24 часа. На основании полученных результатов был рассчитан суммарный ингибиторный эффект исследуемых композиций $Z_{\Sigma} = (K_1^0 - K_1^{inh}) / K_1^0 \times 100\%$ и степень ингибирования $\gamma = \frac{K_0}{K}$.

Исследование механизма действия ингибиторов, оценка их влияния на парциальные электрохимические процессы на стали были выполнены с использованием метода поляризационных кривых.

Коррозионные электрохимические испытания проводили в ингибированных и неингибированных средах, с использованием

электро-химического измерительного комплекса Autolab PGSTAT 302N в трехэлектродной ячейке. Скорость развертки потенциала составляла 0,2 мВ/с. Предварительная выдержка рабочего электрода в растворе до начала измерения составляла 30 мин. Потенциалы пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

Коррозионные гравиметрические испытания и электрохимические измерения проводились при комнатной температуре. В качестве рабочих сред использовались: 3 %-ный раствор NaCl, среда NACE, состава, г/л: NaCl – 5; CH₃COOH – 0,25, pH – 3,2–3,5 и 10 %-ный раствор HCl. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода, а также соляная кислота и соли квалификации «хч».

Динамическое растяжение проволочных образцов осуществляли на установке МР 005. Фиксировали разрывную прочность. Испытания на разрыв проводили после катодной поляризации в течение 3 ч в 10 %-ном растворе HCl либо после выдержки образцов в фоновом электролите без и с добавкой ингибитора в течение 24 ч в среде NACE. Действие ингибиторов оценивали по коэффициенту потери прочности:

$$K_p = [(\sigma_0 - \sigma) / \sigma_0] \cdot 100\% \quad (1)$$

где σ_0 и σ – предел прочности исследуемой стали, необработанной и обработанной в коррозионной среде.

Структуру изломов образцов без и в присутствии ингибиторов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N.

Для определения диапазона рабочих концентраций исследуемых ингибиторов проводили сталогмометрический анализ их водных растворов. Поверхностное натяжение исследуемого раствора вычисляли по формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{n_0}{n_x},$$

где σ и σ_0 – поверхностное натяжение исследуемого раствора и растворителя; n_x , n_0 – число капель исследуемого раствора и растворителя, вытекающих из заданного объема сталогмометра.

Сначала проводили измерения с фоновым электролитом, затем с исследуемыми ингибиторами от меньшей концентрации к большей.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис 1 изображены изотермы поверхностного натяжения композиций СПГК, анализ которых позволил выбрать диапазон рабочих концентраций. Видно, что в области концентраций 0,15 г/л в обоих случаях имеется перегиб, следовательно, именно в этой точке в водных растворах композиций СПГК наблюдается критическая концентрация мицеллообразования (ККМ). Как известно, ККМ соответствует области формирования цилиндрических мицелл, которые в свою очередь адсорбируются наилучшим образом. Этим объясняется выбор диапазона рабочих концентраций композиций для гравиметрических и поляризационных измерений.

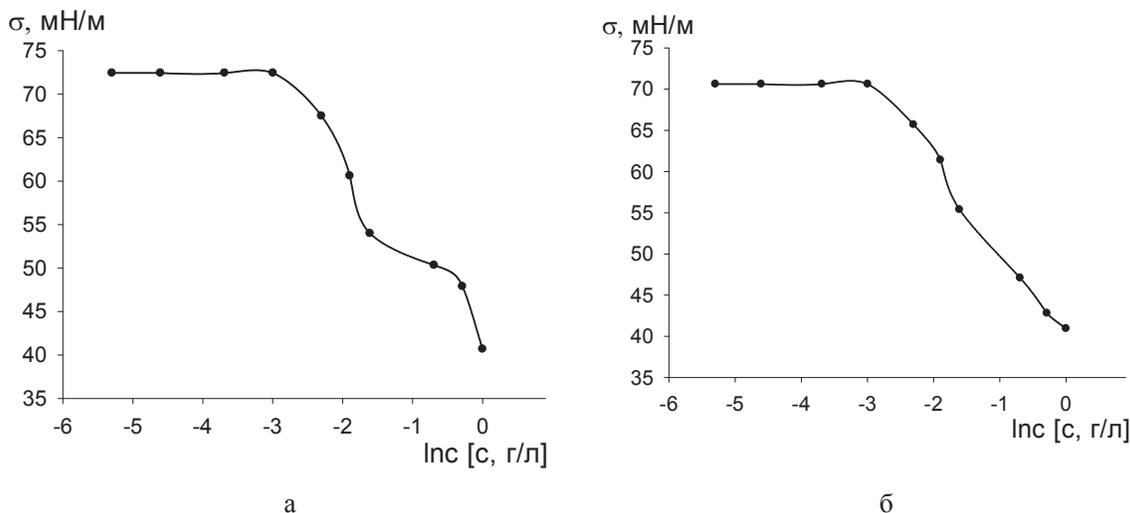


Рис. 1. Изотерма поверхностного натяжения СПГК-И1 (а) и СПГК-И2 (б) в NaCl 3 %-ном

Результаты коррозионных гравиметрических испытаний исследуемых композиций в NaCl 3 %-ном (табл 1) показывают, что величина защитного действия обоих ингибиторов не превышает 32 %. Прослеживается связь влияния ингибиторов на скорость коррозионных процессов с

концентрацией. Защитное действие СПГК-И1 несколько выше, чем СПГК-И2, но в обоих случаях оно оказывается меньше необходимого, при котором указанные композиции могли бы рассматриваться в качестве ингибиторов в данной среде [7].

Таблица 1

Основные показатели коррозии Ст3 в растворе NaCl 3 %-ном в присутствии исследуемых композиций СПГК

Ингибитор	С, г/л	Показатели коррозии			Ингибитор	С, г/л	Показатели коррозии		
		К, г/м ² ·ч	Z, %	γ			К, г/м ² ·ч	Z, %	γ
СПГК-И1	0	0,062	0	1	СПГК-И2	0	0,066	0	1
	0,025	0,062	0,6	1,01		0,025	0,063	4,1	1,04
	0,05	0,058	5,8	1,06		0,05	0,063	5,0	1,05
	0,075	0,057	8,4	1,09		0,075	0,061	7,4	1,08
	0,1	0,047	24,7	1,33		0,1	0,06	8,8	1,1
	0,15	0,043	31,3	1,45		0,15	0,057	13,9	1,16
	0,2	0,056	9,5	1,11		0,2	0,06	9,1	1,1

Дальнейшее изучение влияния композиций СПГК на скорость коррозии в NaCl 3 %-ном (нейтральных высокоминерализованных средах) не представляет практического интереса.

Результаты аналогичных испытаний в среде NACE (рН = 3,3) представлены в табл. 2. Видно, что защитное действие композиции СПГК в этом случае выше, чем в 3 %-ном растворе NaCl. Так $Z=60,7\%$ для СПГК-И1 и $Z=69,2\%$ для СПГК-И2 достигается уже при

концентрации ингибиторов 0,025 г/л. Дальнейшее увеличение концентрации влечет за собой увеличение защитного действия. В обоих случаях максимум защитного действия достигается при концентрации 0,15 г/л и равен 71,5 % и 79,4 % для СПГК-И1 и СПГК-И2 соответственно.

Таблица 2

Основные показатели коррозии Ст3 в NACE в присутствии исследуемых композиций СПГК

Название композиции	С, г/л	Показатели коррозии			Название композиции	С, г/л	Показатели коррозии		
		К, г/м ² ·ч	Z, %	γ			К, г/м ² ·ч	Z, %	γ
СПГК-И1	0	0,320	-	1,00	СПГК-И2	0	0,482	-	1,00
	0,025	0,126	60,7	2,55		0,025	0,149	69,2	3,25
	0,05	0,115	63,9	2,78		0,05	0,149	69,1	3,23
	0,075	0,115	64,0	2,78		0,075	0,103	78,6	4,66
	0,1	0,095	70,3	3,37		0,1	0,103	78,6	4,66
	0,15	0,091	71,5	3,51		0,15	0,099	79,4	4,86
	0,2	0,101	68,5	3,18		0,2	0,126	73,9	3,83

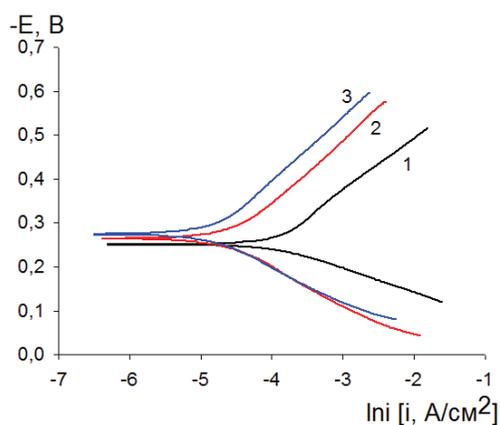
Максимальная эффективность ингибиторов коррозии СПГК, согласно гравиметрическим испытаниям, наблюдается в 10 %-ном растворе HCl (табл. 3). В этих условиях максимальное значение Z показывает ингибитор СПГК-И1 (92,3 %), для СПГК-И2 Z несколько ниже (82,2 %).

По результатам гравиметрических испытаний Ст3 в трех различных коррозионных средах можно сделать вывод, что данные композиции не работают в нейтральных средах. Представляет интерес изучение защитных свойств СПГК в качестве ингибиторов только в слабокислых и кислых средах (NACE и 10 % HCl).

**Основные показатели коррозии ст3 в HCl 10 %-ной
в присутствии исследуемых композиций СПГК**

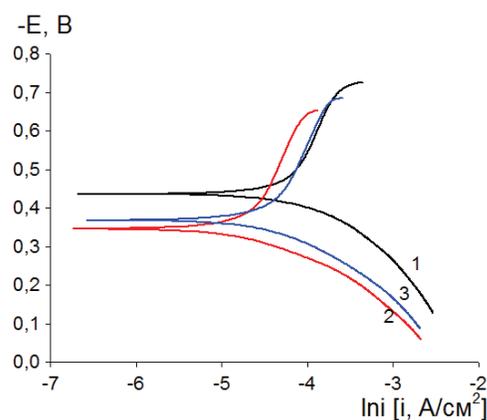
Ингибитор	С, г/л	Показатели коррозии			Ингибитор	С, г/л	Показатели коррозии		
		К, г/м ² ·ч	Z,%	γ			К, г/м ² ·ч	Z,%	γ
СПГК-И1	0	9,834	-	-	СПГК-И2	0	9,83	-	-
	0,025	1,571	84,0	6,26		0,025	3,77	61,6	2,61
	0,05	1,574	84,0	6,25		0,05	4,57	53,6	2,15
	0,075	1,574	84,0	6,25		0,075	4,57	53,6	2,15
	0,1	1,565	84,1	6,29		0,1	3,97	59,6	2,48
	0,15	0,755	92,3	13,03		0,15	1,75	82,2	5,62
	0,2	1,037	89,5	9,48		0,2	2,31	76,5	4,25

На рис 2 а представлены поляризационные кривые стали 08 КП в 10 %-ной соляной кислоте без ингибиторов и в присутствии ингибиторов СПГК. По взаимному расположению кривых видно, что в данной среде исследуемые композиции проявляют себя как ингибиторы смешанного типа, т.е. влияют на скорость как катодного, так и анодного процессов.



а

Поларизационные кривые стали 08 КП в среде NACE (рис. 2, б) показывают, что композиции СПГК проявляют себя как ингибиторы анодного действия, так как преимущественно оказывают влияние на скорость анодной парциальной электрохимической реакции.



б

Поларизационные кривые стали 08 КП в 10 %-ной HCl (а) и в среде NACE (б):
1 – без ингибитора; 2 – в присутствии 0,15 г/л 2- СПГК-И1; 3 – СПГК-И2

Отметим что при комплексном исследовании эффективности ингибиторов в условиях коррозии металлов необходимо изучить не только их влияние на общую коррозию и парциальные электрохимические процессы, но и на наводороживание. Это связано с тем, что проникновение водорода в металл приводит к ухудшению его эксплуатационных свойств [7–9]. Происходит охрупчивание, уменьшается сопротивление механическим напряжениям из-за потери пластичности. Поэтому для комплексной оценки эффективности ингибитора необходимо исследовать его влияние на процессы наводороживания стали.

Прочностные характеристики стали 08 КП после динамических механических испытаний на разрыв представлены в табл 4. Предел

прочности стали в состоянии поставки 437 МПа после наводороживания, как в среде NACE, так и в 10 %-ном растворе HCl предел прочности значительно уменьшается и составляет 305 МПа и 234 МПа соответственно.

При введении ингибиторов в концентрации эффективной для гравиметрических испытаний в 10 %-ном растворе HCl предел прочности уменьшается. Следовательно, можно сделать вывод, что при данной концентрации композиции не являются ингибиторами наводороживания и даже стимулируют этот процесс. При введении композиций в среду NACE пределы прочности незначительно, но возрастают. Значения коэффициентов потери прочности также представлены в табл 4.

Таблица 4

Прочностные характеристики стали после наводороживания в различных коррозионных средах без и в присутствии ингибиторов

Ингибитор	Предел прочности (σ), МПа			Коэффициент потери прочности K_p , %		
	-	СПГК-И1	СПГК-И2	-	СПГК-И1	СПГК-И2
Среда						
HCl 10%	305	291	277	–	–	–
NACE	234	247	249	30,2	33,4	36,6

Согласно [10], по достижению предела прочности на образце возникает локальное разрушение, а именно образование в нем шейки. Дальнейшая деформация сводится к сужению шейки, именно в этой области происходит завершающее разрушение образца – разрыв. Таким образом, исследуемые композиции не препятствуют наводороживанию и не могут выступать в качестве ингибиторов этого процесса.

По результатам проделанной работы можно дать рекомендации по области применения композиций ингибиторов СПГК. Так, наиболее целесообразно использование ингибиторов в кислых средах (ингибиторы кислотной обработки скважин, ингибиторы травления). Однако длительное пребывание металлоконструкций в агрессивной среде в присутствии ингибиторов СПГК нежелательно, так как это ведет к охрупчиванию материала.

Библиографический список

1. *Ибрагимов Н.Г.* Осложнения в нефтедобыче. Уфа: Монография, 2003. 302 с.
2. *Латыпов О.Р.* Применение ингибиторов для защиты нефтепромысловых объектов от коррозии. Уфа: Монография, 2016. 142 с.
3. *Хайдарова Г.Р.* Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. 2014. № 6. С. 286–287.
4. *Плотникова М.Д., Шеин А.Б.* Ингибирование коррозии малоуглеродистой стали в кислых и нейтральных средах // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56, № 3. С. 35–40.
5. *Кузнецов Ю. И., Фролова Л. В.* Ингибиторы сероводородной коррозии и наводороживания сталей // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 8. С. 11–15.
6. *Цыганкова Л.Е., Есина М.Н., Стрельникова К.О., и др.* Ингибиторы сероводородной и углекислотной коррозии полифункционального действия // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 13–19.
7. *Плотникова М.Д., Шеин А.Б.* Антикоррозионная защита малоуглеродистой стали ингибиторами серии «ФЛЭК» // Вестник Тамбовского университета. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т.18, №5. С. 2309–2313.
8. *Ким Я.Р., Кичигин В.И., Цыганкова Л.Е.* Ингибирование коррозии и наводороживание стали в модельных пластовых водах. // Коррозия: материалы, защита. 2005. № 8. С. 30–37.
9. *Кузнецов В.В., Халдеев Г.В., Кичигин В.И.* Наводороживание металлов в электролитах. М.: Машиностроение, 1993. 244 с.
10. *Каллистер У., Ретвич Д.* Материаловедение: от технологии к применению (металлы, керамика, полимеры). СПб.: Научные основы и технологии, 2011. 896 с.
1. *Ibragimov N.G.* (2003), *Oslozhneniia v neftedobyche* [Complications in oil production], Monografiia, Ufa, SU. (In Russ).
2. *Latypov O.R.* (2016), *Primenenie ingibitorov dlia zachshity neftepromyslovyh obektov* [The application of inhibitors to protect oilfield facilities from corrosion], Monografiia, Ufa, SU. (In Russ).
3. *Haidarova G.R.* (2014), *Corrosion inhibitors for protection of oilfield equipment*, *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniia*, 2014, no. 6, pp. 286–287. (In Russ).
4. *Plotnikova M.D., Shein A.B.* (2013), *Corrosion inhibition of mild steel in acidic and neutral medias*, *Izvestiya Vuzov. Chemistry and Chemical Technology*, 2013, no. 3 (56), pp. 35–40. (In Russ).
5. *Kuznetsov U.I., Frolova K.V.* (2004), *Inhibitors of hydrogen sulfide corrosion and hydrogenation of steel*, *Korrozia: materially, zashchita*, 2004, no. 8, pp. 11–15. (In Russ).
6. *Tsygankova L.E., Esina M.N., Strelnikova K.O., Lebedev P.V.* (2012), *Inhibitors of hydrogen sulfide and carbon dioxide corrosion of polyfunctional action*, *Korrozia: materially, zashchita*, 2012, no. 1, pp. 13–19. (In Russ).
7. *Plotnikova M.D., Shein A.B.* (2013), *Corrosion protection of mild steel inhibitor in a series of "FLACK"*, *Vestnik Tambovskogo universiteta. Serii: Estestvennye i tehicheskie nauki*, 2013, no.5(18), pp. 2309–2313. (In Russ).
8. *Kim Ia.R., Kichigin V.I., Tsygankova L.E.* (2005), *The inhibition of corrosion and hydrogenation of steel in the model of reservoir waters*, *Korrozia: materially, zashchita*, 2005, no. 8, pp. 30–37. (In Russ).
9. *Kuznetsov V.V., Haldeev G.V., Kichigin V.I.* (1993), *Navodorozhivanie metallov v elektrolitah* [The hydrogen absorption of metals in electrolytes], *Mashinostroenie*, Moscow, SU. (In Russ).
10. *Kallister U., Retvich D.* (2011), *Materialovedenie: ot tehnologii k primineniu (metally, keramika, polimery)* [Materials science: from technology to application (metals, ceramics, polymers)], *Nauchnye osnovy i tehnologii*, Saint Petersburg, SU. (In Russ).

References

Об авторах

Плотникова Мария Дмитриевна,
доцент, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Федотова Марина Александровна,
бакалавр, кафедра физической химии
ФГБОУ ВО «Пермский государственный
национальный исследовательский университет»
614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

Илюшин Павел Юрьевич,
доцент, кафедра нефтегазовых технологий
ФГБОУ ВО «Пермский национальный
исследовательский политехнический
университет»
614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29

About the authors

Plotnikova Mariia Dmitrievna,
lecturer, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Fedotova Marina Aleksandrovna,
graduate student, Department of physical chemistry
614990, Perm State University. 15, Bukireva st.,
Perm, Russia

Iiushin Pavel Iurevich,
lecturer, Department of oil and gas technologies
Perm National Research Polytechnic University
614090, 29 Komsomolsky av., Perm, Russia

Информация для цитирования

Плотникова М.Д., Федотова М.А., Илюшин П.Ю. Исследование промышленных композиций «СПГК» в качестве ингибиторов коррозии малоуглеродистой // Вестник Пермского университета. Серия «Химия». 2017. Т. 7. Вып. 3. С. 279–287. DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-279-287

Plotnikova M.D., Fedotova M.A., Iiushin P.I. *Issledovanie promyshlennykh kompozitsiyi "SPGK" v kachestve ingibitorov korrozii malouglerodistoi stali* [Investigation of industrial compositions SPGK as corrosion inhibitors of mild steel] // Vestnik Permskogo universiteta. Seriya «Khimiya» – Bulletin of Perm University. Chemistry. 2017. Vol. 7. Issue 3. P. 279–287. (In Russ.). DOI: 10.17072/2223-1838-2017-3-279-287