

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТЫ СТАЛЕЙ ИНГИБИТОРАМИ

Осербаева А.К.¹, Нуруллаев Ш.П.² Email: Oserbaeva662@scientifictext.ru

¹Осербаева Альфия Курбанбаевна – ассистент;

²Нуруллаев Шавкат Пайзиевич – кандидат химических наук, профессор,
кафедра аналитической, физической и коллоидной химии,
Ташкентский химико-технологический институт,
г. Ташкент, Республика Узбекистан

Аннотация: в данной работе изучено влияние различных ингибиторов на скорости степени защиты металлов от коррозии в зависимости от температуры и продолжительности процесса. В результате изучения зависимости степени защиты сплавов марки Ст.3 от коррозии с применением азот-, амин- и фосфорсодержащих ингибиторов в фоновых растворах, состоящих из растворов H_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaCl$, Na_2S с применением H_2S найдено, что осаждение защитной пленки поверхностных азот- и фосфорсодержащих комплексов в присутствии указанных ингибиторов происходит под влиянием протекающих коррозионных процессов и пространственно коррелирует с интенсивностью коррозии, что и предопределяет более высокую эффективность не всех указанных ингибиторов. В присутствии 0,1% раствора ингибиторов ИКА-4, ИКА-5, ИКА-7 и ИКА-8 степень защиты равна 96,87-99,72%. Повышение температуры процесса ингибирования коррозии сплавов Ст.3 до 70°C существенно не влияет на значение степени защиты, и находится в пределах 95,28÷99,81%. Эффективность ингибирования примененных соединений сопоставлена с импортируемым в Республику Узбекистан ингибитором марки Nalko, где при применении его степень защиты при 80°C равна 87,58%. Основываясь на литературных данных и проведенных экспериментах, приведены предполагаемые реакции, вызывающие коррозию металла и его защиту. Найдено, что лимитирующими стадиями протекающих реакций является образование каталитического комплекса FeOH. Защитные свойства веществ, содержащих в своем составе атомы азота, амина и фосфора, возрастают по мере увеличения взаимодействия d-электронов железа с не поделенными парами электронов данных атомов и это сказывается на ингибирующей активности этих соединений.

Ключевые слова: коррозия, металл, ингибитор, скорость коррозии, степень защиты, фоновые растворы, температура и продолжительность, солеотложение, стационарный потенциал.

EFFECT OF TEMPERATURE AND DURATION OF CORROSION TESTS ON THE EFFICIENCY OF PROTECTING STEEL INHIBITORS

Oserbaeva A.K.¹, Nurullaev Sh.P.²

¹Oserbaeva Alfiya Kurbanbaevna — Assistant;

²Nurullaev Shavkat Payzievich - Candidate of Chemical Sciences, Professor,
DEPARTMENT OF ANALYTICAL, PHYSICAL AND COLLOIDAL CHEMISTRY,
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE,
TASHKENT, REPUBLIC OF UZBEKISTAN

Abstract: in this paper, we studied the effect of various inhibitors on the rate of corrosion metal corrosion protection depending on the temperature and process duration. The results of studying the dependence of the degree of protection of alloys of the Art. 3 grade. against corrosion using nitrogen, amine and phosphorus-containing inhibitors in background solutions consisting of H_2SO_4 , H_3PO_4 , $NaCl$, Na_2S solutions using H_2S ; it was found that the deposition of a protective film of surface nitrogen and phosphorus-containing complexes in the presence of these inhibitors occurs under the influence of corrosive processes and spatially correlate with the intensity of corrosion, which determines the higher efficiency of not all of these inhibitors. In the presence of a 0.1% solution of inhibitors IKA-4, IKA-5, IKA-7 and IKA-8, the degree of protection is 96.87-99.72%. Raising the temperature of the process of inhibiting corrosion of alloys Art. 3 to 70 does not significantly affect value of degree of protection, and is within 95.28÷99.81%. The effectiveness of inhibiting applied compounds is compared with the Nalko brand inhibitor imported to the Republic of Uzbekistan, where its degree of protection at 80°C is equal to 87.58%.

Based on the literature data and conducted experiments, the proposed reactions that cause metal corrosion and its protection are given. Found that the limiting stages of the reaction is the formation of the catalytic complex FeOH. The protective properties of substances containing nitrogen, amine and phosphorus atoms increase with increasing interaction of iron d-electrons with non-divided electron pairs of these atoms and this affects the inhibitory activity of these compounds.

Keywords: corrosion, metal, inhibitor, corrosion rate, degree of protection, background solutions, temperature and duration, scaling, stationary potential.

УДК 541.138:620.193

Введение. Проблема борьбы с коррозией оборудования и трубопроводов нефте- и газоперерабатывающих отраслей промышленности, работающих в высокоминерализованных средах, снижает срок их службы и приводит к авариям, сопровождающимся загрязнениями окружающей среды [1-2]. Поэтому в последние годы большой интерес вызывают ингибиторы универсального действия, способные тормозить кислотную, углекислотную, сероводородную коррозию металлов, а также образование солейотложения.

Коррозионное разрушение нефте- и газопромысловых установок, оборудования, коммуникаций и др. определяется физико-химическими свойствами водного и углеводородного компонентов системы, их составом, количественным соотношением, наличием растворенных газов (сероводорода, углекислого газа, кислорода и т.д.).

Сероводород обладает уникальными агрессивными свойствами и вызывает коррозионное повреждение оборудования. В этом случае применение ингибиторов коррозии это один из самых эффективных способов борьбы с коррозией металлов и их сплавов в различных агрессивных средах.

Ингибиторы коррозии используются для создания стойких покрытий и химических соединений, связывающих кислород или другие ионы, служат в качестве добавок в композициях, для создания покрытий в циркулирующих водных системах, в сетях водоснабжения, нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, любых энергетических установках, для защиты микроэлектроники и современной военной техники, их вводят в топлива, масла, смазки и строительные материалы.

В Республику Узбекистан в настоящее время импортируются ингибиторы из ФРГ и Российской Федерации и потребность в них огромна, особенно в химической, электрохимической, нефтехимической, газовой промышленности, в сетях водоснабжения и циркулирующих водах.

Объект и методика исследования. Объектами исследования явились азот, фосфор, аминсодержащие соединения, которые вводили в количестве от 0,001 до 1% масс. Экспериментальные работы по определению скорости коррозии (К) стального электрода в различных средах проводили в присутствии новых синтезированных ингибиторов.

Исследования проведены в фоновых растворах состава: 1% H_3PO_4 +1% H_2SO_4 (Ф-1), 1% $NaCl$ +1% H_2SO_4 (Ф-2) и 1-3% Na_2S +3% H_2SO_4 (Ф-3) при различных температурах. Растворы готовили из реактивов марки «Х.Ч.» на дистиллированной воде. Электроды изготовлены из стали марки Ст.3 состава, %: Fe=98,36; C=0,20; Mn=0,50; Si=0,15; P=0,04; S=0,05; Cr=0,30; Ni=0,20 и Cu=0,20 при их различных концентрациях и соотношениях в определенном температурном интервале гравиметрическим методом. После выдержки образцов в течение 360 и 720 часов продукты коррозии удаляли скальпелем и гравиметрический определяли скорость коррозии (К) и степень защиты металлов (Z) по следующим формулам:

$$K = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{S \cdot \tau} [\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сутка})],$$

$$Z = 100 - X, \%, \text{ где } X = \frac{K_{\text{инг}}}{K_0} \cdot 100,$$

где: m_1 -масса металлической пластины до выдержки, гр;
 m_2 - ее масса после выдержки, гр; K_0 – скорость коррозии без ингибиторном растворе; S- площадь пластины, м^2 ; τ - время выдержки, сутка.

Результаты и их обсуждение. Результаты, показывающие зависимости степени защиты металлов (Ст.3) от коррозии для азот-, фосфор-, аминсодержащих ингибиторов в фоновых растворах (Ф-1, Ф-2 и Ф-3) при различных температурах, приведены на рис. 1-3. На основе этих данных можно утверждать, что осаждение защитной пленки поверхностных азот- и фосфорсодержащих комплексов в присутствии указанных ингибиторов происходит под влиянием протекающих коррозионных процессов и пространственно коррелируют с интенсивностью коррозии, что и предопределяет более высокую эффективность не всех указанных ингибиторов.

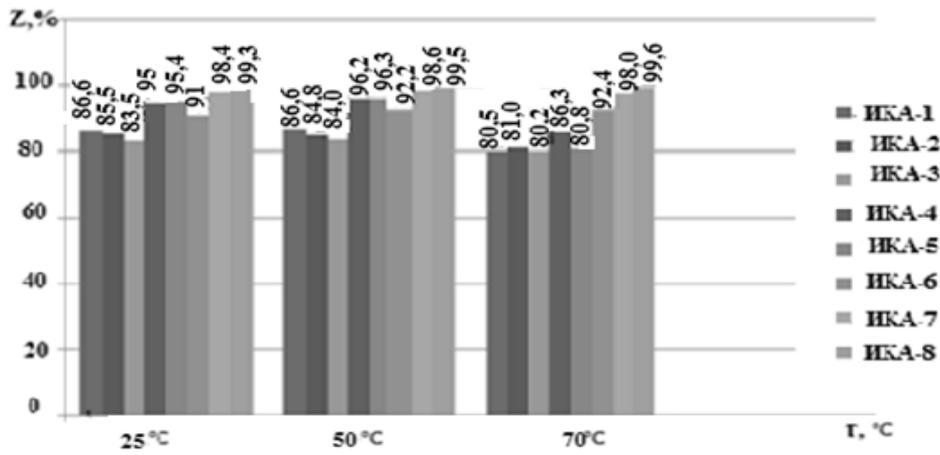


Рис. 1. Зависимость степени защиты от коррозии стали от температуры и концентрации ингибиторов в фоне (Ф-1) и pH = 5

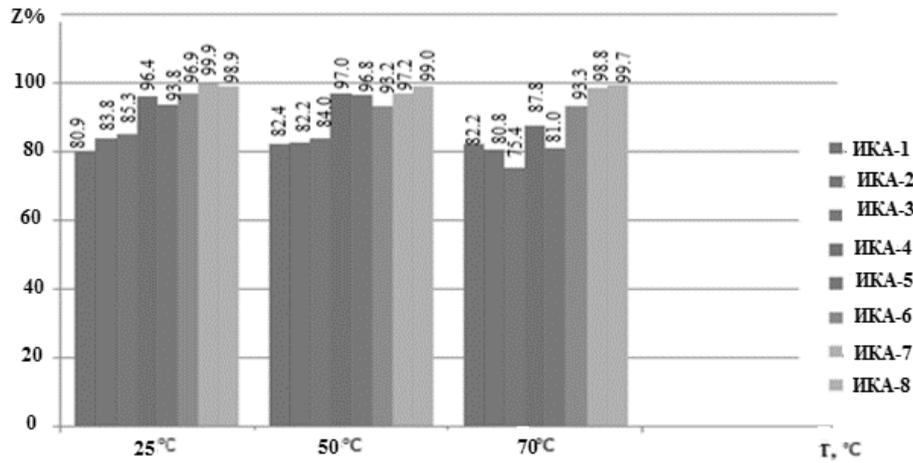


Рис. 2. Зависимость степени защиты от коррозии стали от температуры и концентрации ингибиторов в фоне (Ф-2) и pH = 5

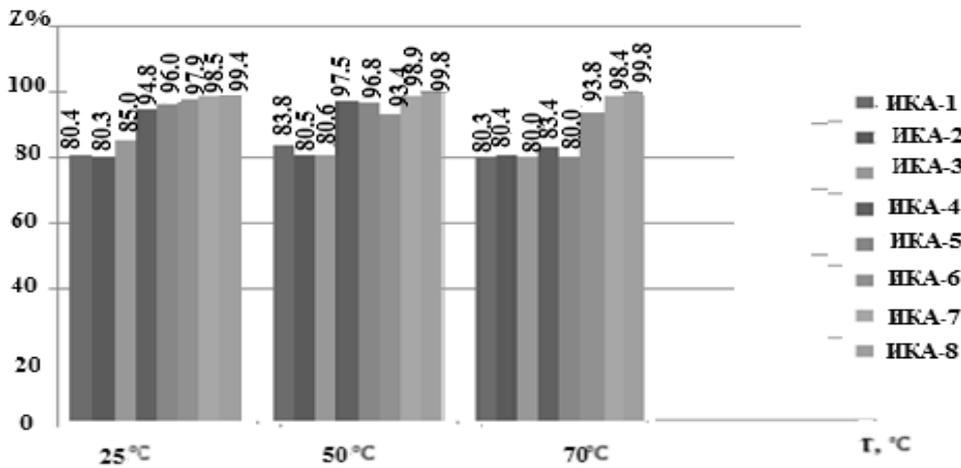


Рис. 3. Зависимость степени защиты от коррозии стали от температуры и концентрации ингибиторов в фоне (Ф-3) и pH = 5

В таблицах 1-4 представлены результаты определения скорости коррозии стали марки Ст.3 в ингибированных различных концентрациях и средах при T=25-70°C, τ =360, 720 часов, полученные гравиметрическим методом.

Таблица 1. Результаты определения степени защиты различных ингибиторов в фоновом растворе 1%NaCl+1%H₂SO₄ (pH=5,3) при различных температурах

Ингибиторы	Температура, °C	Продолжительность опыта					
		360 часов			720 часов		
		K, г/(м ² ·сут)	γ	Z%	K, г/(м ² ·сут)	γ	Z%
Фон (1%NaCl +1% H ₂ SO ₄)	25	191,3	-	-	148,4	-	-
ИКА-1		29,63	8,09	86,61	9,71	10,71	87,33
ИКА-2		35,44	7,87	85,53	8,11	9,98	86,65
ИКА-3		38,25	6,34	83,52	7,83	21,65	85,46
ИКА-4		10,44	20,43	95,15	5,48	28,48	96,87
ИКА-5		11,33	21,04	95,46	4,94	38,50	97,18
ИКА-6		21,57	16,15	91,37	6,83	11,48	91,66
ИКА-7		3,05	38,23	98,44	2,89	43,06	98,95
ИКА-8		2,84	46,25	99,33	2,65	45,14	99,73
Фон (1%NaCl +1% H ₂ SO ₄)	50	221,2	-	-	169,3	-	-
ИКА-1		25,98	9,03	86,81	16,81	10,56	87,34
ИКА-2		23,86	10,02	84,82	19,56	16,99	85,45
ИКА-3		24,41	10,91	84,04	30,43	18,85	84,87
ИКА-4		6,91	31,25	96,25	5,71	46,54	97,16
ИКА-5		6,24	30,28	96,37	6,48	29,61	96,94
ИКА-6		10,88	14,85	92,28	9,89	15,73	93,35
ИКА-7		3,35	65,10	98,62	2,14	78,84	98,71
ИКА-8		2,27	90,73	99,53	1,98	94,42	99,62

Таблица 2. Гравиметрическое определение степени защиты различных ингибиторов в фоновом растворе 1%NaCl+1%H₂SO₄ (pH=5,3) при различных концентрациях (T=70°C)

Ингибиторы	Концентрация ингибитора, %	Продолжительность опыта					
		360 часов			720 часов		
		K, г/(м ² ·сут)	γ	Z%	K, г/(м ² ·сут)	γ	Z%
Фон (1%NaCl +1% H ₂ SO ₄)	0	398,86	-	-	354,04	-	-
ИКА-1	0,1	74,93	6,92	82,21	58,96	7,88	83,41
ИКА-2		81,41	18,11	80,82	77,31	20,09	81,82
ИКА-3		101,25	41,25	75,43	87,33	48,35	79,84
ИКА-4		55,44	9,84	87,85	51,32	11,48	90,73
ИКА-5		78,66	20,13	81,06	75,58	24,32	83,25
ИКА-6		27,68	12,45	93,37	25,05	14,43	95,46
ИКА-7		8,19	58,84	98,80	6,09	97,69	99,03

ИКА-8		6,24	60,81	99,65	4,25	102,41	99,75
Фон (1%NaCl +1% H ₂ SO ₄)	0	398,81	-	-	355,01	-	-
ИКА-1	1,0	72,43	8,84	85,32	70,45	9,63	86,41
ИКА-2		75,38	20,15	82,93	73,18	21,48	83,09
ИКА-3		88,46	43,85	80,64	85,95	50,51	82,55
ИКА-4		58,53	12,81	91,36	61,58	12,83	92,64
ИКА-5		73,04	23,48	85,47	28,41	26,44	87,03
ИКА-6		26,03	15,05	95,88	16,03	15,81	96,84
ИКА-7		8,04	61,43	98,92	5,89	98,08	99,02
ИКА-8		4,03	68,74	99,81	3,35	104,52	99,89

Таблица 3. Гравиметрическое определение степени защиты различных ингибиторов в фоновом растворе 3%Na₂S+3%H₂SO₄ (pH=6,1) при различных температурах

Ингибиторы	Температура, °С	Продолжительность опыта					
		360 часов			720 часов		
		К, г/(м ² ·сут)	γ	Z%	К, г/(м ² ·сут)	γ	Z%
Фон (3%Na ₂ S)	50	142,37	-	-	101,75	-	-
ИКА-1		39,79	6,18	83,85	36,95	6,85	84,58
ИКА-2		43,56	18,93	80,54	40,81	17,18	83,45
ИКА-3		44,05	19,02	80,63	42,34	5,64	81,39
ИКА-4		6,29	39,98	97,51	5,18	58,41	98,15
ИКА-5		9,58	25,65	96,82	8,14	39,59	97,08
ИКА-6		19,25	13,96	93,44	17,52	21,14	95,51
ИКА-7		3,58	78,25	98,91	2,83	105,35	99,05
ИКА-8		2,89	95,13	99,82	1,93	168,44	99,89
Фон (3%Na ₂ S)	70	264,34	-	-	238,27	-	-
ИКА-1		44,02	8,84	80,36	43,89	9,04	80,41
ИКА-2		44,28	19,05	80,48	43,85	18,59	80,54
ИКА-3		45,01	20,01	80,09	49,59	21,08	79,42
ИКА-4		39,97	17,45	83,49	40,79	17,69	83,09
ИКА-5		44,08	18,06	80,09	48,81	19,08	79,24
ИКА-6		19,52	12,89	93,82	17,58	10,93	95,28
ИКА-7		3,51	79,01	98,43	2,72	105,35	99,35
ИКА-8		2,84	95,38	99,81	1,93	169,58	99,18

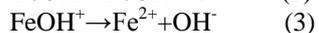
Таблица 4. Результаты гравиметрического определения степени защиты различных ингибиторов в фоновом растворе 3%Na₂S (pH=5,8) при различных температурах

Ингибиторы	Температура, °С	Продолжительность опыта					
		360 часов			720 часов		
		К, г/(м ² ·сут)	γ	Z%	К, г/(м ² ·сут)	γ	Z%
Фон (3%Na ₂ S +3% H ₂ SO ₄)	50	230,77	-	-	124,71	-	-
ИКА-1		68,86	10,15	84,31	38,75	10,54	85,51
ИКА-2		48,56	5,64	81,53	39,92	6,04	83,44
ИКА-3		54,28	7,95	80,84	55,68	6,95	82,83
ИКА-4		3,81	36,17	97,55	2,23	95,33	98,07
ИКА-5		4,42	26,23	96,82	3,72	36,10	97,15
ИКА-6		8,85	15,84	93,46	8,24	21,10	95,89
ИКА-7		2,05	106,94	98,91	1,94	107,35	99,05
ИКА-8		1,58	122,84	99,82	1,63	178,45	99,87
Фон (3%Na ₂ S +3% H ₂ SO ₄)	70	370,44	-	-	243,27	-	-
ИКА-1		55,03	8,42	80,33	44,05	5,64	81,08
ИКА-2		53,84	7,94	80,44	55,04	6,85	82,04
ИКА-3		49,97	7,07	80,05	44,01	5,73	81,04
ИКА-4		40,02	6,45	83,45	38,99	9,51	85,88
ИКА-5		50,04	7,31	80,07	39,95	6,17	83,63
ИКА-6		9,05	15,09	93,88	5,38	18,39	94,89
ИКА-7		2,11	94,39	98,45	2,72	106,42	99,04
ИКА-8		1,56	128,24	99,81	1,54	174,51	99,88
NaLCo	80	38,93	6,99	85,71	30,27	8,05	87,58

Как видно из данных таблиц наиболее значительные, в отношении эффективности ингибирование коррозии, результаты получены в присутствии 0,1% растворов ИКА-4, ИКА-5, ИКА-7 и ИКА-8, т.е. степени защиты в этих условиях равны 96,87-99,72% соответственно. Увеличение концентрации ингибиторов ИКА-6, ИКА-7, ИКА-8 от 0,1% до 1,0% масс. Степень защиты стали в Ф-1 равен 95,88÷99,89%. Это обстоятельство позволило нам в дальнейших опытах проводимых в фоновых растворах Ф-2 и Ф-3 применять ингибиторов с концентрацией 0,1% масс. (табл. 3 и 4). Результаты этих таблиц показывает, что в присутствии ИКА-4, ИКА-5, ИКА-6, ИКА-7 и ИКА-8 степень защиты равен от 95,51 до 99,8%. Повышение температуры процесса ингибирования до 70°C существенно не влияют на степени защиты металлов (Ст.3), т.е. при 70°C Z с применением ИКА-6, ИКА-7 и ИКА-8 находится в пределах 95,28÷99,81%. Надо отметить, что при применении импортируемого в республики Узбекистан ингибитора марки Nalko степень защиты при 80°C равен 87,58%.

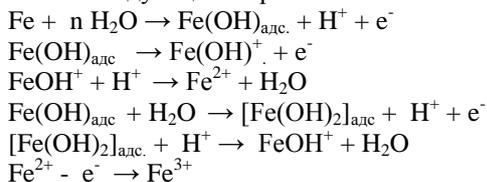
На основе данных таблиц 1- 4 можно утверждать, что азот, амин и фосфорсодержащие новые соединения эффективно защищают оборудование от жидкофазной коррозии в кислых и сероводородных средах. Ингибиторы ИКА-4, ИКА-6, ИКА-7 и ИКА-8 уже при небольших концентрациях проявляют ингибирующие свойства. Оптимальной с экономической и технологической точек зрения является концентрация ингибитора 0,1% масс. на 1000 мл среды.

Основываясь на литературных данных [3-4] и проведенных экспериментах можно сказать, что предполагаемые реакции, вызывающие коррозию металла и его защиту, заключается в следующем:





Лимитирующей стадией в этих реакциях являются стадии (2) и (5), а промежуточным каталитическим комплексом является FeOH^+ . Кроме того по механизму Колотыркина-Флориановича процесс коррозии протекает следующим образом:



Эта схема наиболее правдоподобна, так как в первой стадии участвуют молекулы H_2O , а не OH^- , что более вероятно для водных и кислых сред. Защитные свойства веществ, содержащих в своем составе атомы азота, амина и фосфора, как правило, возрастают по мере увеличения взаимодействия d-электронов железа с не поделенными парами электронов данных атомов и это сказывается на ингибирующей активности этих соединений [5-6].

Таким образом, при переходе к другим условиям ведения процесса коррозии изменяется структура ингибитора или стационарного потенциала металла, за счет изменения состава раствора или наложения внешней поляризации может изменяться характер адсорбции и следовательно характер и эффективность действия ингибиторов на основе амин, азот и фосфорсодержащих соединений.

Список литературы / References

1. Рахманкулов Д.Л., Бугай Д.Е., Габитов А.И и др. Ингибиторы коррозии. Т. 1. Основы теории и практики применения. Уфа: Реактив, 1997. С. 295.
2. Arsov Jr. L.D.J. Solid-State Electrochem, 2002. № 5. P. 13.
3. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. М.Металлургия, 1986. С. 175.
4. Угрюмов О.В., Варанавская О.А., Хлебников В.Н., Иванов В.А., Харлампиди Х.Э., Шакиров Ф.Ш. и др. Ингибиторы коррозии марки СНПХ-2 ингибитор на основе фосфор и азотсодержащих соединений для защиты нефте-промышленного оборудования // Защита металлов. Москва, 2007. № 1 (43). С. 94-102.
5. Холиков А.Ж., Эшмаматова Н.Б., Бегматова Г.А., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С. Механизм ингибиторного действия композиций на основе различных полифосфатов и некоторых полиэлектролитов. Вестник НУ Узб. № 4, 2010. С. 25-31.
6. Холиков А.Ж., Эшмаматова Н.Б., Акбаров Х.И., Тиллаев Р.С., Рашидова К.Х. Защитные свойства ингибиторов коррозии металлов на основе фосфор и азотсодержащих соединений. Материалы 1-й Межд. Российско-Казахстанской конференции по химии и хим. техн. «Химия и химическая технология неорганических веществ и материалов», 2011. Москва. С. 208-211.