Пермский государственный университет

На

правах рукописи



Денисова Анжела Витальевна

**Разработка и исследование ингибирующих композиций
для соляно- и сернокислых сред**

05.17.03 - Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация

на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н. Шеин А.Б.

Пермь 2007

**СОДЕРЖАНИЕ**

[Введение 4](#bookmark2)

[Глава 1. Обзор литературы ... 7](#bookmark3)

1. Современное состояние вопроса защиты металлов от коррозии в

[солянокислых средах 7](#bookmark5)

1. [Краткая характеристика объектов кислотного воздействия 8](#bookmark6)
2. Основные свойства кислотных растворов, использующихся в различных

отраслях промышленности 9

1. [Процессы коррозионного разрушения стали 12](#bookmark7)
2. Катодное выделение водорода 12
3. Анодное растворение стали 14
4. [Характеристика низкоуглеродистых сталей 17](#bookmark8)
5. [Механизмы действия органических ингибиторов коррозии 19](#bookmark9)
6. Адсорбционный механизм .20
7. Энергетический механизм 21
8. Кинетика катодного и анодного процессов ингибирования стали 22
9. [Характеристика органических ингибиторов кислотной коррозии 24](#bookmark10)
10. Влияние химической природы активной основы ингибитора

на эффективность его защитного действия 24

1. Влияние природы растворителя на эффективность защитного

действия ингибитора 29

1. Влияние внешних физико-химических факторов на

скорость электрохимической коррозии стали 31

1. Водородный показатель коррозионной среды .31
2. Влияние ионов железа на эффективность защитного действия ингибитора 33
3. Концентрация ингибиторов коррозии и комплексонов 37
4. Температура коррозионной среды 38
5. [Длительность экспозиции ингибированных кислотных составов 40](#bookmark23)
6. Первичное и вторичное осадкообразование 41
7. Комплексобразование как метод железостабилизации и

предотвращения осадкообразования 43

1. Строение и свойства комплексонов и комплексонатов 44

з

1. Взаимодействие комплексонов с металлами 46
2. Ассортимент комплексонов железа 50
3. [Травление и пассивирование металлов 51](#bookmark12)
4. [Ассортимент ингибиторов кислотной коррозии 53](#bookmark13)

Выводы по главе 1 55

[Глава 2. Материалы и методы исследований 58](#bookmark14)

1. [Характеристика ингибиторов коррозии, используемых в работе 58](#bookmark15)
2. Характеристика комплексонов, используемых в работе ....451
3. Характеристика кислотных сред, используемых при исследованиях 64
4. Методы исследования 66
5. Гравиметрический метод исследования 67
6. Электрохимический метод исследования 69
7. Определение скорости коррозии методом линейной поляризации 72

Выводы по главе 2 73

[Глава 3. Результаты исследований эффективности защитного действия ингибиторов кислотной коррозии в солянокислых средах 75](#bookmark17)

1. Влияние концентрации ингибитора и комплексона 75
2. [Влияние концентрации ионов железа в солянокислых средах 91](#bookmark18)
3. Влияние скорости движения коррозионной среды 97
4. [Влияние температуры коррозионной среды 103](#bookmark22)
5. Длительность экспозиции стали в ингибированных солянокислых средах .105
6. [Осадкообразование в ингибированных кислотных составах 113](#bookmark24)

Выводы по главе 3 115

Глава 4. Защитное действие ингибитора ИКУ-1К в сернокислом

и алюмохлоридных растворах 117

1. Применение ИКУ-1К при травлении металла
2. Применение ИКУ-1К в составе Карфас для удаления солеотложений и

накипи 120

Выводы по главе 4 121

[Основные выводы 123](#bookmark28)

[Список использованных источников 126](#bookmark29)

Приложения 137

Приложение 1 138

Приложение II 141

Приложение III 142

**ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ**

* С целью устранения недостатков, заключающихся в высокой коррозионной агрессивности ингибированных КС при длительном их хранении и образовании при этом объемных органно-минеральных осадков, методами гравиметрии и электрохимии исследованы производимые ИКК: ИКУ-1, КИ-1, ВНПП-2В, Напор-КБ, Волга 1М, Danox CI-504 в составах промышленно использующихся солянокислых, сернокислых и алюмохлоридных композиций.
* На фоне варьирования концентрации ИКК, температуры, гидродинамики кислотного потока, содержания ионов Fe3+, времени хранения ИКК в КС по оценке скорости коррозии Ст.З выявлены наиболее эффективные ингибиторы: ИКУ-1, КИ-1, ВНПП-2В.
* Изучением поведения данных ИКК в солянокислых средах с дополнительным содержанием HF производства ОАО «Галоген» (г. Пермь) установлен следующий характер их действия:
* КИ-1, ВНПП-2В, ИКУ-1 являются ингибиторами смешанного типа, тормозящими протекание двух парциальных реакций - катодного выделения водорода и анодного растворения металла;
* увеличение концентрации ингибиторов от 3,0 до 10,0 г/дм3 не способствует

существенному снижению скорости коррозии стали, что свидетельствует о двух механизмах их действия: экранирующем (адсорбционном) и энергетическом,

обусловленном влиянием молекулы ингибитора на кинетику процесса разряда ионов водорода;

* удовлетворительный защитный эффект более 99,7% получен при дозировке ингибиторов: КИ-1, ВНПП-2В, ИКУ-1 - 5,0 г/дм3. При этом скорость коррозии Ст. 3 составила менее 0,2 г/(м2-ч) в растворе НС1 и менее 0,35 г/(м2-ч) смеси соляной и фтороводородной кислот;
* повышение температуры КС от 20 до 40°С способствует увеличению фоновой скорости коррозии в среднем в 4 раза, что требует повышения дозировки ингибиторов более, чем 5,0 г/дм , а при изменении гидродинамики потока КС - до 20 г/дм ,
* перемешивание КС при температуре 20°С не влияет на значения защитного эффекта ИКК при дозировке 5,0 г/дм3, хотя фоновая скорость коррозии стали возрастает в несколько раз. Однако в гидродинамических условиях с дополнительным содержанием в

її

КС 0,05% ионов Fe для обеспечения удовлетворительного ингибирующего действия КИ- 1, ИКУ-1, ВНПП-2В требуется увеличение их дозировки до 10 г/дм3;

* дополнительное введение ионов Fe3+ от 0,01 до 0,1%, сверх нормативного показателя 0,03% по ГОСТ 857-78 способствует росту скорости коррозии стали и снижению защитного действия у всех исследованных ИКК с формированием бурых хлопьевидных осадков;
* при экспозиции ингибированных КС на протяжении 720ч наблюдается снижение величины защитного действия ИКК до значений, не удовлетворяющих требованиям нормативных документов с появлением объемных органо-минеральных осадков;
* химический анализ полученных осадков выявил присутствие растворимых в НС1 механических примесей - продуктов коррозии и растворимой в углеводородном растворителе - активной основы ИКК.
* С целью предотвращения образования осадков и сохранения защитного эффекта ИКК при экспозиции ингибированных КС в течение 720ч были использованы промышленно производимые органические хелатообразующие фосфоновые соединения - комплексоны: ВНПП-ОС-3, Солинг-3, Амельфор марка А, Амельфор 1042В. Кроме того, были исследованы двузамещенная натриевая соль ЭДТА и диспергатор Неонол - АФ9 -
1. В результате лабораторных испытаний установлен синергизм действия ингибитора

і

ИКУ-1 и Амельфор 1042В, введенного в количестве 0,2 г/дм, что позволило инактивировать действие ионов Fe3+, путем их связывания в комплекс с предотвращением выпадения в осадок активной основы ИКУ-1.

* Содержание комплексона Амельфор 1042В в КС, ингибированном ИКУ-1, в количестве 0,1 г/дм3 практически не отражается на защитных свойствах комплексной ингибирующей композиции ИКУ-1 + Амельфор 1042В (5,0 + 0,2 г/дм3). Увеличение же его содержания более 0,2 г/дм3 способствует образованию дополнительных осадков, что связано с предельной растворимостью данного комплексона.
* В результате лабораторных испытаний установлено позитивное действие ингибирующей композиции ИКУ-1 + Амельфор 1042В (5,0 + 0,2 г/дм3) при содержании в

КС ионов Fe3+ до 0,05% и температуре КС до 40°С. При увеличении содержания в КС

11

ионов Fe до 0,1% визуально регистрируется начало осадкообразования.

* При переходе от коррозионных сред (составы: НС1 21,60% - 25,15% + HF 0,12% - 5,37%) к более разбавленным КС, применяемым при солянокислотных обработках нефтяных скважин (составы: НС1 -15,00% + HF - 0,08% - 3,34%) фоновая скорость коррозии Ст.З уменьшилась более чем в 5 раз. Применение ингибирующей композиции ИКУ-1 + Амельфор 1042В (5,0 + 0,2 г/дм3) как в первом, так и во втором случаях позволило получить результаты по скорости коррозии стали, удовлетворяющие требованиям нормативных документов.
* Содержание в КС ингибированном ИКУ-1, комплексбобразователя Амельфр 1042В позволяет расширить диапазон удовлетворительного защитного эффекта до температуры 60°С при сернокислотном травлении стали и до 80°С при использовании ингибирующей композиции ИКУ-1 + Амельфор 1042В (5,0 + 0,2 г/дм3) для снижения коррозионной агрессивности реагента Карфас.
* В результате проведения работ по определению универсальности действия разработанной композиции ИКУ-1 + Амельфор 1042В (5,0 + 0,2 г/дм3), названной ИКУ-1 К были установлены сферы ее промышленного применения и успешно проведены опытно­промысловые испытания:

- при сернокислотном травлении Ст.З от окалины в одном из травильных цехов Первоуральского новотрубного завода (г. Первоуральск);

. - в составе реагента Карфас при удалении накипи с поверхности теплоэнергетического оборудования в ЗАО «Сибур-Химпром» и предприятиях жилищно­коммунальной системы хозяйства: ООО «Пермцветмет» и ООО «Железобетон» (г. Пермь)