

Т. А. Краснокутская

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ИНГИБИРУЮЩЕЙ КОМПОЗИЦИИ НА СКОРОСТЬ КОРРОЗИИ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ

Оценено влияние концентрации ингибирующей композиции на коррозионное поведение стали Ст3 в модельном растворе, имитирующем оборотную воду нефтеперерабатывающего предприятия.

Для охлаждения технологических сред на нефтехимических предприятиях широко используются теплообменники, которые отличаются разным сочетанием материального исполнения корпуса, трубчатки и трубных досок, чаще всего это, латунь, углеродистые, нержавеющие стали. Трубки изготавливаются из нержавеющей сталей, трубные доски и элементы корпуса из углеродистых сталей [1, 2].

Коррозионное поведение трубных сталей и сплавов определяется, в основном, составом оборотной воды, температурой, скоростью потока воды.

Согласно техническому регламенту температура оборотной воды на входе - 25 °С и на выходе из аппаратов - 47 °С. Скорость потока воды достигает 1 м/с. Общее микробное составляет $7,3 \cdot 10^5$ шт/см³. Коррозия в этих условиях протекает в основном за счет кислородной деполяризации в области активного растворения металлов. Основным способом устранения последствий коррозионных повреждений и отложений является введение ингибиторов, антискалантов и биоцидов.

Цель работы: Изучить коррозионное поведение углеродистой стали в модельном растворе с повышенным уровнем минерализации, состав которого имитирует оборотную воду каталитического крекинга нефти нефтеперерабатывающего предприятия и установить влияние композиции на коррозию стали в зависимости от концентрации композиции.

Методика исследований: На основании полученных физико-химических показателей оборотной воды нефтеперерабатывающего предприятия (табл.1) был смоделирован состав, соответствующий жестким условиям среды (рН – 7,25, щелочность – 2,75 мг-экв/дм³, кальций – 8,45 ммоль/дм³, хлориды – 1150,0 мг/дм³, сульфаты – 1020,0 мг/дм³, солесодержание – 3380,0 мг/дм³).

Лабораторные коррозионно-электрохимические исследования проводились на углеродистой стали Ст3 в течение 250 часов. Эксперименты проводили при линейной скорости движения среды 1,0 м/с, температуре 40°С, при свободном контакте воды с воздухом. Использовали композиционный ингибитор «СВОД-БИ» в концентрации $10 \div 60$ мг/дм³.

Скорость коррозии (К) в гравиметрических исследованиях оценивали по потере массы образцов стали согласно формуле:

$$K = (m - m_0) / S \cdot T, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч} \quad (1)$$

где: m и m₀ – вес пластинки до и после экспозиции, г;

S – площадь поверхности пластинки, м²;

T – продолжительность экспозиции, ч.

Степень защиты определяли по формуле:

$$Z = [(K_0 - K) / K_0] \cdot 100, \% \quad (2)$$

где: K_0 и K – скорость коррозии ($г/м^2 \cdot час$), без ингибитора и с ингибитором, соответственно.

Таблица 1
Нормативные и реальные показатели качества оборотной воды нефтеперерабатывающего завода

№ п/п	Показатель	Единицы измерений	Показатели качества воды	
			Нормативные	Реальные
1	Сульфаты	мг/дм ³	до 500,0	до 1500,0
2	Хлориды	мг/дм ³	до 300,0	до 1400,0
3	рН	ед. рН	7,0 ÷ 8,5	5,0 ÷ 8,6
4	Взвешенные вещества	мг/дм ³	до 25,0	до 75,0
5	Солесодержание	мг/дм ³	до 2000,0	до 4200,0
6	Общее микробное число	шт/ см ³	-	$7,3 \cdot 10^5$

Электрохимические исследования проводились в стандартной трехэлектродной ячейке на образцах стали Ст.3 площадью 1 см² с использованием потенциостата ПИ – 2.1А со скоростью 20 мВ/мин при температуре 40°С.

Результаты и обсуждение. Физико-химический анализ показателей оборотной воды, используемой на нефтеперерабатывающем предприятии для охлаждения технологических сред за период с 1999 г. по 2003 г. выявил, что по отдельным месяцам имело место превышение общего содержания солей до 1,5 раз, сульфатов до 2 раз, содержание хлоридов до 1,5 раз. Значение рН в течение всего времени варьировалось в пределах 5,0 ÷ 8,6, содержание сероводорода составляло - до 40 мг/ дм³, аммиака – до 130 мг/ дм³ (рис. 1).

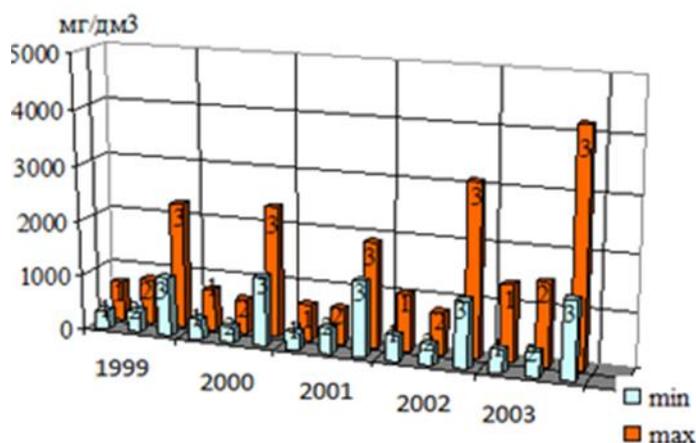


Рис. 1. Диаграмма изменения значений показателей (мг/дм³) (1- хлориды, 2 – сульфаты, 3- солесодержание) в оборотной воде нефтеперерабатывающего предприятия за период с 1999 по 2003 гг.

В летние месяцы общее солесодержание превышало 3000 мг/дм³ при значении рН 7,2 ÷ 8,6, тогда как содержание в подпиточной воде хлоридов и сульфатов за исследуемый период было в 1,5÷2,0 раза ниже, чем в оборотной.

Такие показатели оборотной воды не соответствуют нормативным требованиям технологического регламента и являются причиной быстрого

коррозионного износа теплообменного оборудования, т.е. в межтрубном пространстве теплообменников циркулирует высокоминерализованная и высокоагрессивная оборотная вода.

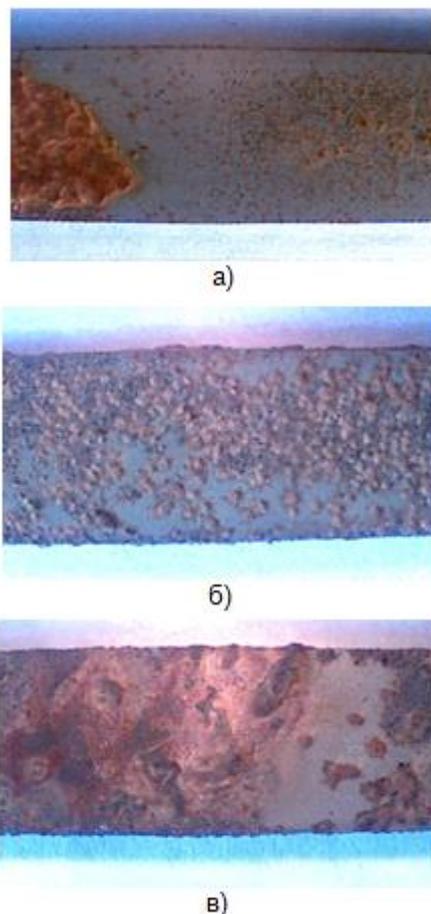


Рис. 2. Изменение поверхности образцов ($\times 10$) Ст3 в модельном растворе во времени, ч: а – 50, б - 150, в - 250.

Гравиметрические исследования Ст3 в модельном растворе без ингибирующей композиции выявили, что через 50 часов скорость коррозии (K_m) стали составила $0,44 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ при этом поверхность образца покрылась плотными отложениями (рис.2, а), а через 250 часов, за счет них K_m снизилась до $0,22 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$. Скорость образования отложений (K_o) составила $0,31 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, их количественный анализ выявил, что основной составляющей отложений является карбонат кальция, содержание $\text{CaO/MgO} - 70,3 \%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 20,7\%$.

Следует отметить, что высокая концентрация хлорид и сульфат - ионов способствовала усилению коррозии металла и уже через 25 часов под отложениями появились точечные повреждения в виде питтингов. Продукты коррозии, пассивирующие поверхность металла (оксид Fe_2O_3), при движении отслаивались, что приводило к повышению скорости коррозии. Со временем питтинги углублялись и расширялись, и через 250 часов на отдельных участках

переходят в глубокие язвы. Металлографические исследования показали, что глубина поврежденной составила $0,02 \div 0,05$ мм.

Проведенные электрохимические исследования в модельном растворе (рис. 3, кривая 1) выявили, что потенциал коррозии $E_{кор}$ Ст3 равен $-0,22$ В, плотность тока коррозии при этом достигала $0,33$ А/м². Значение скорости коррозии, рассчитанное по Тафелевым кривым вблизи потенциала коррозии, составило $g/м^2 \cdot ч$, коэффициент b_c равен $0,059$, что соответствует двухэлектронному механизму растворения стали:



Если участок металла не доступен для кислорода, он становится анодным и поэтому в большей степени подвержен коррозии, чем остальная поверхность металла, которая защищена кислородом [3,4].

Растворенный в воде кислород обуславливает протекание дополнительного электродного процесса:

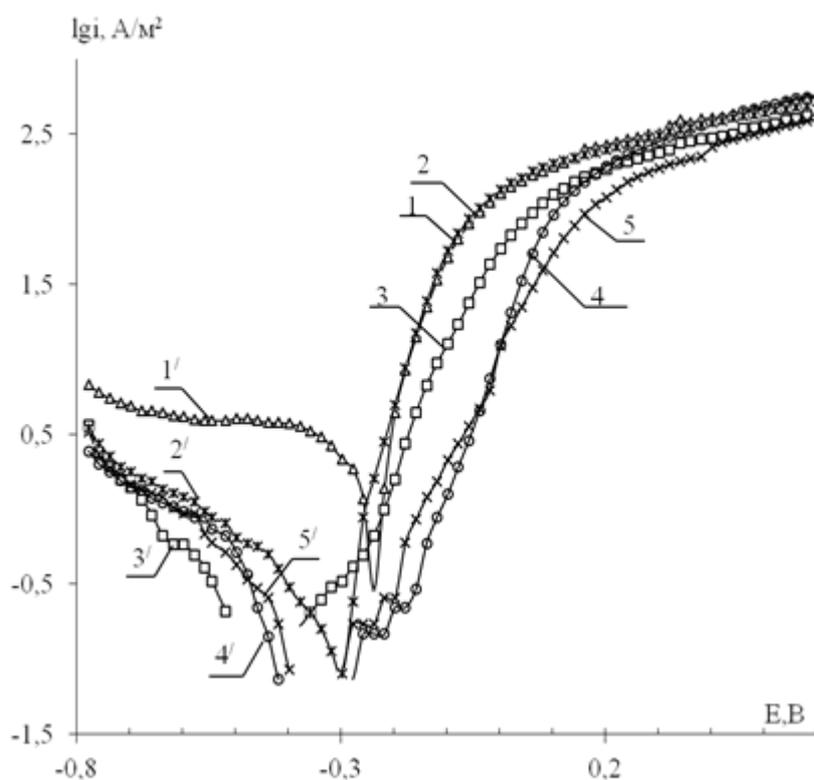


Рис. 3. Поляризационные катодные (1/-5/) и анодные (1-5) кривые Ст3, снятые в модельном растворе при перемешивании ($40^\circ C$) (1/, 1) и с добавлением композиции «СВОД®-БИ» (мг/дм³): 2/2-10; 3/3-20; 4/4-40; 5/5-60.

На кислородном катоде выделение ионов OH^- вызывает повышение pH воды, по крайней мере, в непосредственной близости от поверхности металла. Кроме того, в присутствии кислорода ионы Fe^{2+} окисляются до Fe^{3+} :



Гравиметрические исследования (табл.2), проведенные на образцах Ст3 в течении 250 часов выявили, что введение 10 мг/дм^3 композиции снижает скорость коррозии Ст3 в 2,5 раза, т.е. приводит к допустимым значениям, но степень защиты составляет только 61%. Увеличение концентрации до 20 мг/дм^3 незначительно улучшает показатели, тогда как содержание $40 \div 60 \text{ мг/дм}^3$ композиции увеличивает степень защиты до 91%.

Согласно поляризационным кривым введение 10 мг/дм^3 композиции приводит к смещению потенциала коррозии Ст3 в отрицательную область на 60 мВ (рис. 3, кривая 2), снижению плотности катодных токов на половину порядка. Рассчитанные из поляризационных кривых значения электрохимических параметров (табл. 3) показали, что коррозия Ст3 в модельном растворе оборотной воды характеризуется в большей степени катодными процессами $S_k = 73\%$.

Таблица 2.

Скорости коррозии K_m и степень защиты Ст3 в оборотной воде с разными концентрациями композиции

Концентрация композиции C , мг/дм^3	Гравиметрическая K_m , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Z, %	По плотностям тока K_m , $\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$	Z, %
0	0,19	-	0,34	-
10	0,075	61,0	0,091	73,0
20	0,068	64,0	0,089	74,0
40	0,017	91,0	0,031	91,0
60	0,014	93,0	0,032	91,0

Рассчитанная по плотности тока скорость коррозии составляет $0,091 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ и она немного выше, чем гравиметрические данные (табл. 2). Тафелевский наклон b_c в фоновом растворе равен $0,059$, тогда как при введении 10 мг/дм^3 композиции $b_c = 0,133$, (одноэлектронный механизм), что можно связать с торможением восстановления кислорода.

При увеличении концентрации композиции до 20 мг/дм^3 на поляризационных кривых, вблизи потенциала коррозии регистрируется широкая область низких значений плотностей тока (рис. 3, кривая 3), плотность тока коррозии снижается до $0,06 \text{ А/м}^2$. Коррозионный контроль меняется - происходит торможение анодного процесса ($S_k = 58\%$). Но при этом скорость коррозии стали $K_m = 0,089 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, по сравнению с 10 мг/дм^3 .

Дальнейшее увеличение концентрации композиции до 40 мг/дм^3 приводит к снижению скорости коррозии до $0,031 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, степень защиты металла увеличивается до 91%. Потенциал коррозии смещается на 120 мВ (рис. 3, кривая 4). Данная концентрация тормозит анодный процесс растворения стали ($S_k = 46\%$).

Таблица 3

**Электрохимические характеристики Ст3 в оборотной воде
с разными концентрациями композиции**

Показатели	Концентрация композиции, мг/дм ³				
	0	10	20	40	60
1	2	3	4	5	6
$E_{кор}$ (н.7в.э)	-0,220	-0,280	-0,320	-0,340	-0,360
$I_{кор-}$, А/м ²	0,330	0,087	0,060	0,029	0,048
a_c	0,126	0,252	0,251	0,166	0,124
b_c	0,059	0,133	0,131	0,113	0,084
1	2	3	4	5	6
a_a	0,086	0,095	0,180	0,195	0,197
b_a	0,019	0,019	0,035	0,035	0,036
C_k , %	59	73	58	46	39
C_a , %	41	27	41	54	61

Введение 60 мг/дм³ композиции приводят к дальнейшему смещению потенциала до -0,360 мВ (рис. 3, кривая 5). Коррозионный контроль постепенно меняется на катодный, ($C_a = 61\%$). Скорость коррозии замедляется в 10 раз и составляет 0,032 г/м²·ч. Смещение $E_{кор}$ с введением «СВОД® - БИ» в отрицательную сторону на 0,2 В можно связать с сорбцией амино- группы на поверхности металла и образованием труднорастворимых комплексов железа. Дальнейшее увеличение концентрации композиции приводит к торможению анодной реакции растворения металла.

Значения скоростей коррозии Ст3 в присутствии разных концентраций композиции, рассчитанные по плотности тока, хорошо коррелируют с значениями, определенными гравиметрическим методом через 250 часов (табл. 2) и, следовательно, могут быть использованы для оценки степени защиты металла композицией «СВОД® - БИ».

Таким образом, установлено, что оптимальные концентрации композиции «СВОД® - БИ», обеспечивающие снижение скорости коррозии в 10 раз составляют 40 ÷ 60 (мг/дм³). Скорость коррозии Ст3 в указанных концентрациях составляет 0,031 г/м²·ч, степень защиты 91%. При концентрации композиции 40 мг/дм³ происходит преимущественно торможение анодного процесса растворения стали ($C_k = 46\%$). С введением 60 мг/дм³ композиции коррозионный контроль меняется на катодный, ($C_a = 61\%$). Скорость коррозии замедляется и составляет 0,032 г/м²·ч.

Значения скоростей коррозии Ст3 в присутствии ингибитора разных концентраций, рассчитанные по плотности тока, хорошо коррелируют со значениями, определенными гравиметрическим методом через 250 часов, и, следовательно, могут быть использованы для оценки степени защиты металла композицией «СВОД® - БИ».

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузюков А. Н. Теория и практика коррозии и защиты металлов и оборудования химических и нефтехимических производств / Кузюков А. Н. - Луганск: Изд-во СНУ им. В. Даля, 2004. - 167 с.

2. Шрейбер Г. К. Конструкционные материалы в нефтяной, нефтехимической и газовой промышленности / Шрейбер Г. К., Перлин С. М., Шибряев Б. Ф. Справочное руководство. – М.: «Машиностроение», 1969.
3. Томашов Н. Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Томашов Н. Д., Чернова Г. П. - М.: «Металлургия», 1973. – 33 с.
4. Присяжнюк В. А. Анализ воды: цели, методы, прогнозирование свойств / Присяжнюк В. А. - Сантехника. Отопление. Кондиционирование.- №7(19) 2005. – 8 с.