

# КОРРОЗИЯ:

## материалы, защита

1  
2009

Издается с июля 2003 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание ученых степеней кандидата и доктора наук по специальности «Технологии электрохимических процессов и защита от коррозии»

Автор(ы) статьи передает(ют) *исключительное право* издательству ООО «Наука и технологии» на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Гонорар выплачивается только за русскоязычное издание

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством «Pleiades Publishing, Ltd» как приложение к журналу «Protection of Metals», распространение которого осуществляет издательство «Springer»

Главный редактор  
академик РАН А. Ю. ЦИВАДЗЕ

Заместитель главного редактора  
проф., д-р хим. наук  
Ю. И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия

АНДРЕЕВ Н. Н.  
БАНЫХ О. А.  
БУРЛОВ В. В.  
ВАГРАМЯН Т. А.  
ГОЛОВИН В. А.  
ГОРЫНИН И. В.  
ЗОЛотов Ю. А.  
КАБЛОВ Е. Н.  
ЛАХОТКИН Ю. В.  
ЛЕОНТЬЕВ Л. И.  
МАРШАКОВ А. И.  
МИХАЙЛОВ А. А.  
МОИСЕЕВА Л. С.  
ОЛЕЙНИК С. В.  
ПЕТРОВ Н. А.  
ПЕТРОВСКИЙ Г. Т.  
ПОЛУКАРОВ Ю. М.  
ПРИТУЛА В. В.  
РЫБИН В. В.  
СЕРГИЕНКО В. И.  
СТЕПАНОВА В. Ф.  
ФРИДЛЯНДЕР И. Н.  
ЧУЖКО Р. К.  
ЩЕРБАКОВ А. И.

Ответственный секретарь

канд. хим. наук  
ЧИРКУНОВ А. А.

При использовании материалов журнала в любой форме  
ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации и рекламы ответственность  
несут авторы и рекламодатели.

Адрес издательства: 107076, Москва,  
Стромынский пер., 4/1  
e-mail: admin@nait.ru  
http://www.nait.ru

Тел./факс: (495) 164-47-74, (499) 269-20-40,  
Телефон редакции: (499) 268-39-23  
E-mail: sokol@nait.ru

© ООО «Наука и технологии», 2009

## СОДЕРЖАНИЕ

### ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ

Разыграев В. П., Лебедева М. В. Влияние потенциала формирования пассивных пленок на скорость катодных реакций в кислых средах . . . . 1

Козадеров О. А., Введенский А. В. Анодное селективное растворение гомогенных сплавов: твердофазный диффузионный режим . . . . . 5

### ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

Алцыбеева А. И., Бурлов В. В., Кузимова Т. М., Соколов В. Л., Решетников С. М. Об ингибиторной защите оборудования установок переработки нефти при их пропаривании . . . . . 16

### ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Авдеев Я. Г., Белинский П. А., Кузнецов Ю. И., Зель О. О. Влияние катионов железа на защиту от коррозии стали в 2 М Н<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ингибитором ИФХАН-92 . . . . . 20

Нагнев Э. Х., Трусов В. И. Полимерное ингибированное изделие многоразового применения . . . . . 27

### ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Ляхоткин Ю. В., Кузьмин В. П., Гончаров В. Л. Твердые коррозионно-стойкие покрытия конструкционного назначения . . . . . 30

Немировский Б. А., Спорыхин Б. Б., Жолудов В. С. Повышение надежности кислотоупорных керамических футеровок . . . . . 35

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОРРОЗИОННЫЙ МОНИТОРИНГ

Шавкунов С. П., Польшина Е. Ю. Анализ частотной зависимости электродного импеданса с индуктивной составляющей . . . . . 38

Кузмак А. Е., Кожеуров А. В., Ефименко Л. А., Илюхин В. Ю. Кулонометрическая оценка коррозии околошовной зоны сварного шва при деформационном старении. . . . . 43

### ИЗ ИСТОРИИ КОРРОЗИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Александр Иванович Красовский. . . . . 46

### ИНФОРМАЦИЯ

Промышленные выставки и конференции в 2009 г. (II полугодие) . . . . 48

УДК 620.197.3

## Об ингибиторной защите оборудования установок переработки нефти при их пропаривании

А. И. Алцыбеева<sup>1</sup>, В. В. Бурлов<sup>1</sup>, Т. М. Кузина<sup>1</sup>, В. Л. Соколов<sup>2</sup>,  
С. М. Решетников<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов", Санкт-Петербург

<sup>2</sup> ООО "ПО "Киришинефтеоргсинтез", Кириши

<sup>3</sup> Удмуртский государственный университет, Ижевск

E-mail: kuzinov@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 08.10.2008.

Показана возможность ингибиторной защиты от общей питтинговой коррозии стали 08X13 в водных растворах электролитов, содержащих ионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , моделирующих конденсаты пропаривания оборудования переработки нефти при подготовке к ремонтам. В качестве ингибиторов общей и питтинговой коррозии стали 08X13 в период пропаривания оборудования по результатам лабораторных испытаний рекомендованы нитрит натрия, ингибитор НДА и его смесь с триполифосфатом натрия (1 : 1). Показано, что основные показатели питтингостойкости стали 08X13 при добавлении к растворам электролитов нитрита натрия и ингибитора НДА близки к таковым сталей, легированных молибденом и содержащих большие количества хрома, без добавок ингибиторов в агрессивную среду. Показано, что степень торможения питтинговой коррозии стали 08X13 определяется силой нуклеофильности ингибирующего аниона. Предложена методология проведения опытно-промышленных испытаний ингибиторов на НПЗ.

**В** современной системе химико-технологической защиты от коррозии установок переработки нефти предусмотрена только подача углеводородорастворимых ингибиторов в шлемовые линии эвапорационной и атмосферной колонн. При этом обеспечивается лишь в рабочем режиме эксплуатации защита конденсационно-холодильного оборудования верхнего тракта и в меньшей степени — верхней части колонн. Предложенные нами новые принципы и система ввода ингибиторов позволяют в рабочем режиме обеспечить защиту не только всего конденсационно-холодильного и емкостного оборудования, но и тел колонн всех блоков первичной переработки нефти [1]. Однако эта система не решает вопроса защиты от коррозии колонного и другого оборудования в периоды пропаривания при подготовке к ремонтам и при последующем простое.

В [2—4] нами показано, что вопрос замены стали 08X13 — основного материала плакирующего слоя колонн — на более питтингостойкую сталь

требует настоящего решения. Сталь 08X13 подвергается интенсивной питтинговой коррозии как в рабочем режиме эксплуатации, так и при пропаривании оборудования, что является главной причиной коррозионного растрескивания сварных швов, околошовных зон и плакирующего слоя, приводящего зачастую к внезапному разрушению и аварийным ситуациям. Однако до решения этого вопроса в течение периода эксплуатации действующего оборудования, изготовленного с плакирующими слоями из стали 08X13, целесообразна разработка системы ингибиторной защиты стали 08X13 от общей и питтинговой коррозии в период его пропаривания.

Применение ингибиторов на этапе пропаривания — важная часть системы защиты оборудования НПЗ, поскольку замедление питтингообразования на этой стадии может затормозить развитие питтингов во всех последующих режимах работы как в период ремонта, так и в рабочем.

Анализ опубликованных данных об ингибиторах питтинговой коррозии показал, что большинство из предложенных продуктов представляют, главным образом, научный интерес и описанные в литературе ингибиторы не получили широкого промышленного применения. Сведения об ингибиторах питтинговой коррозии нержавеющей сталей в условиях пропаривания оборудования НПЗ в литературе вообще отсутствуют. В мировой практике переработки нефти применение ингибиторов на этапе пропаривания оборудования не описано.

Агрессивность конденсатов пропаривания на установках первичной переработки нефти велика [2], но еще выше она на установках гидроочистки и риформинга [3, 4], поэтому для коррозионных испытаний ингибиторов нами в соответствии с результатами, полученными ранее [5], были выбраны две модели конденсатов пропаривания, охва-

тывающие не только основные установки НПЗ, но и различные этапы пропаривания:

1.  $[Cl^-] = [SO_4^{2-}] = 250 \text{ мг/дм}^3$ ,  
 $[S_2O_3^{2-}] = 25 \text{ мг/дм}^3$ ;
2.  $[Cl^-] = [SO_4^{2-}] = 500 \text{ мг/дм}^3$ ,  
 $[S_2O_3^{2-}] = 50 \text{ мг/дм}^3$ .

Коррозионные испытания проводились по химическому и электрохимическому (гальваностатической и потенциодинамической поляризации) методам ГОСТ 9.912 [6]. Кривые поляризации снимались в естественно аэрируемых модельных растворах на потенциостате ИРС-Рго с двухкоординатным самописцем ПДА-1 в открытой стеклянной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-4.

В качестве задатчика потенциала и постоянного тока использовался программатор ПР-8. Конструкция ячеек для испытаний по химическому методу соответствовала ГОСТ 9.912. Испытания ингибиторов проводили на стали 08Х13, отшлифованной до  $\nabla 7$ .

Эффективность ингибиторов при испытаниях по химическому методу оценивали по коэффициентам торможения —  $\gamma_k$  — общей и  $\gamma_{пит}$  — питтинговой коррозии:  $\gamma_k = K_2/K_1$ , где  $K_1$  и  $K_2$  — скорость коррозии в присутствии ингибитора и без него,  $г/(м^2 \cdot ч)$ ;  $\gamma_{пит} = p_2/p_1$ , где  $p_1$  и  $p_2$  — число питтингов на пластине в присутствии ингибитора и без него. Все величины рассчитывались по пяти параллельным определениям. Продолжительность испытаний 400 ч.

Эффективность ингибиторов при испытаниях по электрохимическому методу оценивали по сопоставлению следующих характеристик стали 08Х13 без и в присутствии ингибитора:

- $E_{cor}$  — потенциал свободной коррозии;
- $E_{pc}$  — минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии;
- $E_b$  — потенциал образования стабильных питтингов (потенциал питтингообразования);
- $E_{rp}$  — потенциал репассивации стабильных питтингов (потенциал репассивации);
- $\Delta E_{pc}$ ,  $\Delta E_b$ ,  $\Delta E_{rp}$  — показатели питтингостойкости.
- $\Delta E_{pc}$  — основной базис питтингостойкости:
- $\Delta E_{pc} = E_{pc} - E_{cor}$ ;
- $\Delta E_b$  и  $\Delta E_{rp}$  — дополнительные базисы питтингостойкости:  $\Delta E_b = E_b - E_{cor}$  и  $\Delta E_{rp} = E_{rp} - E_{cor}$ .

Следует отметить, что в литературе отсутствуют четкие представления о химических классах соединений, способных быть ингибиторами питтинговой коррозии. При выборе основных веществ для испытаний в качестве ингибиторов питтинговой коррозии мы исходили, прежде всего, из концепции комплексообразования в иницировании и ингибировании питтинга: необходимого участия в процессе ингибирования анионов с высокими нуклеофильными свойствами (уходящих нуклеофилов) [7–11], а также сведений об их эффективности в качестве ингибиторов общей коррозии сталей в водных растворах.

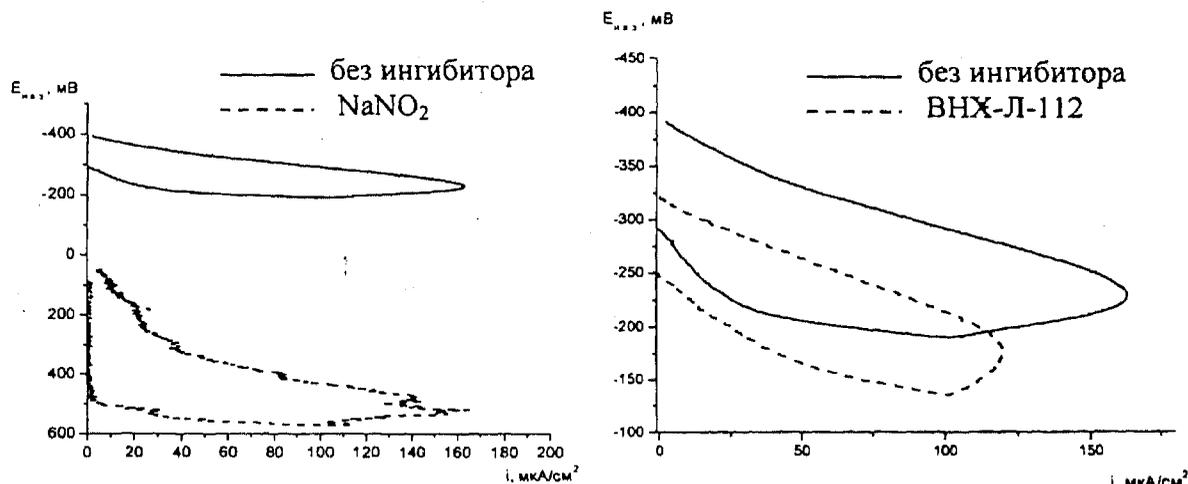
Для испытаний были выбраны соли, анионы которых отличаются силой нуклеофильности: нитриты — натрия и дициклогексиламина (НДА), фосфат — триполифосфат натрия ( $Na_5P_3O_{10}$ ), алифатической кислоты — соль циклогексиламина и СЖК  $C_{10}-C_{16}$  (Н-М-1), а также (для сопоставления) молекулярные соединения, практически не образующие в водных растворах анионов: основания Шиффа — N-бензилиденциклогексиламин (ВНХ-Л-49) и Манниха — N,N'-диморфолинметан (ВНХ-Л-112). В табл. 1 и 2 приведены ре-

1. Результаты испытаний ингибиторов коррозии по отношению к стали 08Х13 по химическому методу ГОСТ 9.912 в водных растворах электролитов (рН ~4,5), моделирующих конденсаты пропаривания. Продолжительность испытаний ~400 ч

Ингибитор	Концентрация ингибитора, % (мас.)					
	0,025		0,05		0,05	
	$\gamma_k$	$\gamma_{пит}$	$\gamma_k$	$\gamma_{пит}$	$\gamma_k$	$\gamma_{пит}$
	Раствор № 1			Раствор № 2		
NaNO <sub>2</sub>	245	20	260	>40	61	>30
НДА	7,7	4,7	29	>30	16	15
Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	3,0	3,8	3,5	20	1,6	2,5
Н-М-1	2,3	2,3	2,1	2,5	1,3	1,3
ВНХ-Л-49	1,35	3,2	Нерастворим			
ВНХ-Л-112	1,1	1,5				
НДА + Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (1 : 1)	—	—	1,2	3	1,1	1,3
NaNO <sub>2</sub> + Na <sub>5</sub> P <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (1 : 1)	—	—	17,2*	>40*	—	—
			19,3**	>40**	—	—

\* При аддитивности свойств компонентов смеси:  $\gamma_k$  должен быть ~10,7;  $\gamma_{пит}$  ~ 8,5.

\*\* При аддитивности свойств компонентов смеси:  $\gamma_k$  должен быть 248;  $\gamma_{пит}$  ~ 23,8.



Потенциодинамические кривые поляризации стали 08X13 в присутствии ингибиторов коррозии в концентрации 500 ppm в водном растворе, содержащем ионы  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  по 500 мг/дм<sup>3</sup>,  $S_2O_3^{2-}$  — 50 мг/дм<sup>3</sup>

зультаты испытаний ингибиторов, на рисунке — потенциодинамические кривые поляризации стали 08X13.

Из полученных результатов следует, что наиболее эффективными ингибиторами общей и питтинговой коррозии стали 08X13 являются ингибиторы окислительного типа — нитрит натрия и нитрит дициклогексиламина. При увеличении концентрации ингибиторов их эффективность возрастает. При концентрации 0,05 % (мас.) даже в более агрессивном растворе № 2  $\gamma_k$  и  $\gamma_{пит}$  продуктов достаточно высоки.

На потенциодинамической кривой в растворе с добавкой  $NaNO_2$  наблюдается область пассивации (см. рисунок).  $E_{кор}$  после его добавления возрастает на 0,39 В, увеличивается потенциал образования стабильных питтингов  $E_b$  — на 0,77 В и минимальный гальваностатический потенциал питтинговой коррозии  $E_{pc}$  — на 0,74 В. Несколько меньшие значения потенциалов и базисов питтингостойкости

ингибитора НДА по сравнению с  $NaNO_2$ , по-видимому, объясняются более низкой (~ в три раза) концентрацией нитрит-ионов в растворе НДА по сравнению с  $NaNO_2$  (см. табл. 2). Органическая часть НДА — дициклогексиламин, вероятно, заметной роли в торможении коррозии не играет. Это подтверждается также данными табл. 1.

Электрохимические показатели питтингостойкости стали 08X13 также повышаются (см. табл. 2), однако существенно меньше, чем в присутствии нитритов. Соль алифатической кислоты и циклогексиламина (Н-М-1) — существенно более слабый ингибитор (см. табл. 1 и 2).

Таким образом, эффективность защиты стали 08X13 от питтинговой (и общей) коррозии в растворах электролитов определяется, по-видимому, силой нуклеофильности ингибирующего аниона в адсорбционном замещении им агрессивных анионов (жестких оснований) на поверхности и в питтинге. Полифосфат-ион и ион алифатической кислоты — более слабые нуклеофилы, чем нит-

2. Результаты электрохимических исследований (методами гальваностатической и потенциодинамической поляризации) склонности стали 08X13 к питтинговой коррозии в водном растворе (рН ~ 4,5), содержащем ионы  $Cl^-$  и  $SO_4^{2-}$  в концентрациях по 500 мг/дм<sup>3</sup> и  $S_2O_3^{2-}$  — 50 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрация ингибитора 0,05 % (мас.)

Ингибитор	Электрохимические характеристики, В ( $\pm 0,03$ В)						
	$E_{кор}$	$E_{pc}$	$E_b$	$E_{тр}$	$\Delta E_{pc}$	$\Delta E_b$	$\Delta E_{тр}$
Без ингибитора	-0,30	-0,28	-0,26	-0,38	0,02	0,04	-0,08
$NaNO_2$	0,09	0,46	0,51	0,10	0,37	0,42	0,01
НДА	0,08	0,14	0,28	-0,07	0,06	0,20	-0,15
$Na_3P_3O_{10}$	-0,04	-0,15	0,19	-0,25	-0,11	0,23	-0,21
Н-М-1	-0,21	-0,21	-0,12	-0,34	0,00	0,09	-0,13
ВНХ-Л-49	-0,23	-0,22	-0,18	-0,34	0,01	0,05	-0,11
ВНХ-Л-112	-0,25	-0,22	-0,23	-0,31	0,03	0,02	-0,06