

УДК 665.63.048

О.І. Лазорко, П.І. Топільницький, В.В. Романчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ВИВЧЕННЯ ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ МЕТОДОМ ІМПЕДАНСНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

© Лазорко О.І., Топільницький П.І., Романчук В.В., 2013

Методом імпедансної спектроскопії досліджено захисні властивості інгібіторів корозії з нітроген- та оксигенгрупами на промисловому варіанті заліза Армко в 0,1 М розчині соляної кислоти з бутанолом. Визначено механізм блокувального ефекту досліджуваних речовин.

Ключові слова: корозія, інгібітори корозії, захист від корозії, імпедансна спектроскопія.

The inhibitory action of nitrogen- and oxygen-containing inhibitors has been investigated by impedance spectroscopy using commercial Armco iron in 0,1 M solution of hydrochloric acid with butanol. The mechanism of blocking effect of the studied compounds has been determined.

Key words: corrosion, corrosion inhibitors, corrosion protection, impedance spectroscopy.

Постановка проблеми. Метал обладнання установок переробки нафти під час експлуатації піддається сукупному впливу високих температур і тисків, корозійно-агресивних сполук,

механічних навантажень тощо. Здебільшого ініціатор корозійних процесів – нафтопромислові води, тому корозія проходить за електрохімічним механізмом [1, 2]. Агресивні властивості нафтопромислових вод зумовлені їх високою мінералізацією. Найнебезпечнішою для сталей є сірководнева, солянокислотна та вуглекислотна корозії, які призводять до пітингів і перфорації металоконструкцій, погіршення їх корозійної стійкості та механічних властивостей і, як наслідок, до раптового руйнування та аварійних ситуацій.

Ефективним методом захисту від корозії у таких умовах є застосування інгібіторів, які, адсорбуючись на поверхні металу, гальмують процес корозійного руйнування.

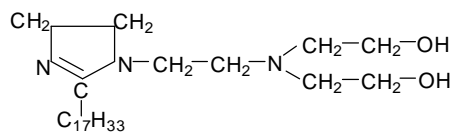
Для вивчення процесів інгібування корозії доволі широко використовують метод імпедансної спектроскопії. Суть цього методу полягає у тому, що досліджувану електрохімічну систему збуджують струмом у вигляді синусоїдальної хвилі і спостерігають за поведінкою системи у відповідь на це збурення у стані рівноваги. Загальний опір електричного ланцюга такому струму називають *імпедансом*. Спектроскопія електрохімічного імпедансу – метод, за якого імпеданс електрохімічної комірки або електрода вимірюється як функція від частоти [3, 4].

Електрохімічна реакція, а саме перенос електричного заряду, проходить у межах подвійного електричного шару. До процесу переносу заряду належить транспорт електронів або йонів через об'єм провідників, перенесення зарядів через границі розділу тощо. Подвійний електричний шар утворений електричними зарядами, які знаходяться в металі, та йонами протилежного знака, які розташовані у розчині біля поверхні металу. Йони, які накопичились біля поверхні металу, під час встановлення рівноваги не можуть покинути приелектродний шар та віддалитись від нього у глибину розчину. Цьому запобігає електростатичне тяжіння між йонами та надлишковим зарядом на поверхні металу. Цей електричний шар подібний до структури плоского конденсатора. Його товщина дорівнює радіусу гідратованого йона, і весь скачок потенціалу відбувається у цій області. Подвійний електричний шар визначає величину електродного потенціалу, тобто електрорушійну силу (ЕРС) як різницю потенціалу між катодним та анодним процесом. За певних умов цю величину можна виміряти та використовувати для інтерпретації властивостей подвійного шару. Метод імпедансної спектроскопії приводить безпосередньо до визначення ємності подвійного шару, яке полягає в тому, що електроду передається мала величина струму Δq , яка спричиняє малу зміну потенціалу ΔE . Тоді $\Delta q / \Delta E \approx dq/dE = C$ і визначає ємність подвійного електричного шару.

Мета роботи – дослідити інгібуючу дію нітроген- та оксигенвмісних речовин методом спектроскопії електричного імпедансу.

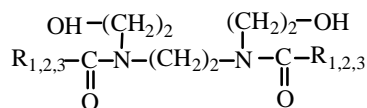
Об'єкти досліджень. У нафтопереробці найбільше розповсюдження отримали нітроген- та оксигенвмісні сполуки: аліфатичні аміни (первинні, вторинні, третинні), гетероциклічні аміни, солі амінів, похідні спиртів, естери, карбонові кислоти та їхні солі тощо. Високими захисними властивостями характеризуються сполуки, в молекулу яких, окрім нітрогену, входить оксиген та довгий вуглеводневий ланцюг (більш ніж 10 атомів вуглецю). Ми досліджували речовини, які містили імідазолінове кільце, амідні, амініні та оксигрупи. Це були: карбозолін ОТ-2 – (1-(2-діетаноламіноетил)- 2-(8-гептадеценіл)-2-імідазолін – імідазолін на основі олеїнової кислоти, з масовою часткою нітрогену N = 9,6 %; жир катіоноактивний Р-1, який є сумішшю трьох продуктів: N,N – дизамішених амідів, естерів кислот ріпакової олії та гліцерину з масовою часткою нітрогену – 6 % та амідні поліамінафтенінових кислот (АПАНК) з масовою часткою нітрогену 12 %.

Карбозолін ОТ-2

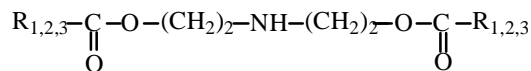


Жир катионоактивний P-1 – суміш трьох продуктів:

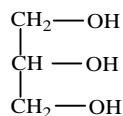
N,N – дизамідених амідів



естерів кислот ріпакової олії



гліцерин

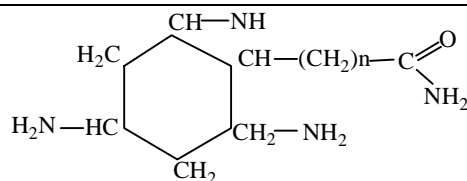


$$\text{R}_1 = \text{C}_n \text{H}_{2n+1}$$

$$\text{де } \text{R}_2 = \text{C}_n \text{H}_{2n-1} \quad n = \text{C}_{15}-\text{C}_{21}$$

$$\text{R}_3 = \text{C}_n \text{H}_{2n-3}$$

аміди поліаміннафтоєвих кислот



Методика досліджень. Спектри імпедансу вивчали у діапазоні частот ($\omega/2\pi$) від 2 Гц до 20 кГц за корозійного потенціалу, використовуючи електрохімічний вимірювальний комплекс фірми Solartron (Великобританія).

Середовища містили HCl, н-бутанол, в якому розчиняли інгібітори у кількості 50 ppm (дослідження проведені в лабораторії Інституту фізичної хімії Польської академії наук, м. Варшава). Позначення досліджуваних корозійних середовищ наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Позначення досліджуваних корозійних середовищ

Корозійне середовище	Позначення на графіку
0,1 М HCl	HCl
0,098 М HCl + 0,266 М 1-бутанол	HCl+бутанол
0,098 М HCl + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm АПАНК	АПАНК
0,098 М HCl + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm карбозоліну ОТ-2	ОТ-2
0,098 М HCl + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm жиру катионоактивного P-1	P-1

Як досліджуваний електрод використовували промисловий варіант заліза Армко у формі прокатаної товстолистової сталі (товщина 1 мм). Геометрична площа поверхні зразка становила $0,2715 \pm 0,0037 \text{ см}^2$. Незахищену поверхню шліфували, полірували і знежирювали ацетоном. Для точності вимірів використовували п'ять пластинок для кожного дослідження інгібітора. Температура дослідження – 28 °С. Випробування проводили у циліндричній посудині, що звужується донизу, дно якої становила випробовувана проба. Посудина була обладнана розміщеним концентрично над пробєю допоміжним електродом з платинової сітки (геометричне поле поверхні становило близько 70 см^2), а також капіляром Лугіна, який був наповнений розчином 0,1 М HCl із вміщеним у ньому електродом порівняння $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|0,1 \text{ М HCl}$, який є в рівновазі з цим розчином. Вихід капіляра Лугіна був закритий нещільним корком з вати, що допускало електричний контакт і водночас обмежувало проникнення інгібіторів та ізо-бутанолу у середину капіляра. Схема триелектродної поляризаційної комірки була аналогічною до описаної у [5, 6].

Для обробки експериментальних даних електрохімічного імпедансу була використана еквівалентна схема (рис. 1). У ній R_s – опір розчину електроліту; R_p – опір поляризації (або опір переносу заряду); Cdl – ємність подвійного електричного шару.

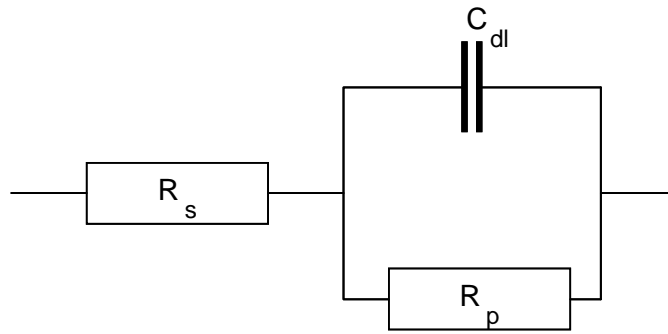


Рис. 1. Еквівалентна схема, яка моделює процес корозії

Імпеданс такої моделі визначається так:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2} - j\omega \frac{R_p C_{dl}}{1 + \omega^2 C_{dl}^2 R_p^2}, \quad (1)$$

де ω – кругова частота сигналу.

Відповідно до (1), частотний спектр імпедансу є півколом з діаметром R_p з центром у точці $(R_s + R_p/2)$.

Еквівалентна схема електричного процесу може ускладнюватись, якщо враховувати процеси транспорту реагентів, швидкості їх адсорбції на електроді, наявності оксидних шарів на поверхні металу, стадійності проходження реакцій.

Для визначення ємності подвійного шару C_{dl} визначали частоту ω , за якої уявна частина імпедансу максимальна, тобто f за $(-Z_{уяв.макс})$. Значення C_{dl} вираховували з рівняння

$$f(-Z_{уяв.макс}) = \frac{1}{2/TC_{dl}R_p}, \quad (2)$$

де $-Z_{уяв.макс}$ – максимальне значення уявної частини імпедансу; T – температура, К; R_p – опір переносу заряду.

За отриманими даними будували діаграми Найквіста, визначали уявну $Z_{уяв}$ та дійсну $Z_{дійс}$ частини імпедансу (див. рис. 2). Опір переносу заряду R_p (Ом) розраховували з різниць імпедансу за низької та високої частот.

З відомого опору переносу заряду розраховували ефективність інгібування:

$$Z = \left[1 - \frac{R_{\delta/інг}}{R_{інг}} \right] \times 100 \%, \quad (3)$$

де $R_{інг}$ і $R_{\delta/інг}$ – опір переносу заряду відповідно у присутності та відсутності інгібітора, Ом.

Результати досліджень і обговорення. На рис. 2 показано годографи імпедансу, зняті за потенціалів у корозії, за якими визначали уявну $Z_{уяв}$ та дійсну $Z_{дійс}$ частини імпедансу. Криві мають вигляд півкола, причому для корозійного середовища HCl та HCl+бутанол вони мають вигляд замкненого півкола. Під час введення в корозійне середовище інгібіторів і зміни їх захисного ефекту криві дещо відрізняються. Для АПАНК півкола порівняно з середовищем без інгібітора значно розширились, а для ОТ-2 та Р-1 криві мають вигляд чверті кола, площа їх значно більша. Це говорить про накопичення адсорбованих частинок, формування захисних плівок, які сприяють зниженню швидкості корозії і відповідно збільшенню поляризаційного опору.

У табл. 2 наведені середньоарифметичні параметри еквівалентної схеми, отримані з п'яти дослідів для кожного середовища з інгібітором та без нього. Помилка під час розрахунку становила не більше 5 %.

Аналізуючи дані табл. 2, можна зауважити, що під час застосування усіх інгібіторів опір переносу R_p заряду збільшується, що свідчить про гальмування корозійного процесу. Інгібітори

викликали і зменшення ємності подвійного шару. Це пов'язано з їх дією на кінетику парціальних електродних реакцій, яка проявляється за адсорбції молекул на поверхні електрода. При цьому ємність подвійного електродного шару C_{dl} знижувалась для АПАНК та карбозоліну ОТ-2 на один порядок, а для жиру катіоноактивного Р-1 – на два порядки.

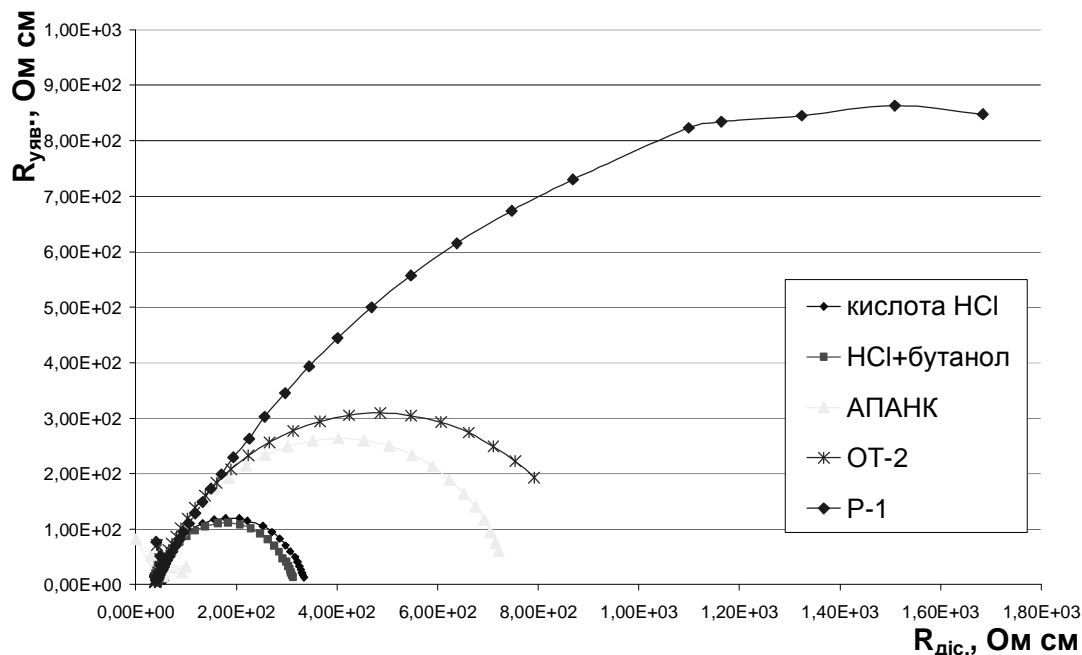


Рис. 2. Діаграми Найквіста заліза Армко в 0,1 М HCl у відсутності та присутності інгібіторів

Таблиця 2

Значення параметрів еквівалентної схеми та визначений захисний ефект інгібіторів

Показник	Середовище				
	HCl	HCl + бутанол	АПАНК	ОТ-2	Р-1
R_p , Ом	311	477	966	1290	2110
R_s , Ом	41,14	43,20	39,31	37,42	38,63
$C_{dl}/0,2715$, Ф	$3,5 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Z, %	-	-	67,8	75,9	85,2

* Площа досліджуваного електрода, m^2 .

Адсорбцію інгібіторів на поверхні металу підтверджує і збільшення опору переносу заряду R_p (опору поляризації) у 2,7 раза під час дослідження карбозоліну ОТ-2 та в 4,4 раза – у випадку жиру катіоноактивного Р-1.

Блокувальний механізм дії досліджуваних речовин зумовлений наявністю в їх молекулах імідазолінових кілець, амідних, амінних та оксигенвмісних груп.

Захисний ефект жиру катіоноактивного Р-1, який містить амідні та амінні групи, а також оксі-групи є найвищий, оскільки нітроген та оксиген забезпечують зв'язок молекули інгібітора з поверхнею металу. Три неспарених р-електрони атома нітрогену беруть участь в утворенні полярних ковалентних зв'язків з 1р-електронами трьох атомів вуглецю (зв'язки N–C), четверта пара зовнішніх електронів є неподіленою, вона може утворювати донорно-акцепторний зв'язок з металом.

Подібна картина з утворенням захисного шару спостерігається і в оксигену. Атом оксигену має на зовнішньому рівні $2s^2 2p^4$ електрони. Завдяки двом неспареним електронам він може утворювати два ковалентні зв'язки. А дві пари електронів внаслідок неможливості збудження можуть вступати у донорно-акцепторну взаємодію з поверхнею металу.

Донорно-акцепторний зв'язок є доволі міцний і може сягати міцності звичайного ковалентного зв'язку. При цьому відіграє роль те, що з двох нейтральних частинок під час утворення між ними донорно-акцепторного зв'язку одна (донор) стає зарядженою позитивно, а друга (акцептор) – від'ємно, що призводить до електростатичного тяжіння між ними.

Середній захисний шар, очевидно, забезпечує у цьому випадку залишки ріпакової олії (неполярний кінець молекули), які присутні в Р-1.

Карбозолін ОТ-2 містить імідазолінову групу, амінну та оксигрупи. Зв'язок інгібітора з поверхнею металу забезпечують нітроген та оксиген за механізмом, аналогічним, як і в Р-1. Середній захисний шар забезпечує олеїнова кислота, яка входить в молекулу карбозоліну. Вуглеводневий радикал, який має гідрофобні властивості, направлені в бік агресивного середовища, і відштовхують воду та корозійно-активні частинки, а також додатково екранують поверхню металу та посилюють її блокування.

Сполука на основі АПАНК містить амідну та оксигрупу, але не містить імідазолінового кільця, що проявляється у зменшенні її захисного ефекту порівняно з вищеописаними речовинами.

Враховуючи дані імпедансної спектроскопії, кращий захисний ефект проявляє жир катіоноактивний Р-1. Дещо менші захисні властивості проявляє карбозолін ОТ-2 та АПАНК.

Висновки:

1. Методом імпедансної спектроскопії досліджено інгібуючу дію інгібіторів корозії з імідазоліновими групами, амінними, амідними та оксигрупами.

2. Запропонована еквівалентна схема, яка моделює імпеданс електрода з заліза Армко, на основі якого розраховані величини елементів цієї схеми, зокрема, ємності подвійного електричного шару, опору поляризації.

3. Зростання опору переносу заряду під час проходження електродних реакцій в середовищах у присутності інгібіторів свідчить про гальмування корозійних процесів цими інгібіторами.

4. Блокувальний ефект досліджуваного карбозоліну ОТ-2, жиру катіоноактивного Р-1 та амідів поліаміннафтоєвих кислот залежить від присутності оксиген- та нітрогенвмісних груп у молекулі інгібітора.

1. Антропов Л.І. Теоритична електрохімія: підручник / пер. з рос. В.П. Ріжко. – К.: Либідь, 1993.– 544 с. 2. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / пер. с англ.; под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – Пер. изд. США, 1985. – 456 с. 3. Электрический импеданс / Э.Б. Стойнов, Б.М. Графов, В.С. Саввова-Стойнова, В.Е. Елкин. – М.: Наука, 1991. – 336 с. 4. Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія: навч. посібник / І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок. – Львів: Вид-во Львівської політехніки, 2011. – 352 с. 5. Романчук В.В. Дослідження кінетичних факторів корозійних процесів в присутності оксиген- та нітрогенвмісних інгібіторів корозії / В.В. Романчук, П.І. Топільницький // Вісник НУ “Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”. – 2012. – № 726. – С. 471–478. 6. A. Gajek Protective properties and spectral analysis of nitrogen- and oxygen-containing corrosion inhibitors for oil equipment / A. Gajek, T. Zakroczyński, P. Topilnytsky, V. Romanchuk // Chemistry & Chemical Technology. – 2012, Vol. 6, No 2. – P.209–219.