

75 хвилин. Отримані продукти характеризуються достатньо високим ступенем гель-фракції (більше за 90 %) та достатньо високою твердістю (0,83 і більше) і можуть бути рекомендовані як захисні покриття для металу та скла.

1. Братичак М.М., Базиляк Л.І., Братичак Мих. Мих. Вивчення будови пероксидних похідних епоксидних смол методами ІЧ- та ПМР-спектроскопії // Укр. хім. журнал. – 2003. – Т.69, № 5. – С. 55–60. 2. Червінський Т.І., Братичак М.М. Вивчення реакції хімічної модифікації діанової епоксидної смоли ЕД-20 гідропероксидом трет-бутилу в присутності 18-краун-6 // Вісник Нац. ун-ту «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2003. – № 488. – С. 356–359. 3. Братичак М.М., Шищак О.В., Носова Н.Г., Братичак Мих. Мих., Червінський Т.І. Структурування епокси-олігомерних сумішей у присутності (3-амінопропіл) триетоксисилану. // Укр. хім. журнал. – 2007. – Т.73, №4. – С. 121–126. 4. Firdous Habib and Madhu Bajpai. UV Curable Heat Resistant Epoxy Acrylate Coatings // Chemistry and Chemical Technology. – 2010. m– Vol.4, № 3. – P.205–216. 5. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Гевусь О.І., Кінаш Н.І. Хімічна модифікація епоксидних смол гідропероксидами в присутності каталітичної системи 18-краун-6+ZnCl<sub>2</sub> // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, № 5. – С. 50–54. 6. Братичак М.М., Носова Н.Г., Червінський Т.І. Модифікація поверхні скла епоксидолігомерними сумішами, які містять пероксидну похідну епоксидної смоли ЕД-20 // Доповіді НАН України. – 2006. – № 9. – С. 140–145. 7. Братичак М.М., Кутень О.І., Гагін М.Б. Формування зшитих структур на основі епоксиполімерних композицій // Укр. хім. журнал. – 2005. – Т.71, № 6. – С. 124–127. 8. Братичак М.М., Червінський Т.І., Гагін М.Б., Намєсник Я., Кропідловська А. Структурування епокси-олігоестерних сумішей в присутності пероксидної похідної епоксидної смоли ЕД-20 // Укр. хім. журнал. – 2006. – Т.72, № 5. – С. 58–63.

УДК 665.63.048

В.В. Романчук, П.І. Топільницький  
Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

## ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИЧНИХ ФАКТОРІВ КОРОЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПРИСУТНОСТІ ОКСИГЕН- ТА НІТРОГЕНВМІСНИХ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ

© Романчук В.В., Топільницький П.І., 2012

Методом потенціодинамічної поляризації досліджено інгібувальну дію нітроген- та оксигенвмісних інгібіторів на промисловому варіанті заліза Армко в 1М розчині соляної кислоти з бутанолом. Інгібувальна дія досліджуваних речовин зумовлена блокуванням поверхні металу, внаслідок чого електрохімічні корозійні процеси гальмуються, а досліджені речовини виступають інгібіторами змішаної дії (переважно анодними).

Ключові слова: захист від корозії, інгібітори, електрохімічна корозія.

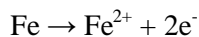
The inhibitory action of nitrogen- and oxygen-containing inhibitors has been investigated by potentiodynamic polarization using commercial Armco iron in 1M solution of hydrochloric acid with butanol. The inhibitory action takes place due to the metal surface blocking. The result is retardation of electrochemical processes and investigated compounds serve as inhibitors of mixed action (anodic mainly).

Kew words: corrosion protection, inhibitors, electrochemical corrosion.

### Постановка проблеми

Конденсаційно-холодильне обладнання, ємкості та шлемові труби установок первинної переробки нафти зазнають корозійного руйнування від сірководневої, солянокислотної та водневої корозії.

Більшість корозійних процесів металів, які проходять в електролітах, за природою є електрохімічними. Швидкість будь-якого електрохімічного процесу залежить від швидкості двох спряжених реакцій, які проходять на поверхні металу: анодної, за якою відбувається перехід йон-атомів металу з решітки в розчин і яка супроводжується звільненням електронів, і катодної, за якої відбувається асиміляція звільнених під час анодної реакції електронів яким-небудь деполяризатором. Приклад анодного процесу:



Приклад катодного процесу:



У цьому випадку корозія є електрохімічним процесом і проходить на анодних ділянках поверхні. Окрім вищенаведених реакцій при корозійному процесі в середовищі, що містить HCl, H<sub>2</sub>S, воду, розчинений кисень, можливе проходження також цілого ряду інших реакцій, які наведені нижче.

Згідно із II законом термодинаміки можливість проходження цих реакцій визначається знаком та величиною ізобарно-ізотермічного потенціалу Гіббса при утворенні продуктів корозії з вихідних речовин. Зміна енергії Гіббса є рушійною силою реакції і являє собою максимальну частку енергії, яку можна перетворити на роботу. Чим вище від'ємне значення  $\Delta G$ , тим більша термодинамічна можливість реакції. Основний предмет наших досліджень – визначення залежності швидкості корозії від кінетичних факторів. Як і в термодинаміці, дослідження нерівноважних станів починаються з підтвердження того, що рівновагу порушено. Для цього необхідно оцінити різноманітні фактори, що впливають на швидкість, з якою система намагається перейти у рівновагу. Рівноважний стан електрода порушується, коли через його поверхню тече струм. Потенціал такого електрода змінюється залежно від сили та напрямку зовнішнього струму. Напрямок зміни потенціалу завжди перешкоджає зсуву рівноваги, а, отже, і протіканню струму, як зовнішнього, так і такого, що виникає в гальванічному елементі [1–4].

Електрохімічна кінетика вивчає швидкість реакцій на межі електрода та рідини, що контактує з ним. В поняття електрохімічної кінетики входять потенціал корозії, залежність зміни потенціалу корозії від часу, густина корозійного струму, густина струму обміну та залежність густини струму від потенціалу (або потенціалу від густини струму).

Для захисту від корозії, разом з іншими заходами, використовують інгібітори.

Інгібітори можуть змінювати швидкість корозійного процесу лише в тому випадку, якщо вони впливають на кінетику електрохімічних реакцій, які зумовлюють цей процес.

Враховуючи цю обставину, інгібітори класифікують за механізмом дії на катодні, анодні та змішані, маючи на увазі те, що перші сповільнюють катодну, другі – анодну, а треті – обидві реакції одночасно.

Оскільки інгібітори змінюють кінетику електрохімічних реакцій, які зумовлюють корозійний процес, механізм інгібування можна найповніше розкрити, якщо встановити закономірності електрохімічної кінетики в присутності інгібіторів.

**Мета роботи:** дослідити механізм дії нітроген- та кисневмісних інгібіторів корозії та їх вплив на кінетику електрохімічних реакцій на границі електрода та рідини, що контактує з ним.

#### Об'єкти досліджень

Після багатьох лабораторних досліджень нітроген- та кисневмісних речовин різної будови [5] відібрано речовини, які виробляють в Україні: карбозолін СД, карбозолін ОТ-2 [6], жир катіоноактивний Р-1 [7], а також імпортна на основі амідів поліамінафтенних кислот (АПАНК).

#### Методика досліджень

Поляризаційні виміри проведено з використанням приладу Solatron 1286, аналізатора Solatron SI 1255, трьохелектродної комірки в середовищах, що містили 0,098 М HCl та 0,266М 1-бутанолу з додаванням 50 ppm інгібіторів. Для зручності кожному середовищу присвоїли код (див. таблицю).

### Позначення досліджуваних корозійних середовищ

Корозійне середовище	код
0,1 М НСІ	К
0,098 М НСІ + 0,266 М 1-бутанол	КВ
0,098 М НСІ + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm АПАНК	А
0,098 М НСІ + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm карбозоліну СД	В
0,098 М НСІ + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm карбозоліну ОТ-2	С
0,098 М НСІ + 0,266 М 1- бутанол + 50 ppm жиру катіоноактивного Р-1	Д

Електрод порівняння – каломелевий, який перебував у рівновазі з розчином:  $\text{Hg}/\text{HgCl}_2/0,1 \text{ М НСІ}$ . Потенціал електрода перед кожним вимірюванням заміряли відносно насиченого каломельного електрода (ВКЕ).

Як допоміжний електрод використовували дрібну платинову сітку ( $D = 0,1 \text{ мм}$ ), концентрично розміщену навколо капіляра Лугіна над досліджуваною пробою. Геометричне поле поверхні допоміжного електрода становило близько  $70 \text{ см}^2$ . Схему трьохелектродної поляризаційної комірки зображено на рис. 1.

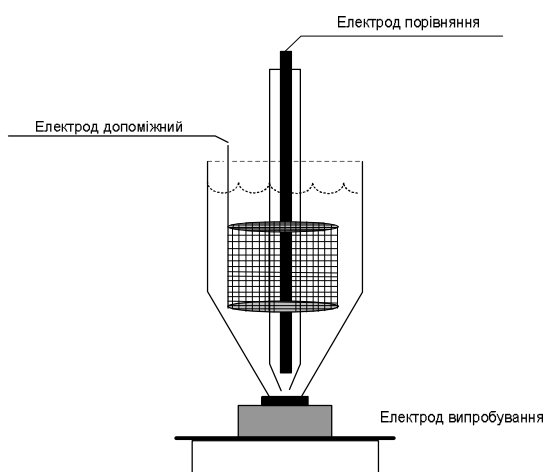


Рис. 1 Схема трьохелектродної поляризаційної комірки

Для потенціометричних досліджень використовували промисловий варіант заліза Армко, який містить 0,031 % С; 0,12 % Мn; 0,01 % Si; 0,008 % Р; 0,015 % S; 0,01 % Cr; 0,01 % Ni; 0,02 % Cu; 0,03 % Al) у формі прокатої товстостілової сталі (товщина 1 мм). Незахищену поверхню шліфували, полірували і знежирювали ацетоном. Площа поверхні зразків становила  $0,2715 \pm 0,0037 \text{ см}^2$ .

Для точності вимірів використовували п'ять пластинок для кожного середовища.

Послідовність проведення досліджень така:

1. Заливали корозійне середовище (з інгібітором і без) у трьохелектродну комірку.
2. Знімали значення потенціалу корозії протягом 60 с;
3. Знімали криву залежності потенціодинамічної поляризації від густини струму зі швидкістю  $1 \text{ мВ/с}$  від  $-1 \text{ мА/см}^2$  до  $+5 \text{ мА/см}^2$  і подальшим поверненням до  $-0,2 \text{ мА/см}^2$ .

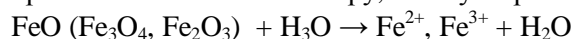
### Результати досліджень і обговорення

Відповідно до програми спочатку досліджували залежність корозійного потенціалу від часу.

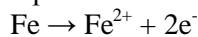
У момент вливання розчину інгібітора в посудину розчин починав взаємодіяти з пластинкою.

На анодних ділянках відбувались такі реакції:

– розчинення кисневого шару, який утворився раніше на залізі в повітрі:



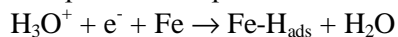
– розчинення заліза



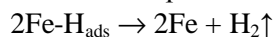
Відповідно на катоді проходили реакції:

– виділення водню

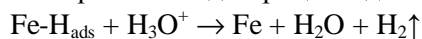
адсорбція атомарного водню на залізі



хімічна десорбція водню

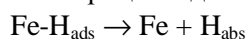


електрохімічна десорбція водню



Ці реакції можуть проходити одночасно, причому в разі переважання останньої відбувається сильна катодна поляризація

– абсорбція водню з поверхні всередину металу



– абсорбція н-бутанолу та інгібітора на поверхні металу.

Ці процеси впливали на величину електрохімічного потенціалу пластинки в розчині, а оскільки швидкості цих процесів змінювались в часі, то й потенціал електрода з часом змінювався.

Розчинність шару оксидів спричиняє пересування корозійного потенціалу в бік від'ємніших величин, однак подальше розчинення металу (після розчинення оксидів) спричиняє зростання концентрації іонів металу в розчині, що, своєю чергою, зміщує потенціал металу в бік додатніших значень.

Адсорбція інгібіторів зменшувала швидкості електродних реакцій, хоча необов'язково однаковою мірою кожної з них. У випадку сильнішого гальмування реакції розчинення заліза потенціал повинен дещо зміщуватися в бік додатніших величин.

У разі сильнішого гальмування виділення водню потенціал корозії зміщувався би у напрямку від'ємніших величин.

За 60 с дослідження наводнення металу, яке відбувається, зміщує потенціал корозії також у бік від'ємніших значень.

Порівнюючи величини корозійного потенціалу на 60-й секунді вимірювань (рис. 2), бачимо, що інгібітори сильніше гальмують реакцію розчинення заліза, потенціал зміщується до більш додатніх значень. Згідно з результатами дослідження, за ефективністю досліджувані інгібітори можна розмістити у такій послідовності: карбозолін ОТ-2 > жир катіоноактивний Р-1 > карбозолін СД > АПАНК.

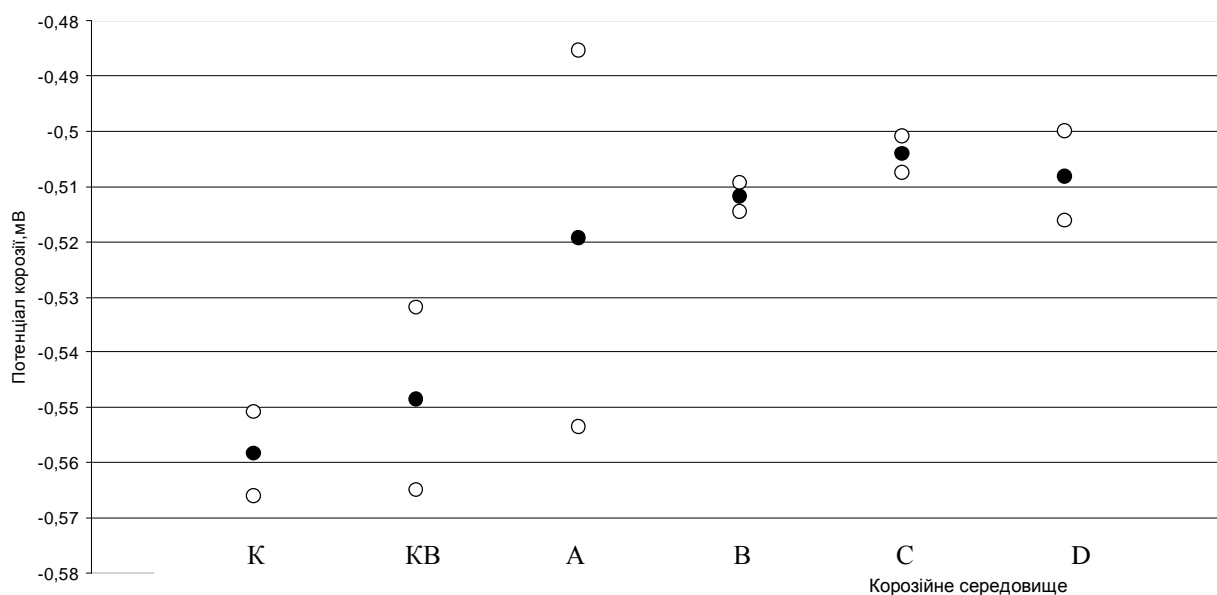


Рис 2. Величина корозійного потенціалу на 60-й секунді вимірювань (прозорі крапки – мінімальні та максимальні значення, чорні крапки – середнє значення)

На основі кривих залежності потенціодинамічної поляризації від густини корозійного струму, які наведено раніше [5], отримали прямі Тафеля, нахил яких відповідає тангенсу нахилу прямо-лінійної ділянки поляризаційної кривої. Нахил прямої Тафеля характеризує ступінь гальмування електрохімічної реакції. Чим менше значення тангенсу кута нахилу, тим сильніше гальмується електрохімічний процес. Якщо для однієї зі складових корозійного процесу (анодного чи катодного) значення тангенсу є значно меншим за інший, то говорять, що превалює анодний або катодний контроль корозії.

Аналіз кривих поляризації показав зміщення потенціалу корозії більше у бік додатних значень, тобто зменшення анодного струму відносно катодного (рис. 3). Це вказує на переважне інгібування реакцій окиснення, тобто переходу йонів заліза у розчин. Отже, в першому наближенні можна припустити, що всі сполуки можна зарахувати до інгібіторів анодного типу.

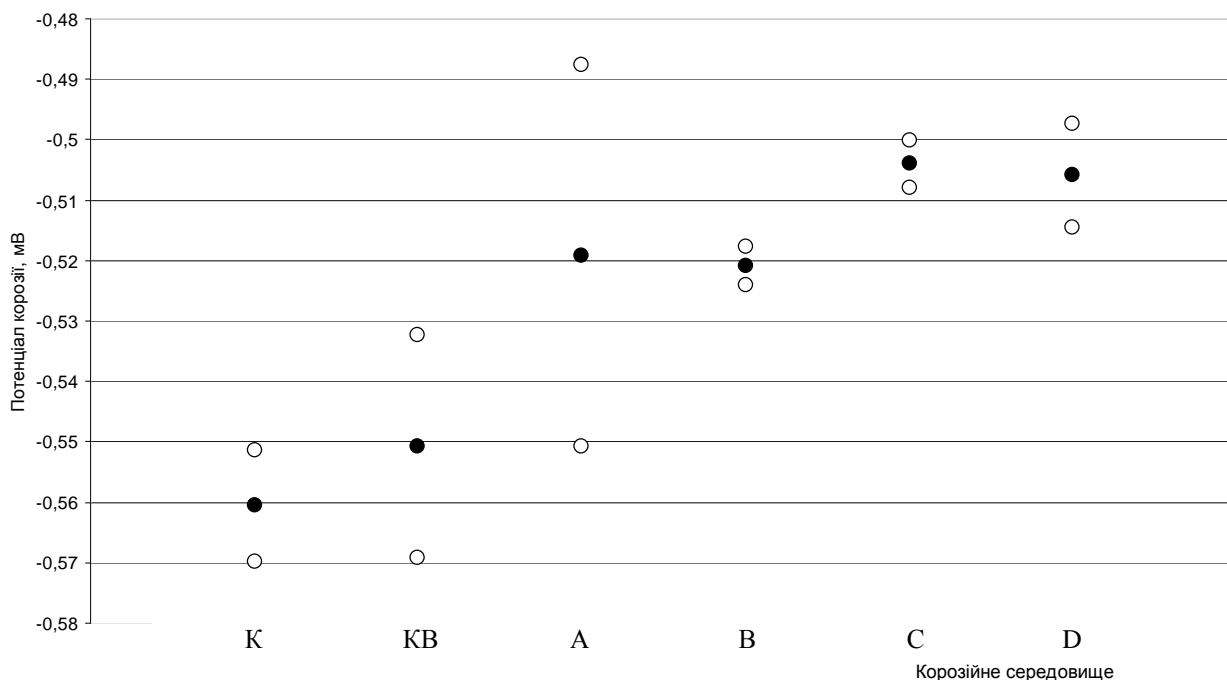


Рис. 3. Потенціал корозії, отриманий з графіків кривих поляризації (прозорі крапки – мінімальні та максимальні значення, чорні крапки – середнє значення)

Це припущення досліджуємо аналізом нахилу прямих Тафеля.

Прямі Тафеля складаються з двох гілок: катодної (від’ємна густина струму) й анодної (додатна густина струму). Гілка катодна зв’язана передовсім з реакцією виділення водню (сумарна реакція  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$ ), а гілка анодна з реакцією розчинення заліза ( $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ).

Адсорбція інгібітора сповільнює одну з електродних реакцій, що на графіку відображено пониженням прямої Тафеля. Якщо інгібітор впливає ще й на механізм електродної реакції, то на графіку це показано змінням нахилу прямої Тафеля. На рис. 4 наведено значення зміни нахилів прямих Тафеля для катодної та анодної реакцій, отриманих методом математичного підбору рівняння для швидкості реакцій.

Як видно, всі досліджувані інгібітори впливають на механізм як анодної, так і катодної реакцій. Тільки карбозолін СД не змінював нахилу прямої Тафеля катодної реакції.

Найбільші значення зміни нахилу прямої Тафеля мали інгібітори Р-1, ОТ-2 та АПАНК. Зміна нахилу прямої для реакції розчинення заліза для цих інгібіторів становила: 0,42; 0,4 і 0,39 відповідно, а для корозійного середовища (HCl + 1-бутанол) – 0,75. Тобто зміна нахилу прямої Тафеля анодної реакції при додаванні інгібіторів змінюється в 1,8 раза. Ці ж інгібітори впливали і на катодну реакцію, хоча і менше: зміна нахилу реакції виділення водню під час дослідження цих інгібіторів становила 0,91; 0,9 та 0,96 відповідно, а для корозійного середовища (HCl + 1-бутанол) – 1,18. Тобто зміна нахилу прямої Тафеля катодної реакції при додаванні інгібіторів змінюється в 1,3

раза. Тому їх можна зарахувати до інгібіторів змішаної дії. Практика показує, що за рахунок гальмування однієї реакції, анодної чи катодної, припинити корозію важко. Тому ці інгібітори змішаної дії проявлятимуть сильніший захисний ефект порівняно з іншими досліджуваними речовинами.

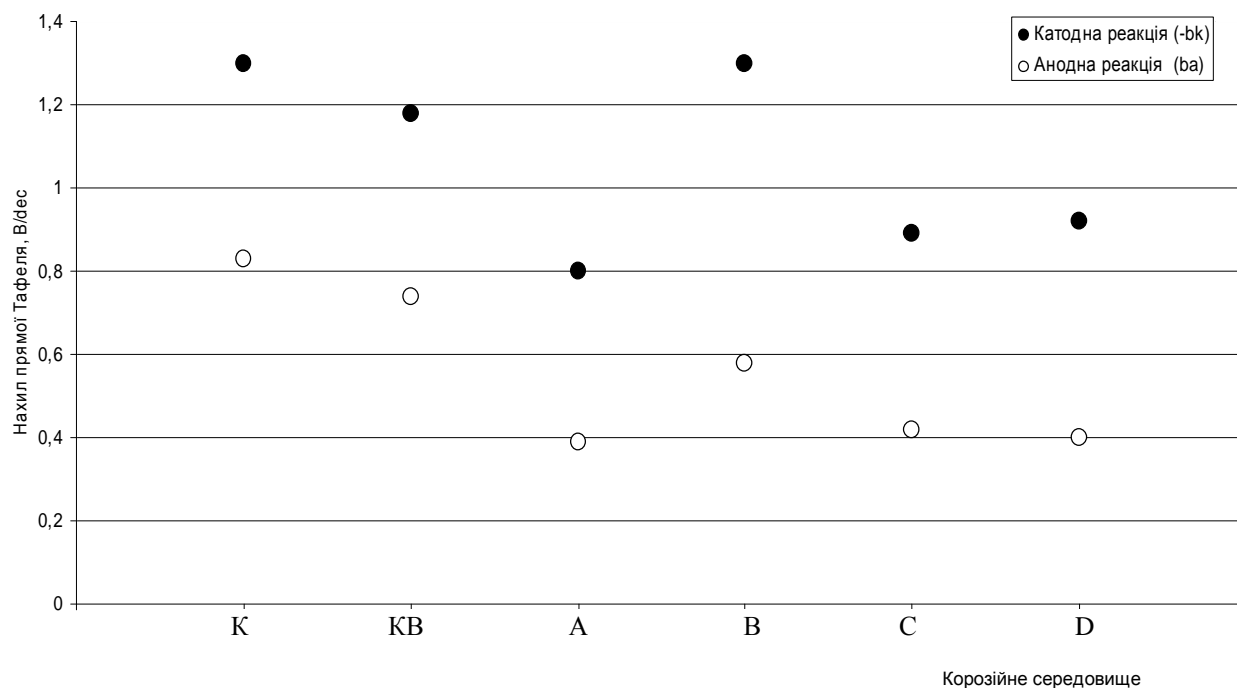


Рис. 4. Модуль нахилу прямої Тафеля для катодної та анодної реакцій

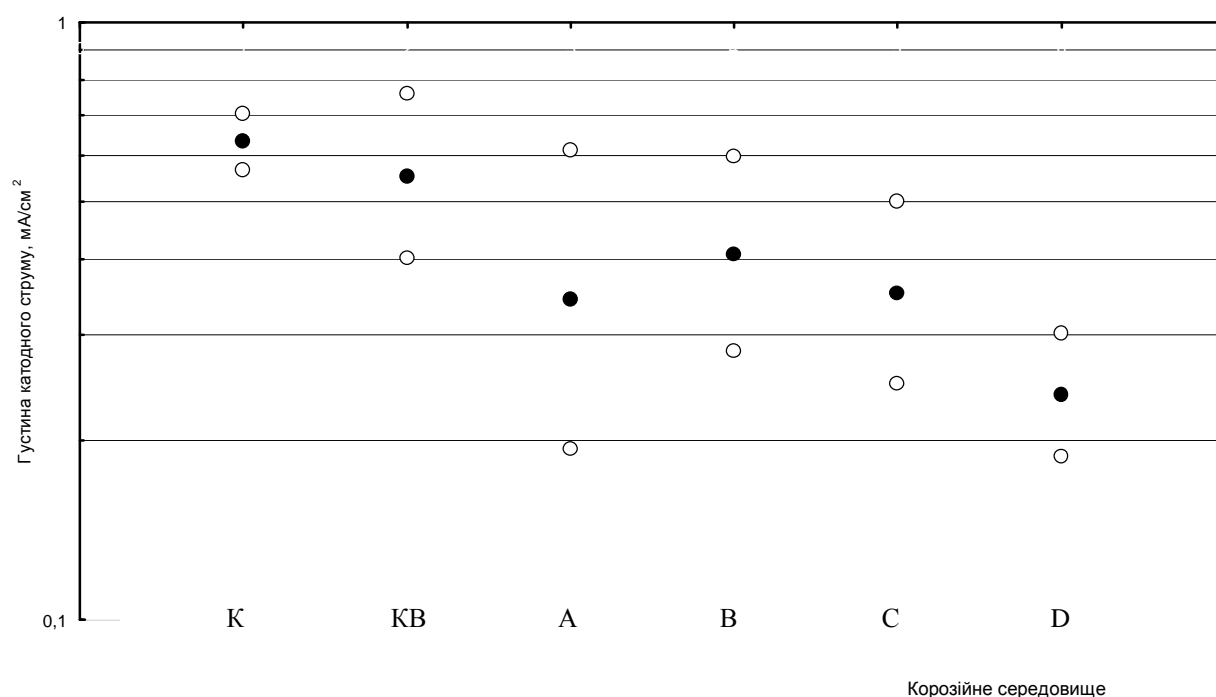


Рис. 5. Густина катодного струму при потенціалі  $-0,62 V_{BKE}$

Зважаючи на те, що інгібітори змінювали нахил прямої Тафеля катодної і анодної реакцій, не можна однозначно стверджувати, що вони прискорювали або гальмували швидкість цих реакцій (порівняно з ситуацією в розчині без інгібіторів) в усьому діапазоні потенціалів. Якщо, наприклад, оригінальна пряма Тафеля цієї реакції після додавання інгібітора тільки знижувалась би, то фактично нова пряма була б завжди нижчою від оригінальної. Якщо, однак, водночас з пони-

женням змінюється її нахил, то нова пряма Тафеля повинна десь перетнутися з оригінальною прямою Тафеля, а отже, в певному діапазоні потенціалів швидкість реакції буде понижена, а в іншому діапазоні потенціалів підвищена. Але це припущення є теоретичним, тому що місце перетину може виникати при такому потенціалі та густині струму, що не може існувати в дійсності. В результаті дію інгібітора (що прискорює або сповільнює електродну реакцію) можна охарактеризувати локально, наприклад, при якомусь певному, вибраному потенціалі.

Відносна швидкість корозійного процесу визначається густиною корозійного струму за певного потенціалу. Чим менша густина корозійного струму, тим ефективніше працює інгібітор корозії. Для прикладу розглянемо (рис. 5) вплив інгібіторів на реакції виділення водню при потенціалі  $-0,62 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$ , за якого гілки катодних прямих поляризації більш-менш прямолінійні (активаційний контроль швидкості реакції).

Всі досліджувані інгібітори зменшують густина катодного струму, відповідно знижують швидкість реакції виділення водню при потенціалі  $-0,62 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$  (найбільше катіонний жир Р-1).

На рис. 6 показано вплив інгібіторів у реакції розчинення заліза при потенціалі  $-0,47 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$ . Тут гілки анодних кривих поляризації також більш-менш прямолінійні (активаційний контроль швидкості реакції)

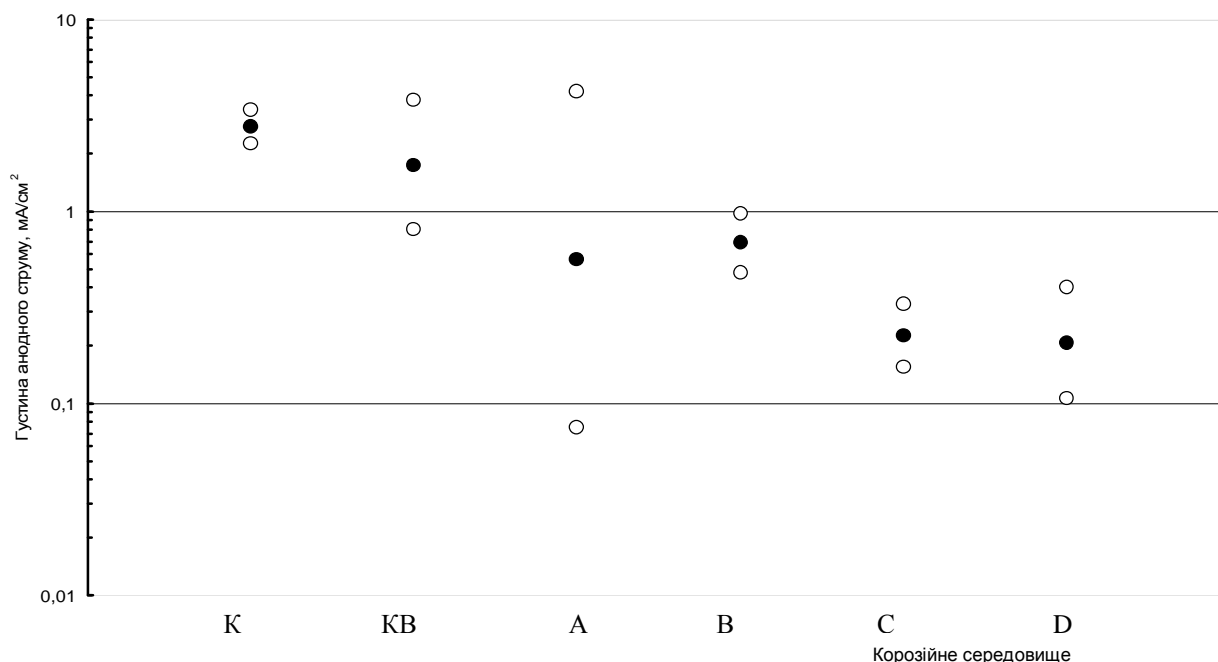


Рис. 6. Густина анодного струму при потенціалі  $-0,47 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$

Як бачимо з рис. 6, інгібітори більшою мірою зменшують густина струму і сповільнюють анодну реакцію при потенціалі  $-0,47 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$  і навіть сильніше, ніж катодну реакцію. Найсильніше сповільнюють розчинення заліза карбозолін ОТ-2 і жир катіоноактивний Р-1.

### Висновки

1. На основі електрохімічних кінетичних залежностей ( $\Delta E_k = f(\Delta I)$ ,  $\Delta E_k = f(\tau)$ ), нахилу прямих Тафеля в анодній та катодній областях встановлено, що за механізмом захисної дії досліджувані інгібітори належать до інгібіторів змішаного типу.

2. З кінетичної залежності  $\Delta E_k = f(\tau)$  встановлено, що всі інгібітори за 60 с сильніше гальмували реакції виділення водню. Порівняння величини корозійного потенціалу з кривих поляризаційних досліджень середовища (НСІ + 1-бутанол) з інгібітором і без інгібітора, показало, що він зміщувався в область більш додатних величин, тобто сильніше гальмувалось розчинення заліза.

3. Жир катіоноактивний Р-1, карбозолін ОТ-2 та АПАНК характеризуються найменшою густиною катодного струму при потенціалі  $-0,62 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$  та найменшою густиною анодного струму за

потенціалом  $-0,47 \text{ В}_{\text{ВКЕ}}$ , що свідчить про те, що вони більшою мірою сповільнювали анодну корозію (розчинення заліза), але також сповільнюють і катодну.

4. Модуль нахилу прямої Тафеля для катодної реакції для жиру катіоноактивного Р-1, карбозоліну ОТ-2 і АПАНК відповідно становлять 0,91; 0,9 та 0,96, а для корозійного середовища (НСІ + 1-бутанол) – 1,18, що свідчить про вплив досліджуваних інгібіторів на гальмування катодної реакції.

5. Нахил прямої Тафеля для анодної реакції для жиру катіоноактивного Р-1, карбозоліну ОТ-2 і АПАНК відповідно становлять 0,42; 0,4 і 0,39, а для корозійного середовища (НСІ + 1-бутанол) – 0,75, що вказує на істотний вплив досліджуваних інгібіторів на гальмування анодних реакцій.

6. Карбозолін СД незначно захищає від корозії і в анодній, і в катодній областях.

7. Одержані дані підтверджують дані гравіметричних досліджень ступеня захисту досліджених інгібіторів корозії.

8. Досліджені інгібітори – жир катіоноактивний Р-1, карбозолін ОТ-2 можна зарахувати до інгібіторів корозії змішаної дії, інгібітор на базі імпортової сировини АПАНК за ефективністю співрозмірний з раніше запатентованими інгібіторами на основі ОТ-2 та Р-1.

*1. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підруч.; 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. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Электрохимия: Учеб.пособие для хим. фак. ун-тов. – М.: Высш. шк., 1987. – 295 с. 4. Кочубей В.В. Фізична хімія: навч. посіб. / В.В. Кочубей, Н.О. Бутиліна, П.І. Топільницький, Ю.А. Раєвський. – Львів: Видавництво Нац. ун-ту «Львівська політехніка», 2008. – 112 с. 5. Gajek A. Protective properties and spectral analysis of nitrogen- and oxygen-containing corrosion inhibitors for oil equipment / A. Gajek, T. Zakroczymski, V. Romanchuk, P. Topilnytsky. Chemistry and chemical technology. – № 2. – 2012. 6. Романчук В.В., Топільницький П.І., Литвин Б.Л. Пат. 63981 Україна, опуб. 25.10.2011 р. Бюл. № 20. 7. Романчук В.В., Братичак М.М., Топільницький П.І., Литвин Б.Л. Пат. 63980 Україна, опуб. 25.10.2011 р. Бюл. № 20.*