

TEZĂ DE DOCTORAT

STUDIUL INHIBĂRII COROZIUNII OȚELULUI CARBON ÎN MEDIU ACID

Coordonator științific:
Prof. univ. dr. Mircea Preda

Doctorand:
Emil-Vasile Țurcanu

REZUMAT

Acizii sunt folosiți intens în diferite procese tehnologice industriale : extracția și procesarea petrolului și gazelor, decaparea de oxizi a unor metale, curățarea industrială și în alte domenii chimice și petrochimice. De asemenea, la distilarea fracționată a petrolului, datorită hidrolizei sărurilor, se formează acizi care au efect distructiv asupra instalațiilor. În rafinării, coroziunea provocată de acizi, constituie un aspect important și costisitor al activității, evidențiat ca pierderi de producție, lucrări ineficiente, costuri suplimentare de întreținere și pentru substanțe de control a coroziunii.

Din multitudinea procedeeleor și tehnicilor, încercate și utilizate, în scop anticorrosiv, folosirea inhibitorilor este una din cele mai practice metode pentru protecția anticorrosivă, mai ales în medii acide.

Inhibitorii sunt compuși care controlează, reduc sau previn reacțiile dintre metal și mediul înconjurător, atunci când sunt folosiți în cantități mici. Ultimul aspect, prezintă, evident și interes economic.

Dintre diversele categorii de inhibitori investigate pentru efectele lor asupra reducerii proceselor de coroziune, un interes deosebit îl prezintă inhibitorii organici încercați anticorrosiv în diverse domenii.

Eficiența inhibării coroziunii de către substanțele organice, este strâns legată de structura și proprietățile peliculei formate pe suprafața metalului, majoritatea acestor compuși organici acționând prin adsorbție pe suprafața metalică.

Puterea de inhibare a coroziunii de către inhibitorii organici, a fost interpretată prin mai multe caracteristici cum ar fi : mărimea moleculei acestora, masa moleculară, structura moleculară, natura heteroatomilor din moleculă etc.

Compușii organici conținând și atomi de azot și atomi de sulf, prezintă un interes deosebit în utilizarea ca inhibitori de coroziune pentru oțelul carbon, deoarece au relevat eficiențe de inhibare superioare compușilor organici care conțin numai atomi de azot, sau numai atomi de sulf.

Identificarea și evaluarea inhibitorilor organici de coroziune pentru oțelul carbon în medii acide, constituie aspecte importante de soluționat atât din punct de vedere aplicativ, industrial, cât și teoretic.

Scopul acestei lucrări este investigarea efectului inhibitor în soluția de HCl 2M, a doi compuși organici și anume :

-N-(2-hidroxibenziliden) tiosemicarbazida, HBTC și

-N-acetil p-aminobenzen sulfonamida, APAS.

S-a ales soluția de HCl pentru experiment, datorită utilizării intense a acesteia în diverse domenii, și pentru agresivitatea ridicată pe care o manifestă față de oțelul carbon.

În afara obiectivelor de interes practic, lucrarea mai are ca scop o înțelegere mai bună a proceselor care au loc la suprafața oțelului carbon în condițiile de imersie a acestuia în soluția de HCl 2M, cu diferite concentrații de HBTC sau de APAS.

Pentru realizarea lucrării s-au folosit metoda gravimetrică și metoda potențiostatică, completate cu microscopie electronică de scanare (SEM) și spectrometrie Mössbauer a suprafeței probei din oțel carbon.

Electrodul de lucru, a fost confecționat din oțel carbon, având următoarea compoziție procentuală :

| C | Si | Mn | Ni | Cr | Fe |
|-----|-------|-----|-----|-----|------|
| 0,1 | 0,035 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | rest |

Lucrarea este sistematizată în 3 capitole și se bazează pe un volum mare de materiale pentru documentare.

În capitolul I sunt sistematizate date bibliografice privind definiția și categoriile de coroziune, cu dezvoltarea fenomenului de coroziune electrochimică la oțelul carbon. Sunt abordate de asemenea elementele strict necesare care caracterizează inhibitorii de coroziune, iar în final sunt prezentate date privind investigarea în literatura de specialitate a unor inhibitori de coroziune ai oțelului carbon, de tip mixt, în diferite soluții de acizi, prezentare finalizată cu concluzii privind mecanismele cu care fiecare din aceștia provoacă inhibarea coroziunii oțelului carbon. Această expunere privind unii dintre cei mai cunoscuți inhibitori de coroziune de tip mixt, a fost necesară încadrării în contextul determinat de tema lucrării.

În capitolul II sunt descrise metodele de lucru abordate, secvențele de experiment și de calcul, mărimi caracteristice, raționamente matematice etc. De asemenea sunt menționate standarde în vigoare, referitoare la unele activități din cuprinsul lucrării.

Capitolele I și II alcătuiesc prima parte a lucrării. Partea a II-a a lucrării este constituită din capitolul III, în care sunt prezentate rezultatele cercetării privind inhibarea coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 2M, utilizând în diferite concentrații compuși organici HBTC și APAS, obținute prin metoda gravimetrică și metoda potențiostatică, asociate cu analiza suprafeței electrodului corodat prin microscopie electronică și spectrometrie Mössbauer de suprafață (CEMS).

Capitolul III debutează cu caracterizarea suprafeței oțelului carbon în soluție de HCl 2M, element care va fi folosit pentru comparație în următoarele etape de experiment.

Comportamentul gravimetric și electrochimic al oțelului carbon în soluție de HCl 2M

Măsurătorile gravimetrice având la bază determinările volumetrice de hidrogen, au permis calcularea și reprezentarea vitezei de coroziune ca indice gravimetric și de penetrație a coroziunii în funcție de temperaturile experimentului.

În ambele situații graficele nu prezintă evoluții liniare în sensul că debutează cu perioade de inducție a coroziunii, după care vitezele de coroziune cresc valoric cu temperatura, cele mai mari fiind la 45⁰C și în special la 55⁰C.

Utilizând valori medii pentru indicele gravimetric, reprezentarea acestora în funcție de temperatură este o exponențială, ceea ce arată o dezvoltare substanțială și rapidă a coroziunii cu creșterea temperaturii. Ecuația exponențială este $y = 1,6974e^{0,0731x}$.

Același element se constată și din indicele de penetrație I_p , care prezintă o valoare (105,2 mm/an) la 55°C de cca. 9 ori mai mare față de valoarea I_p la 25°C (11,226 mm/an).

O variație liniară se constată în reprezentarea grafică a volumelor de hidrogen degajate în timpul experimentului cu temperatura. Și aici efectul creșterii temperaturilor de experiment fiind clar evidențiat la 45°C și îndeosebi la 55°C.

Din punct de vedere gravimetric se observă că dezvoltarea procesului de coroziune al oțelului carbon în soluție de HCl 2M este maximă în ultima treime a perioadei de experiment.

Se constată de asemenea că valorile vitezei de coroziune a oțelului carbon, depind de perioada de experiment în care se efectuează măsurătorile gravimetrice.

Valorile energiei de activare a reacției, determinate grafic și analitic sunt de cca. 59 KJ/mol.

Pentru măsurătorile electrochimice s-a folosit metoda potențiostatică într-o celulă electrochimică standard cu 3 electrozi. Electrocul de referință utilizat a fost cel saturat de calomel folosit prin intermediul unei capilare Luggin. Sursa pentru efectuarea măsurătorilor a fost KEITHLEY 2420 3A SOURCE METER cu prelucrarea datelor pe calculator. Pentru polarizarea anodică și catodică s-au efectuat câte 5 determinări la temperatura camerei, luându-se în considerare replicile cele mai reproductibile.

Se evidențiază valori ridicate pentru i_{cor} ($i_{cor} = 0,35 \text{ mA/cm}^2$), b_a ($b_a = 102 \text{ mV}$) ceea ce arată că procesul de coroziune al oțelului carbon în soluție de HCl 2M este intens atât la suprafață cât și în profunzimea masei metalice.

Panta b_a de valoare ridicată, arată că oțelul carbon este foarte activ și reacția anodică de dizolvare este intensă. Suprafața oțelului carbon corodat în soluție de HCl 2M, studiată la un microscop electronic VEGA TESCAN, se remarcă prin intensitatea zonelor de coroziune, afectarea texturii metalice, elemente evidențiate și confirmate de măsurătorile de spectroscopie Mössbauer. Parametrii dubletului pentru proba corodată în HCl 2M, indică prezența compușilor de Fe^{3+} , α , β , γ -FeOOH și $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Inhibarea coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 2M, folosind ca inhibitor HBTC, în diferite concentrații.

În această secvență s-a dorit investigarea efectelor determinate de concentrațiile diferite de HBTC în soluția de HCl 2M, privind inhibarea coroziunii oțelului carbon. Toate măsurătorile s-au efectuat la temperatura camerei.

Din punct de vedere gravimetric, s-au determinat vitezele de coroziune ca indice gravimetric k_g și de indice de penetrație I_p , atât în soluția de HCl 2M fără inhibitor, cât și în soluția de HCl 2M cu HBTC având concentrațiile : 0,1 mM; 0,2 mM; 0,3 mM; 0,4 mM.

Prezența HBTC în soluția HCl 2M, determină următoarele reduceri ale vitezei de coroziune exprimată ca indice gravimetric ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) :

- la $c = 0,1 \text{ mM}$, se reduce cu 45%;
- la $c = 0,2 \text{ mM}$, se reduce cu 53%;
- la $c = 0,3 \text{ mM}$, se reduce cu 65%;

- la $c = 0,4 \text{ mM}$, se reduce cu 75%.

Aceleași diferențe se observă și în cazul vitezei de coroziune exprimată ca penetrație a coroziunii. Este clar efectul produs de creșterea concentrației HBTC în soluția de HCl 2M, asupra reducerii vitezei de coroziune a oțelului carbon și asupra mărimii valorilor eficienței procentuale de inhibare determinată gravimetric (la $c = 0,4 \text{ mM}$ HBTC, $P = 74,25\%$ față de $P = 44,2\%$ la $c = 0,1 \text{ mM}$ HBTC).

Din reprezentarea grafică se remarcă de asemenea, creșterea valorilor lui P odată cu creșterea concentrațiilor de HBTC.

Efectul de inhibare a coroziunii oțelului carbon datorită prezenței HBTC în soluția de HCl 2M, este datorat adsorbției moleculelor de HBTC pe suprafața metalului prin interacțiunile dintre perechea de electroni neparticipanți de la atomii de azot și sulf din catena laterală a moleculei de HBTC și metal.

Este posibilă formarea pe suprafața oțelului carbon a unor complecși din moleculele de HBTC (ca ligand) și diferiții cationi metalici din oțel, care conduc la realizarea unui strat pasiv stabil pe suprafața metalului.

Adsorbția mai este confirmată și de valoarea ridicată a constantei de echilibru (adsorbție – desorbție) $K = 5676 \text{ M}^{-1}\text{L}$ și de entalpia de adsorbție $\Delta G_{ads}^0 = -31,35 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ care indică un proces spontan de adsorbție.

Ca și în secvența anterioară, datele experimentale conduc la o izotermă de adsorbție Langmuir.

Curbele de polarizare ale oțelului carbon pentru concentrațiile de HBTC investigate, arată față de curbele de polarizare în soluția fără inhibitor, acțiunea HBTC ca inhibitor mixt cu efect mai puternic asupra reacției de dizolvare a metalului. Aceleași elemente sunt evidențiate și de valorile parametrilor electrodinamici determinați din dreptele Tafel. Eficiența de inhibare procentuală determinată electrochimic, are valori apropiate de cea gravimetrică (exemplu : la $c = 0,4 \text{ mM}$, $P_g = 74,25\%$ și $P_e = 73,3\%$).

Prin microscopia electronică, a suprafeței probelor din oțel carbon, după coroziune în soluțiile de HCl 2M conținând $0,1 \text{ mM}$ HBTC; $0,2 \text{ mM}$ HBTC; $0,3 \text{ mM}$ HBTC; $0,4 \text{ mM}$ HBTC, se evidențiază formarea unui film subțire la suprafața oțelului carbon și reducerea intensității centrilor de coroziune.

Spectrul CEMS al probei corodate în soluție de HCl 2M cu HBTC, arată că adâncimea suprafeței corodate este mai mică în prezența inhibitorului. De asemenea procesul de coroziune este considerabil încetinit, și se formează un compus superficial al Fe^{3+} , fără un anume aranjament magnetic. Estimând aria sa relativă, acest compus are o grosime mai mică decât stratul format în procesul de coroziune fără inhibitor.

Parametrii Mössbauer ai compusului în acest caz, nu diferă semnificativ de cei găsiți pentru proba corodată în soluția fără inhibitor. Noii parametri pot fi asociați unor compuși superficiali ca ferihidrații. Este cunoscut că ferihidritul este un precursor pentru alți oxihidroxizi ordonați.

Noi considerăm că inhibitorul HBTC, acționează ca un “rust transformer” incipient și favorizează formarea unui “strat superficial închis”. Inhibitorul transformă anumiți componenți ai ruginii în straturi de oxizi care inhibă coroziunea.

S-a determinat concentrația de $3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$ HBTC ca fiind concentrația optimă și în continuare au fost efectuate analize amănunțite pentru această concentrație a inhibitorului.

Comportamentul gravimetric și electrochimic al oțelului carbon în soluție de HCl 2M conținând $3,33 \times 10^{-4}$ M HBTC

S-a urmărit investigarea efectului prezenței a $3,33 \times 10^{-4}$ M HBTC în soluția de HCl 2M, privind inhibarea coroziunii oțelului carbon.

Specificul desfășurării acestei secvențe a lucrării a fost utilizarea unei singure concentrații de HBTC în soluția de HCl 2M. Experimentul s-a efectuat la 4 temperaturi atât în soluția de HCl 2M fără inhibitor, cât și în soluția de HCl 2M cu concentrația de HBTC menționată.

Vitezele de coroziune a oțelului carbon exprimate ca indice gravimetric k_g , la temperaturile din experiment, sunt micșorate net în soluția de HCl 2M conținând HBTC față de soluția fără HBTC. Reducerea este mai pronunțată la temperaturile de 25°C și 35°C (de 7 ori, respectiv de cca. 4 ori). La temperaturile de 45°C și 55°C reducerea vitezelor de coroziune este cantitativ mai mică (de 3,5 ori, respectiv de 2,65 ori). Este evident efectul de inhibare al coroziunii oțelului carbon datorat prezenței HBTC, efect care are valoarea maximă la temperatura de 25°C .

Cu creșterea temperaturii, vitezele de coroziune cresc, diferența cea mai mare fiind între vitezele de coroziune la temperaturile 55°C și 45°C sesizabilă grafic și în soluția de HCl 2M cu $3,33 \times 10^{-4}$ M HBTC. Acest aspect este observabil și în reprezentările grafice ale volumelor de hidrogen degajate, ale indicelui de penetrație I_p , a coeficientului de inhibare a coroziunii C.

Reprezentările vitezelor medii de coroziune ($k_{g \text{ mediu}}$) ale oțelului carbon pentru soluția de HCl 2M fără inhibitor și cu inhibitor, au forma exponențială, având în ordine ecuațiile :

$$1) y = 1,6449e^{0,0736x} \text{ pentru soluția fără inhibitor și}$$

$$2) y = 0,1153e^{0,1046x} \text{ pentru soluția HCl 2M cu } 3,33 \times 10^{-4} \text{ M HBTC.}$$

Valorile maxime ale eficienței procentuale de inhibare se înregistrează la temperatura de 25°C a experimentului, valoarea medie fiind de 85,78%. La celelalte temperaturi valorile eficienței de inhibare scad, cele mai mici fiind la temperatura de 55°C (valoarea medie este de 62,30%).

Valoarea medie la toate temperaturile de experiment a eficienței de inhibare este de 74,21%.

Reprezentarea grafică a valorilor medii ale eficienței procentuale de inhibare, evidențiază scăderea acesteia cu temperatura.

Graficele de variație în timp a eficienței de inhibare la temperaturile experimentului, au, relativ, o formă logaritmică. Energia de activare determinată pentru soluția cu HBTC, este cu cca. 43% mai mare, decât energia de activare din soluția fără inhibitor, respectiv $86,07 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ față de $60 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, demonstrând că bariera de energie pentru reacția de coroziune, crește în prezența inhibitorului, iar reacția de coroziune va fi respinsă de punctele de pe suprafața oțelului carbon, caracterizate de valori mari ale energiei de activare.

Valorile determinate analitic pentru energia de activare sunt foarte apropiate de cele determinate grafic, respectiv $59,41 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ și $85,43 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Pentru studierea mecanismului de adsorbție al moleculelor de HBTC s-au calculat valorile energiei libere standard de adsorbție care sunt negative (adsorbție spontană) și apropiate de un proces de chemosorbție. Valorile lui K, determinate în același scop, deși

ridicate semnificând o adsorbție intensă, scad cu creșterea temperaturii de la $1,799 \times 10^4$ 25°C , la $0,496 \times 10^4$ la 55°C , adică de 3,62 ori.

Aceasta poate însemna reducerea intensității adsorbției moleculelor de inhibitor (HBTC) la suprafața oțelului carbon și dezvoltarea unor procese de desorbție a inhibitorului, la suprafața oțelului carbon.

În afara energiei de activare și, entalpia de activare, este crescută în prezența inhibitorului, respectiv $82,45 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ față de $57,2 \text{ KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, demonstrând creșterea barierei energetice pentru reacția de coroziune în prezența HBTC.

Metoda potențiostatică aplicată la temperatura camerei, finalizată cu trasarea curbelor de polarizare și extrapolarea segmentelor Tafel, a confirmat efectul de inhibare a coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 2M în prezența HBTC ($3,33 \times 10^{-4} \text{ M}$), demonstrând că acesta este un inhibitor mixt atât prin deplasarea valorilor de potențial în ambele direcții, cât și prin modificarea pantelor segmentelor Tafel. Curentul de coroziune este redus de la $0,53 \text{ mA}/\text{cm}^2$ la $0,106 \text{ mA}/\text{cm}^2$, eficiența de inhibare procentuală determinată electrochimic fiind de 80%.

Această secvență experimentală în care a fost utilizat compusul HBTC la o singură concentrație, a demonstrat efectul de inhibare a coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 2M și a evidențiat influența temperaturii asupra desfășurării proceselor, în aceeași soluție de acid clorhidric.

Inhibarea coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 2M, folosind ca inhibitor APAS, în diferite concentrații

Această secvență este identică ca desfășurare cu secvența anterioară, dar s-a dorit investigarea efectelor determinate de concentrațiile diferite de APAS în soluția de HCl 2M asupra coroziunii oțelului carbon. S-a avut în vedere faptul că elementele din molecula APAS care pot favoriza adsorbția moleculelor de APAS la suprafața oțelului carbon, sunt relativ identice cu cele din molecula HBTC, iar masa moleculară mai mare (214 – APAS față de 195 – HBTC) ar putea, de asemenea, să favorizeze adsorbția. Din punct de vedere gravimetric, s-au determinat vitezele de coroziune ca indice gravimetric k_g și de indice de penetrație I_p , atât în soluția de HCl 2M fără inhibitor, cât și în soluția de HCl 2M cu APAS având concentrațiile : 0,1 mM; 0,2 mM; 0,3 mM; 0,4 mM.

Prezența APAS în soluția HCl 2M, determină următoarele reduceri ale vitezei de coroziune exprimată ca indice gravimetric ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$) :

- la $c = 0,1 \text{ mM}$, se reduce cu 46%;
- la $c = 0,2 \text{ mM}$, se reduce cu 55%;
- la $c = 0,3 \text{ mM}$, se reduce cu 64%;
- la $c = 0,4 \text{ mM}$, se reduce cu 75%.

Aceleași diferențe se observă și în cazul vitezei de coroziune exprimată ca penetrație a coroziunii. Este evident efectul de reducere a vitezei de coroziune a oțelului carbon realizat prin creșterea concentrației APAS și asupra valorilor eficienței de inhibare determinată gravimetric (la $c = 0,4 \text{ mM}$, $P = 74,2\%$ față de $P = 45,7\%$ la $c = 0,1 \text{ mM}$). Inhibarea coroziunii oțelului carbon datorită prezenței APAS în soluția de HCl 2M, este datorată adsorbției moleculelor de APAS pe suprafața metalului, prin intermediul perechii de electroni neparticipanți ai sulfului cu formarea unei legături metal – sulf

și/sau adsorbția APAS pe suprafața oțelului carbon, prin intermediul atomului de azot. Se poate de asemenea interpreta, că se formează un complex între moleculele de APAS ca ligand și diferiții atomi metalici din rețeaua oțelului carbon.

Adsorbția este confirmată și de valoarea ridicată a constantei de echilibru (adsorbție – desorbție) $K = 6675,5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{L}$ și de entalpia liberă standard de adsorbție

$\Delta G_{ads}^0 = -31,75 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, care indică un proces de adsorbție spontan.

Izoterma de adsorbție care corespunde datelor de experiment, este izoterma Langmuir.

Curbele de polarizare ale oțelului carbon pentru concentrațiile de APAS investigate, arată fața de curbele de polarizare obținute potențiosstatic în soluția de HCl 2M fără APAS, că inhibitorul APAS se manifestă ca un inhibitor mixt, dar cu acțiune predominant anodică (influențând puternic reacția de dizolvare a metalului). De asemenea valorile parametrilor electrochimici determinați din dreptele Tafel confirmă faptul că APAS este un inhibitor mixt cu acțiune majoritară anodică.

Eficiența de inhibare procentuală determinată electrochimic, este apropiată valoric de cea gravimetrică (la $c = 0,4 \text{ mM}$ APAS, $P_g = 74,2\%$ și $P_e = 76,5\%$).

Examinarea probelor corodate în soluție de HCl 2M și în soluție de HCl 2M cu concentrațiile experimentate de APAS prin microscopie electronică evidențiază formarea unui film subțire pe suprafața oțelului carbon.

Spectroscopia Mössbauer indică în cazul probelor corodate în soluție de HCl 2M conținând APAS, că procesele de coroziune sunt încetinite considerabil. De asemenea spectroscopia Mössbauer arată că s-a format un compus superficial al Fe^{3+} fără ordonare magnetică pe suprafața probei. În acest stadiu principalul produs de coroziune este un oxihidroxid non – stoechiometric amorf de Fe^{3+} , alcătuit dintr-un amestec de α , β și γ -FeOOH.

Parametrii Mössbauer ai compusului decelat pe proba corodată în soluția cu inhibitor, nu diferă semnificativ de parametrii probei corodate în soluția de HCl 2M fără inhibitor. Considerăm că inhibitorul APAS se comportă ca un “rust transformer” și favorizează formarea unui “strat superficial închis”. Inhibitorul transformă anumiți constituenți ai ruginei în oxizi, care inhibă procesele corozive.