

УДК 620.193

## АЗОСОЕДИНЕНИЯ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ СТАЛИ В ПОДТОВАРНОЙ ВОДЕ ПРИ ХРАНЕНИИ НЕФТЕПРОДУКТОВ

© В.И. Вигдорович, С.В. Романцова, С.А. Нагорнов, Е.К. Оше

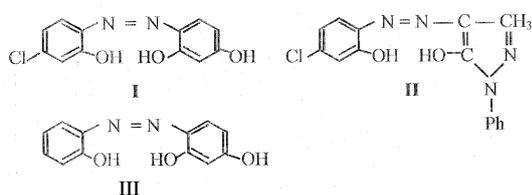
Vigdorovitch V.I., Romantsova S.V., Nagornov S.A., Oshe E.K. Oxidation and corrosion in the oil storage vessels. The peculiarities of oxidation and corrosion processes proceeding in the conditions of oil storage are considered and summarised. The demands with respect to the polyfunctional additives into hydrocarbon fuel possessing anticorrosive and anti-oxidation properties are determined.

Основным оборудованием для хранения нефтепродуктов являются резервуары, изготавливаемые обычно из углеродистой стали. Хранение в них моторных топлив ведет к их отстаиванию и разделению на масляную и водную фазы. Вода, обладающая большей плотностью и скапливающаяся в нижней части емкости, получила название подтоварной воды (ПВ). Именно та часть корпуса резервуара, которая контактирует с подтоварной водой, подвергается наибольшему коррозионному разрушению. Известные неорганические ингибиторы коррозии должны вводиться непосредственно в подтоварную воду, что при эксплуатации резервуаров не всегда выполнимо.

Поэтому в проведенных исследованиях было отдано предпочтение созданию полифункциональных присадок, вводимых в топливо для улучшения его стабильности, которые частично экстрагировались бы подтоварной водой и, присутствуя в ней, проявляли ингибирующие свойства.

В качестве таких ингибиторов испытаны о,о'-дигидроксиазосоединения, проявляющие свойство стабилизаторов дизельного топлива при хранении [1].

Строение изучаемых соединений представлено ниже:



Исследования проводились на образцах из углеродистой стали Ст3 размером 35×30×3 мм предварительно отполированных, обезжиренных, высушенных и взвешенных. Коррозионная среда – подтоварная вода, взятая из резервуаров хранения дизельного топлива (образцы 1...3) и нефтеловушки (образец 4).

Защитное действие ингибиторов (Z) рассчитывалось по формуле:

$$Z = (K_0 - K_{\text{инг}}) / K_0 \cdot 100\%,$$

где  $K_0$  и  $K_{\text{инг}}$  – скорости коррозии стали в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно.

Для выяснения характера действия ингибиторов использовались электрохимические поляризационные измерения, выполненные по потенциостатической методике в трехэлектродной ячейке с разделенным катодным и анодным пространствами. Электрод сравнения – насыщенный хлоридсеребряный полуэлемент. Потенциалы пересчитаны по стандартной водородной шкале.

Подтоварная вода представляет собой бесцветную или желтоватую жидкость со слабым характерным запахом дизельного топлива, pH образцов ПВ 1...3 составил 8,2...8,4; а образца 4 – 8,8. Растворимость дизельного топлива в воде порядка 0,001 % мас., но оно может образовывать с водой прямые эмульсии типа «масло в воде». Микроскопические исследования образцов подтоварной воды подтвердили эти предположения.

Рассчитанная из значений вязкости этих эмульсий, полученных в интервале температур 20...80° С, величина энергии активации образования эмульсии  $E_a$  для различных образцов подтоварной воды и растворов ингибиторов составляет 5,4...6,3 кДж/моль, что также коррелирует с эмульсионным характером подтоварной воды. Наличие ингибирующих добавок практически не сказывается на ее кинематической вязкости. Эмульсионная природа ПВ не должна в данном случае вести к существенному возрастанию транспортных ограничений подхода реагентов и отвода продуктов электродных реакций.

Скорость коррозии стали в подтоварной воде, взятой из различных резервуаров (образцы 1...3), отличается незначительно. При продолжительности испытаний 24 часа эта величина колеблется около 0,1 г/(м<sup>2</sup>·ч), для воды, взятой из нефтеловушки, она несколько ниже – 0,07 г/(м<sup>2</sup>·ч).

Абсолютные значения защитной эффективности невелики, что объясняется невысокой концентрацией ингибитора (5 мг/л), она еще несколько уменьшается в подтоварной воде, взятой из нефтеловушки (табл. 1).

Для оценки характера влияния исследованных соединений на кинетику парциальных электродных реакций при коррозии углеродистой стали сняты потенциостатические поляризационные кривые (ПК).

Стационарная потенциостатическая ПК, полученная поляризацией из катодной области непосредственно после погружения электрода (Ст3) в подтоварную воду, имеет вид, характерный для протекания

Таблица 1

Защитная эффективность добавок в подтоварной воде, %. Продолжительность испытаний 24 ч, концентрация ингибиторов 5 мг/л

Ингибитор	Защитная эффективность в подтоварной воде			
	образец 1	образец 2	образец 3	образец 4
I	61	54	56	43
II	33	30	34	20
III	48	46	45	42

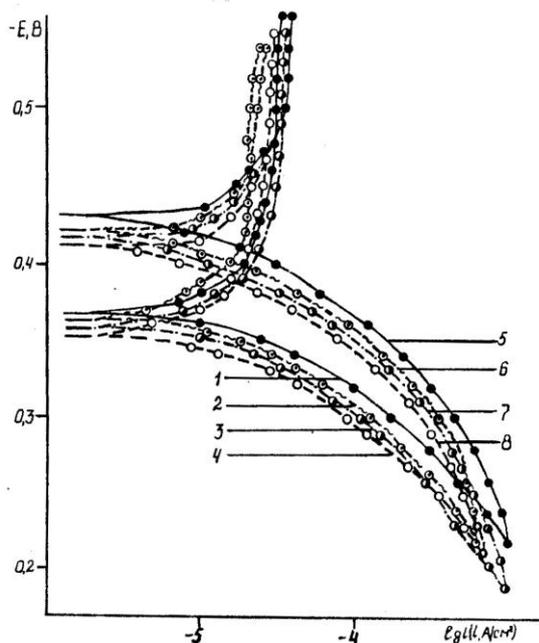


Рис. 1. Поляризационные кривые стали Ст3 в растворах ингибиторов в подтоварной воде (образец 2).  $C_{\text{инг}} = 5$  мг/л. В условиях поляризации из катодной области в анодную: 1 – без ингибитора; 2 – ингибитор II; 3 – ингибитор I; 4 – ингибитор III. В условиях поляризации из анодной области в катодную: 5 – без ингибитора; 6 – ингибитор II; 7 – ингибитор I; 8 – ингибитор III

коррозии с кислородной деполяризацией в условиях активного растворения (рис. 1, кривая 1). Стационарный потенциал составляет  $-0,365$  В. На катодной ветви кривой наблюдается короткий линейный тафелевский участок с наклоном ( $B_k$ ) порядка  $70 \pm 10$  мВ, переходящий в область предельного катодного тока с  $i_{\text{пред}} = 3,2 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>, что удовлетворительно коррелирует с литературными данными [2]. Однако реакция



реализуется с  $B_k$  более низким, чем  $2,3RT/\alpha F$ , если считать коэффициент переноса  $\alpha$  близким к 0,5 (остальные обозначения общепринятые). Очевидно, уменьшение протяженности и наклона тафелевского участка катодной ветви ПК обусловлено близостью величин коррозионного тока ( $i_{\text{кор}}$ ) и предельного катодного тока.

На анодной ветви ПК также наблюдается линейный тафелевский участок с наклоном ( $B_a$ ) 50 мВ, (т. е. порядка  $2,3RT/F$ ), что характерно для анодной ионизации железа и стали в хлоридных слабокислых средах в

отсутствие пассивации [3]. Величина тока коррозии ( $i_{\text{кор}}$ ), полученная путем экстраполяции линейного участка анодной ПК на потенциал коррозии, составляет порядка  $10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> ( $K = 0,1$  г/м<sup>2</sup>·ч при электрохимическом эквиваленте железа, соответствующем реакции  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  и равным 1,04 г/А·ч), что совпадает с величинами скорости коррозии стали, полученными по результатам коррозионных измерений.

Отношение значений предельного катодного тока и тока коррозии близко к 3, следовательно, катодная реакция протекает в кинетическом режиме.

Согласно данным анодной поляризации, ионизация электрода в области анодных токов  $i_a \leq 10^{-3}$  А/см<sup>2</sup> и тем более при  $i_{\text{кор}}$  протекает также в кинетическом режиме. Несмотря на сравнительно малую удельную электропроводность рабочего раствора ( $0,0014$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 20° С) в условиях анодной и катодной поляризации, величиной омической составляющей потенциала можно пренебречь. Это доказывается теми соображениями, что при значительном вкладе  $E_{\text{ом}}$  наклон линейных участков анодной и катодной ветвей должен резко возрасти, а сами линейные участки должны отсутствовать [4]. Экспериментально подобный эффект отсутствует.

С целью исследования характера изменения поверхности электрода в процессе поляризационных измерений (*in situ*) без извлечения электрода из раствора по той же методике снималась ПК обратного хода (рис. 1, кривая 5). В этом случае в анодной области наблюдается большая петля гистерезиса и значительное уменьшение потенциала коррозии ( $-0,43$  В). На катодной ветви кривой гистерезис практически отсутствует. По существу, наблюдаемое явление связано с активацией поверхности электрода, которая обусловлена разрушением поверхностного оксида ионами хлора, имеющимися в подтоварной воде, либо анионами иной природы. При сдвиге потенциала электрода Ст3 в анодную область и соответствующем возрастании заряда поверхности облегчается адсорбция отрицательно заряженных анионов и разрушение поверхности оксида. Вместе с тем, процесс протекает достаточно медленно, видимо, в силу малой концентрации аниона.

Повторное циклирование поляризационных измерений из катодной области не привело к каким-либо качественным изменениям хода ПК: практически не изменились величины  $E_{\text{кор}}$  стали, полученные в условиях прямого и обратного хода при проведении 1-го и 2-го циклов измерений, остались прежними величина петли гистерезиса и величина потенциала при фиксированной плотности анодного тока, отсутствовала петля гистерезиса в катодной области. Наблюдаемое явление подтверждает высказанное ранее предположение о медленном течении процессов адсорбционного вытеснения кислорода анионами с поверхности электрода.

Поляризационные измерения, проведенные на электроде, предварительно выдержанном в подтоварной воде в течение 26 ч, показали, что полученная в этих условиях ПК резко смещена в область катодных потенциалов (рис. 2, кривая 1), а потенциал коррозии стали уменьшился до  $-0,47$  В. Такая картина полностью подтверждает предположение о замедленной, но, несомненно, имеющей место активации поверхности электрода во времени. Она может быть вызвана исключительно разрушением поверхностного оксида в его фазовой или адсорбционной форме в результате конкурирующей адсорбции анионов рабочего раство-

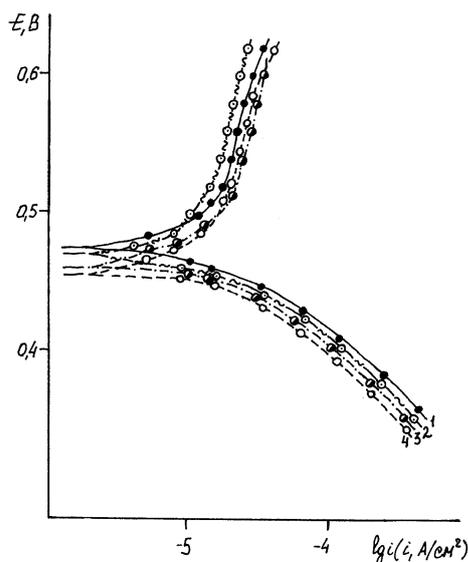


Рис. 2. Поляризационные кривые стали Ст3 в растворах ингибиторов при предварительной выдержке электрода в рабочем растворе: 5 – без ингибитора; с добавкой: 6 – II; 7 – I; 8 – III.  $C_{инг} = 5$  мг/л

ра. Это дополнительно подтверждается следующим. Несколько возрастает протяженность линейного тафелевского участка катодной ветви ПК, а его наклон повышается до  $2,3RT/\alpha F$  ( $110 \pm 10$  мВ при  $\alpha = 0,50$ ), что хорошо согласуется с кинетическими требованиями катодной реакции восстановления растворенного молекулярного кислорода (1) [2]. Таким образом, снижение  $B_k$ , наблюдаемое непосредственно сразу после погружения электрода в раствор, может быть связано и с проведением измерений на более окисленной поверхности. Подобный вывод подтверждается и увеличением тафелевского наклона анодной ветви ПК до 65...70 мВ, что характерно для растворов, содержащих хлорид-ионы [5].

Величина  $i_{пред} = 2,1 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> вновь хорошо согласуется с литературными данными для азрированного электрода [2]. При потенциалах ниже –0,58 В наблюдается начало ветви параллельной водородной деполаризации за счет восстановления воды.

Таким образом, уже из приведенных выше результатов однозначно следует, что коррозия углеродистой стали в рассматриваемых условиях протекает исключительно с кислородной деполаризацией.

На ПК, снятой после продолжительной предварительной выдержки электрода в рабочем растворе, тем более не должно быть участка анодной пассивации, если исходить из предложенного выше подхода. Это также подтверждается экспериментально. Отметим, что сравнительно короткий тафелевский участок катодной ветви ПК вновь обусловлен близостью величин  $i_{кор}$  и  $i_{пред}$  и полуть их более протяженными в исследуемых условиях (без ингибирования среды) не представляется возможным.

Замедлители I – III в концентрации 5 мг/л практически не изменяют кинетических параметров электродных реакций и величин предельного катодного тока. Без предварительной выдержки электрода в рабочем растворе  $B_d$  составляет 50 мВ, участок пассивации отсутствует;  $B_k$  приближается к 80 мВ. Величина предельного катодного тока составляет  $3,0 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup>. Ток коррозии

свежепогруженного электрода порядка  $9 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, т. е., согласно электрохимическим измерениям, защитное действие веществ невелико (рис. 1, кривые 2–4).

Вновь наблюдается широкая петля гистерезиса на анодной ветви ПК при снятии ее из катодной области и проведении поляризационных измерений обратным ходом (*in situ*), на катодной ветви гистерезис отсутствует (рис. 1, кривые 6–8).

Предварительная 26-часовая выдержка электрода перед проведением электрохимических измерений в рабочих растворах, как и в предыдущем эксперименте, смещает ПК в область катодных потенциалов на 60...70 мВ (рис. 2, кривые 2–4). Это указывает на активацию поверхности электрода во времени, сопровождающуюся одновременно значительным облегчением анодной реакции и заметным торможением катодного процесса. Ток коррозии составляет порядка  $9,5 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>, значит, активация поверхности электрода практически не сказывается на увеличении скорости коррозии. Это нельзя связать с ингибирующим действием добавок, т. к. такая же картина наблюдается и в неингибированном растворе (рис. 2, кривая 1) и, по-видимому, обусловлена наличием заметной доли катодного контроля процесса.

Введение ингибиторов незначительно сказывается на адсорбционном вытеснении кислорода анионами с поверхности металла, т. е. столь малые концентрации добавки занимают ничтожную долю активных центров поверхности.

Выше отмечалось меньшее ингибирующее действие о,о'-дигидроксиазосоединений в воде, отобранной из нефтеловушки (образец 4). Проведенные электрохимические измерения показали (рис. 3), что введение исследуемых добавок приводит к большему облегчению катодной реакции, чем в при использовании подготовленной воды, отобранной из резервуаров. Так, величина предельного тока увеличивается с  $1 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> до  $2,5 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> при добавлении ингибитора III и  $2,8 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> в случае соединений I и II. В этой среде исследуемые замедлители тормозят реакцию ионизации стали; потенциалы коррозии растворов изучаемых азосоединений находятся в области более положительных потенциалов. Большой ингибирующей способностью по данным как гравиметрических, так и электрохимических измерений, обладают ингибиторы I и III.

Величина тока коррозии, рассчитанная по данным электрохимических измерений, составляет  $0,75 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> для ПВ и  $0,67 \cdot 10^{-5}$ ,  $0,72 \cdot 10^{-5}$  и  $0,42 \cdot 10^{-5}$  А/см<sup>2</sup> для растворов добавок I, II и III соответственно, что удовлетворительно согласуется с результатами коррозионных испытаний.

Для дополнительной оценки характера изменения потенциала коррозии, анодных и катодных токов во времени проведены хронопотенциометрические и хроноамперометрические измерения.

В отсутствие внешней поляризации стационарный потенциал электрода в неингибированной подготовленной воде в течение первых 30 мин резко сдвигается в катодную область (рис. 4, кривая 1), что указывает на активацию процесса во времени. Последующие 4,5...5 часов этот процесс существенно замедляется и тем не менее также имеет место. Можно говорить об активации стали в подготовленной воде, на что указывалось ранее. Введение ингибиторов не изменяет качественной картины процесса (рис. 4, кривые 2–3).

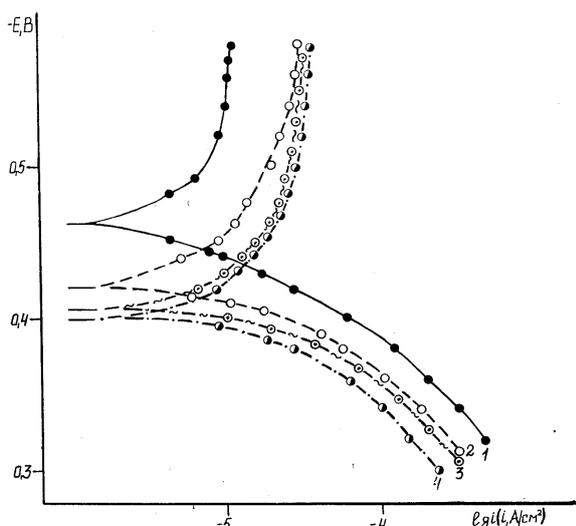


Рис. 3. Поляризационные кривые стали Ст3 в подтоварной воде, отобранной из нефтеловушки (образец 4). 1 – без ингибитора; в присутствии: 2 – III; 3 – II; 4 – I.  $C_{инг} = 5$  мг/л

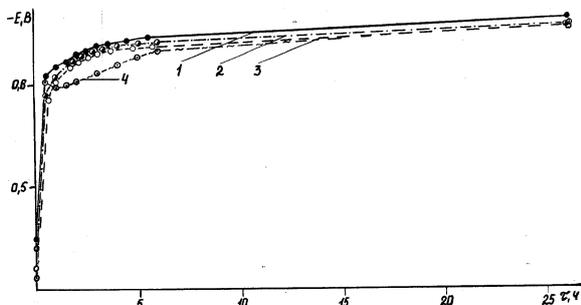


Рис. 4. Хронопотенциметрические кривые потенциала коррозии стали Ст3 в подтоварной воде: 1 – без ингибитора. С добавкой: 2 – I; 3 – III; 4 – II.  $C_{инг} = 5$  мг/л

Для получения хроноамперограммы потенциал коррозии смещали на 10 мВ в анодную область, выдерживали при заданном потенциале 2 мин и затем дополнительно смещали в том же направлении на 50 мВ. После второго смещения потенциала в потенциостатических условиях измеряли величины анодного тока во времени (рис. 5). В неингибированной подтоварной воде (рис. 5, кривая 1) происходит, как и следовало ожидать, увеличение анодного тока (участок АВ), в потенциостатических условиях анодный ток незначительно падает в течение первых 10 с (участок ВС) и затем закономерно возрастает во времени. Причем последующий рост тока является весьма интенсивным. Такой характер зависимости указывает на наличие поверхностного оксида, действие которого невелико, поэтому мала и наблюдаемая величина спада тока.

Добавление ингибиторов I и III в концентрации 5 мг/л (рис. 5, кривые 3 и 4) качественно картину не меняет, но вызывает количественные изменения. Так, возрастает спад тока на первоначальном участке хроноамперограммы; увеличивается промежуток времени, в течение которого этот спад наблюдается (с 10 до 30 с); замедляется скорость последующего возрастания величины анодного тока, т. е. затормаживается повышение скорости ионизации стали во времени. Причем через 9...10 мин от начала эксперимента

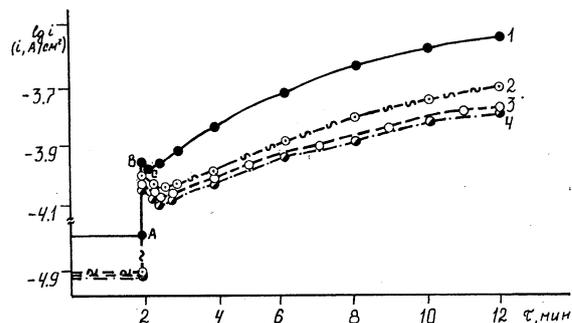


Рис. 5. Хроноамперометрические кривые стали Ст3 в подтоварной воде. Предварительное смещение потенциала на 10 мВ в анодную область; выдержка 1 мин, скачкообразный сдвиг потенциала на 50 мВ в анодную область и фиксация значений анодного тока при этом потенциале: 1 – без ингибитора. С добавкой: 2 – II; 3 – III; 4 – I.  $C_{инг} = 5$  мг/л

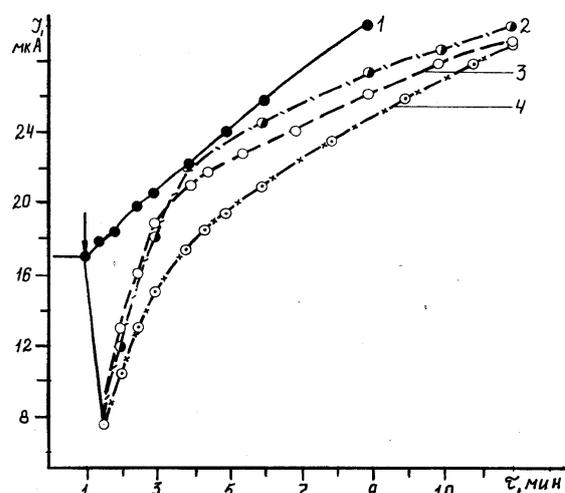


Рис. 6. Хроноамперометрические кривые стали Ст3 в подтоварной воде. Предварительное смещение потенциала на 10 мВ в анодную область, выдержка 1 мин и введение ингибитора. 1 – без ингибитора. При введении ингибитора: 2 – I; 3 – III; 4 – II

величина скорости анодной реакции достигает практически постоянной величины. Это указывает на значительное торможение ингибитором анодной реакции во времени.

Введение ингибитора II (рис. 5, кривая 2) оказывает заметно меньшее защитное действие, хотя оно фиксируется весьма четко. Это коррелирует с данными гравиметрических измерений, согласно которым защитный эффект соединений I и III, содержащих два ароматических кольца и электронодонорную гидроксигруппу, выше, чем у ингибитора II, в молекуле которого присутствует пиразолоновый фрагмент.

Еще один вид хроноамперограммы представлен на рис. 6. При первоначальном анодном сдвиге на 70 мВ от потенциала коррозии электрод выдерживали в подтоварной воде 1 мин и вводили при перемешивании концентрированный раствор ингибиторов (рис. 6, кривые 2–4). Кривая 1 на рис. 6 получена для сравнения в следующих условиях: первоначальный анодный сдвиг потенциала электрода на 70 мВ, выдержка 1 мин и далее фиксация значения анодного тока при постоянном потенциале. В течение первых 30 с (введение концентрированного раствора  $n$  ингибитора)

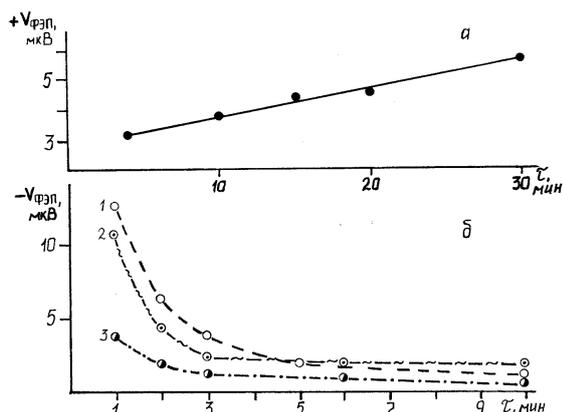


Рис. 7. Изменение во времени ЭДС фотоэлектрической поляризации стали Ст3 в растворах ингибиторов в подтоварной воде. а: ингибитор отсутствует; б: с добавлением I – I; 2 – III; 3 – II.  $C_{\text{инг}} = 5$  мг/л

наблюдается резкий спад анодного тока, затем в течение полутора минут (продолжается перемешивание) его быстрое увеличение, а в условиях установившейся концентрации изменение  $i_a$  происходит с меньшей скоростью, но не достигает постоянного значения и в течение 30 мин. Однако во всем временном интервале значения анодного тока для ингибированных растворов ниже, чем для неингибированной подтоварной воды. В отличие от условий, представленных на рис. 5, в рассматриваемом случае большее защитное действие проявляет ингибитор II.

Состояние поверхности стали в рабочих растворах исследовали методом фотоэлектрической поляризации, результаты представлены на рис. 7. Из приведенных данных можно заключить, что в подтоварной воде на поверхности железа присутствует оксидный слой с проводимостью р-типа и нарушенной стехиометрией в сторону недостатка металла. На это указывает положительный знак фотоотклика. Известно, что с недостатком металла и р-типом проводимости формируются, как правило, низшие оксиды переходных металлов [6], значит, это могут быть оксиды железа FeO или Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Увеличение со временем положительного фотоотклика в подтоварной воде (рис. 7а) указывает на рост содержания катионных вакансий в оксиде в результате квазихимической реакции разупорядочения:



где  $O_2$  – кислород среды,  $V_{Fe}^x$  – нейтральная катионная вакансия,  $O_{ox}$  – кислород анионной подрешетки.

Увеличение концентрации катионных вакансий способствует переносу ионов железа через оксид и растворению железа.

Добавление ингибиторов приводит к изменению знака фотоотклика: он становится отрицательным. Кроме того, в отличие от неингибированной подтоварной воды, сигнал уменьшается со временем выдержки (рис. 7б). Такое фотоэлектрическое поведение железа в присутствии добавок указывает на то, что имеет место донорно-акцепторное взаимодействие (ДАВ) оксида с молекулами ингибитора и что последние проявляют электронодонорные свойства:



где  $D^x$  – молекула ингибитора,  $\delta e$  – часть элементарного заряда, перешедшего на уровень нейтральной катионной вакансии – акцептора. Таким образом, в результате ДАВ в оксиде возникают отрицательно заряженные состояния – центры рекомбинации фотодырок, приводящие к инверсии знака фотоотклика, и происходит положительное заряджение поверхности.

Защитное действие добавок связано, очевидно, с положительным заряджением поверхности, препятствующим переносу ионов металла через оксид на внешнюю границу раздела оксид / раствор. Уменьшение отрицательного фотоотклика со временем может быть связано с неполным подавлением реакции (2), производящей катионные вакансии – центры рекомбинации фотоэлектронов.

Измерения электропроводности оксидных пленок показали увеличение электросопротивления оксида в присутствии добавок. Так, для подтоварной воды сопротивление составляет 400 Ом, в растворе соединения I – 620 Ом, III – 580 Ом (концентрация замедлителя 10 мг/л). Это, учитывая р-тип оксида, подтверждает электронодонорную природу добавок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вигдорович В.И., Нагорнов С.А. Романцова С.В. Стабилизация дизельных топлив в условиях длительного хранения // Вестник ТГУ. Сер. Естеств. и технич. науки. Тамбов, 1999. Т. 4. Вып. 3. С. 312-315.
2. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1959. 592 с.
3. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е. Использование изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа // Электрохимия. 1976. Т. 12. № 6. С. 1430-1436.
4. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия, 1967. 856 с.
5. Кузнецов В.А., Иофа З.А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах // Журнал физической химии. 1974. Т. 21. № 2. С. 201-207.
6. Kroger J. Phys. Chem. Solids. 1968. V. 29. № 10. P. 1889.

Поступила в редакцию 9 декабря 1999 г.