DISS. B 1007

A KORRÓZIÓ ÉS INHIBICIÓ ELEKTROKÉMIAI VIZSGÁLATA SZÉNHIDROGÉN - VIZES ELEKTROLIT RENDSZERBEN

DOKTORI ÉRTEKEZÉS

Készitette:
Iványi Judit

József Attila Tudományegyetem Általános és
Fizikai Kémiai Tanszék
Szeged, 1974

SZEGED

TARTALOMJEGYZÉK

		Oldal
1.	BEVEZETÉS	1
2.	IRODALMI RÉSZ	3
2. 1.	Inhibitorok hatásának értelmezése vázlatos polarizációs diagramok alapján	3
2. 2.	Nitrogéntartalmu inhibitorok hatásmechanizmusáról	10
2. 3.	A kitermelés viszonyait modelező kétfázisu rendszer korroziv sajátságainak jellemzése	20
3.	KISÉRLETI MÓDSZER ÉS BERENDEZÉS	24
4.	KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE	27
4. 1.	I. jelü alapoldatban végzett vizsgálatok	27
4. 1. 1.	Szénhidrogén - vizes elektrolit arányának megállapitása	27
4. 1. 2.	Szerkezeti anyagok korróziós sajátságai	31
4. 1. 3.	Az olajiparban használt korróziós inhibitorok relativ hatékonyságának megállapitása	42
4. 2.	II. jelü alapoldatban végzett vizsgálatok	53

Oldal

4. 2. 1. A52K minőségű szénacél korrózió viselkedése 53

4. 2. 2. Amin, illetve merkaptán vegyületek inhibitorhatásának vizsgálata 55

5. A POTENCIOSZTATIKUS POLARIZÁCIÓS MÓDSZER ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK KÉRDÉSE SZÉNHIDROGÉN - VIZES ELEKTROLIT RENDSZERBEN 62

6. ÖSSZEFOGLALÁS 65

7. IRODALOM 67

1. BEVEZETÉS

A kőolaj és földgáz kitermelése során a szénhidrogén és a viz egyidejüleg van jelen. Az itt fellépő korrózió elektrokémiai természetü. Termelő kutaknál a vizben oldott agresszív anyagok közül legjelentősebbek a sók és a kén-hidrogén. A korroziv ágensek által okozott közvetlen és közvetett károk /berendezések tönkremenetele, illetve az ezáltal fellépő termeléskiesés/ nagymértékűek.

Ezen iparágon belül a korrózióval szemben a különböző védekezési eljárások közül legelterjedtebben korróziós inhibitorokat alkalmaznak, mert ezek gazdasági költségkihatása viszonylag a legkisebb.

A korróziós inhibitorok hatásmechanizmusát ezideig egyértelmüen nem tisztázták, ezért a megfelelő inhibitor kiválasztásánál összehasonlitó mérésekre kell támaszkodni. Az inhibitorok relativ hatékonyságának megállapitásánál rendkivül fontos, hogy a legjobb vizsgálati módszert alkalmazzuk. Mivel a lejátszódó folyamatok elektrokémiai természetüek, vizsgálatukra régóta használják az elektrokémiai mérőmódszereket. WAGNER, TRAUD, STERN, GEARY, KAESCHE /1, 2, 3/ és mások bizonyitották, hogy az elektrokémiai módszerek a korrózió sebességének megállapitásán kivül a lejátszódó folyamatok részletesebb vizsgálatára is alkalmasak.

A polarizációval kapott áram-feszültség összefüggéseket elsősorban vizes oldatokban tanulmányozták. Célszerünek látszott annak megállapitása, hogy az elektrokémiai polarizációs módszer alkalmazható-e a különböző szerkezeti anyagok korró-

zió s sajátságainak, illetve inhibitorok relativ hatékonyságának megállapitására szénhidrogén-vizes elektrolit jelenlétében.

Munkámat az előzőekben elmondott céllal potenciosztatikus polarizációs módszerrel végeztem.

2. IRODALMI RÉSZ

A potenciosztatikus polarizációs módszernek az adott körülményekre történő alkalmazhatóságának kérdése felveti annak igényét, hogy a polarizáció elméletéhez és egyes kisérleti jellegü problémáihoz kapcsolódó szakirodalommal részletesebben foglalkozzak.

Kisérleti eredményeim értelmezéséhez szükséges az inhibicióra, különösen a nitrogéntartalmu inhibitorok hatására vonatkozó elképzeléseket vázolni.

A szerves fázis jelenlétében felmerülő korróziós problémákat és ezek vizsgálati lehetőségeire vonatkozó szakirodalmat külön fejezetben tárgyalom.

2. 1. Inhibitorok hatásának értelmezése vázlatos polarizációs diagramok alapján

Vizes elektrolitban korrodeálódó fém felületén a legegyszerübb esetben az

$$Me + 2\ H_3O^+ \rightleftharpoons Me_{aq}^{2+} + 2\ H_2O + H_2 \qquad /\ 1.\ /$$

bruttó egyenlettel leirható folyamat játszódik le. WAGNER és TRAUD /1/ bizonyitották, ezen folyamat alapvetően elektrokémiai természetü és két részfolyamatból, nevezetesen a

$$2\ H_3O^+ + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O + H_2 \qquad /\ 2.\ /$$

hidrogénfejlődés, illetve az

$$Me \longrightarrow Me^{2+}_{aq} + 2\,e^{-} \qquad /3./$$

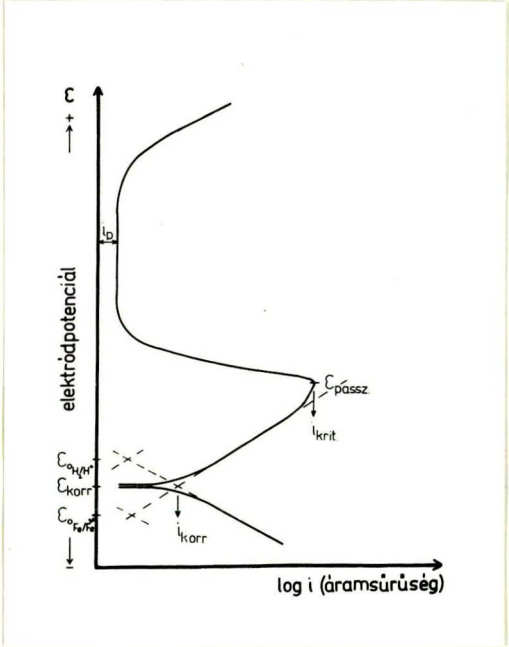
fémoldódás részfolyamataiból tevődik össze.

Mind a bruttó, mind az egyes részfolyamatok sebességét az elektród felületegységén időegység alatt átlépő elektronok, vagy a képződött illetve semlegesitődött ionok számával mérhetjük, ami arányos az áramsürüséggel és függ az elektródpotenciáltól.

Az elektrokémiai korrózió folyamata áram-feszültség görbék segitségével tanulmányozható.

Az iparban használt legfontosabb szerkezeti anyagok a különböző acélok.

Oxidáló anyagokat nem tartalmazó elektrolitban hidrogénfejlődéssel korrodeálódó vas vázlatos polarizációs diagramja az 1. ábrán látható.



1. ábra

Az ábráról leolvasható, hogy a vaselektród egyensulyi potenciálja csak akkor tolódik el $\varepsilon_{o_{Fe/Fe^{2+}}}$ - nál pozitivabb érték felé /és ennek megfelelően a fém oxidációjának sebessége csak akkor kerül tulsulyba a redukcióval szemben/, ha hozzá egy nála pozitivabb egyensulyi potenciálu redoxielektródrendszer kapcsolódik. /pl. a H_2/H^+ hidrogénelektród/ A két elektródrendszer összekapcsolódásakor spontán olyan stacionárius állapot alakul ki, amelyben a fémoldódás /anódos reakció/ és a hidrogénfejlődés /katódos reakció/ sebessége azonos. A stacionárius állapotban végbemenő fémoldódás sebességét i_{korr} korrózios áramsürüséggel, a korrodeálódó fémfelület potenciálját ε_{korr} korrózios potenciállal jellemezhetjük.

A korrózios folyamatok tanulmányozása céljából ki kell mozditani a rendszert eredeti stacionárius állapotából, vagyis az elektródot polarizálni kell.

A korrózios potenciáltól kiinduló negativ irányu polarizációval kapjuk a hidrogénfejlődésre jellemző katódos polarizációs görbét. Pozitiv irányu /anódos/ polarizáció esetén a diagram kezdeti része a vas akadálytalan oldódásának felel meg. /aktiv szakasz/ Ha a polarizációs potenciál eléri ε_{passz} értékét, megindul egy passzivitást okozó film kialakulása, amely gyakorlatilag pórusmentesen fedi be a vas egész felületét. /passziv szakasz/ A passziváló film kialakulása után az áramsürüség kicsire csökken /i_p/, s a vas oldódása csaknem megszünik. A vas elegendően nagy pozitiv irányu polarizációval tehát passziv állapotba hozható. Másképpen: passziválódást

oxidáló anyagok távollétében csak i_{krit} - nál nagyobb árammal idézhetünk elő /$i_{külső} > i_{krit}$/. A polarizációs potenciál további növelésével elérjük az oxigén fejlődésnek megfelelő potenciált, s innen kezdve az áramsürüség lineárisan nő. /transzpassziv szakasz/

Mivel a vas oldódása elektrokémiai folyamat, az elektrokémiai kinetika törvényei érvényesek. Igy:

- ha az elektród potenciálja csak kevéssé tér el a korróziós potenciáltól /kis anódos, illetve katódos polarizáció/, akkor egyik részáramsürüség sem hanyagolható el a másikhoz képest. Ilyenkor az áramsürüség egyenesen arányos a tulfeszültséggel.

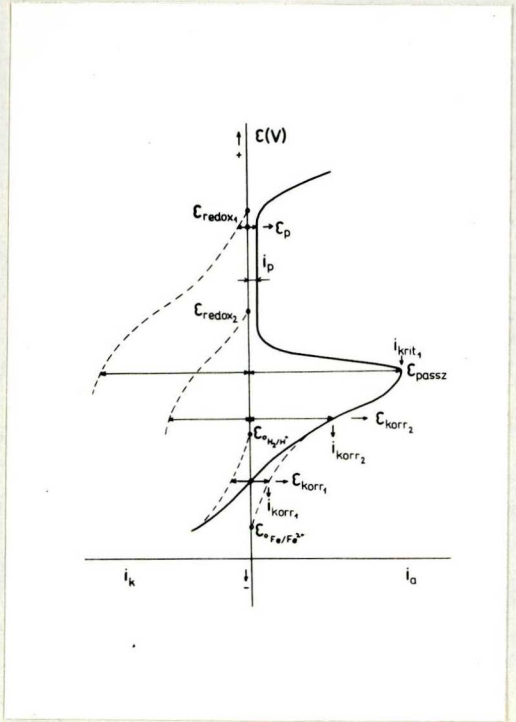
- nagy anódos, illetve katódos polarizáció esetén egyik részáramsürüség elhanyagolhatóan kicsivé válik és a bruttó áramsürüség exponenciálisan függ a tulfeszültségtől. Ez a log i - $\mathcal{E}$ ábrázolásban az egyenes, ugynevezett Tafel szakasz.

- az anódos és katódos Tafel szakaszoknak a korróziós potenciálra való extrapolációjával kapott metszéspontnak megfelelő áramérték a korróziós áram.

Az elmondottak megfelelő elméleti alapjai számos kézikönyvben megtalálhatók. / 3, 4, 5 /

Oxidáló anyagot tartalmazó elektrolitban a fémoldódás részáram - feszültség görbéjén kivül a redox rendszer katódos redukciójára jellemző katódos polarizációs görbét is figyelembe kell venni, mint az a 2. ábrán látható.

Az ábráról leolvasható, hogy oxigén vagy oxidálószer jelenlétében a $2\,H^+ + 2\,e^- \rightleftharpoons H_2$ folyamat helyébe egy ennél pozitivabb egyensulyi potenciálu / $\mathcal{E}_{redox_2}$ / redoxfolyamat lép,



2. ábra

s emiatt a korróziós potenciál pozitiv irányban tolódik el, a korróziós áram nő /$i_{korr_1} \longrightarrow i_{korr_2}$/. Az oxidálószer koncentrációjának növelésével /$\varepsilon_{redox_2} \longrightarrow \varepsilon_{redox_1}$/ i_{korr} mindaddig nő, mig az oxidálószer redukció sebessége ε_{passz} potenciálnál egyenlővé nem válik i_{krit_1} áramsürüséggel. E potenciálon megindul a passziv állapotot létrehozó film vagy réteg képződése. A passziv állapot kialakulásakor az elektródpotenciál ugrásszerüen változik mindaddig /ε_p-ig/, mig ki nem alakul ismét egy olyan stacionárius állapot, melyben az oxidálószer redukciójának sebessége egyenlővé válik a passziv állapotu fém igen kis anódos oldódásának sebességével /i_p - vel/. Mivel passziv állapotban a fém oldódása - bár termodinamikailag továbbra is lehetséges - kinetikailag gátolt, e stacionárius állapotban a passziv állapotu

fém $\mathcal{E}_p$ potenciálja megközeliti, határesetben eléri $\mathcal{E}_{redox_1}$ értékét. /minél kisebb i_p, annál kisebb a távolság $\mathcal{E}_p$ és $\mathcal{E}_{redox_1}$ között/ A katódos polarizációs görbék összehasonlitása alapján megállapitható, hogy a passziv állapot fenntartásához kevesebb oxidálószer és annak kisebb redukciósebessége is elegendő, mint a passziv állapot kialakitásához.

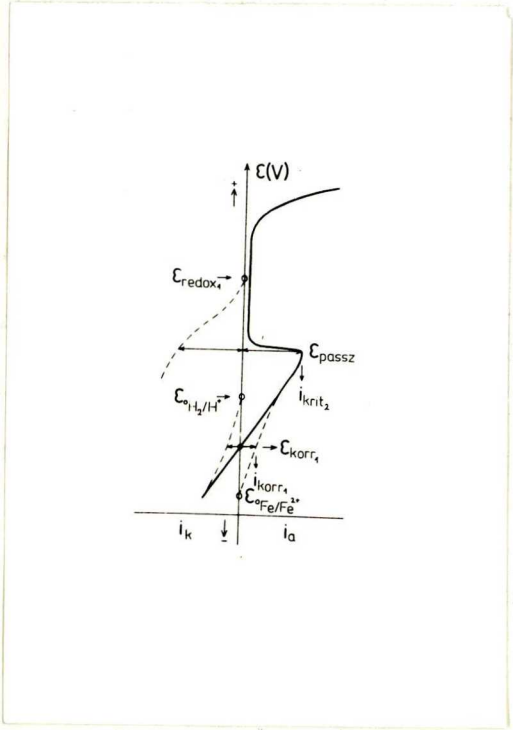
A vas külső anódos áram nélküli spontán passziválódásához egy termodinamikai és egy kinetikai feltétel megvalósulása szükséges: a közeg redoxpotenciálja / $\mathcal{E}_{redox_1}$ / pozitivabb legyen, mint $\mathcal{E}_{passz}$, valamint, hogy $\mathcal{E}_{passz}$ értékén az oxidálószer redukciójának sebessége elérje vagy meghaladja i_{krit_1} értékét.

A passzivátor tipusu korroziós inhibitorok hatása a korrozió sebességére a polarizációs görbék alapján az előzőekben leirtak szerint értelmezhető.

Csak olyan anionok alkalmazhatók passzivátor tipusu inhibitorként, melyek használata esetén az előbbi két feltétel teljesül. Adagolásuk továbbá csak akkor célszerű, ha a közegben nincsenek jelen olyan ionok, melyek a passziv film kialakulását akadályozzák, vagy a már kialakult passziv filmet vagy oxidréteget helyileg megbontják. Ilyen ionok a haloid ionok és a kén-hidrogén disszociációjából származó HS^-, illetve S^{2-} ionok.

Ezen ionok jelenlétében előnyösebb az adszorpciós inhibitorok alkalmazása, melyeknek az előbbiekben leirt közvetlen passziváló hatása nincs, mivel a közeg redoxpotenciálját nem változtatják meg. Az ilyen inhibitorok olyan szerves vegyületek, melyek adszorpció utján védőfilmet képeznek a fém felü-

letén és az anódos, vagy katódos, illetve mindkét részreakció tulfeszültségének növelése által a vas aktiv oldódásának sebességét csökkentik.



3. ábra

A 3. ábra olyan szorpciós inhibitor jelenlétére jellemző polarizációs diagram, mely mindkét részreakció tulfeszültségét növeli, s ilymódon csökkenti i_{krit} -t is. /A 2. ábrán látható i_{krit_1} -ről a 3. ábrán feltüntetett i_{krit_2} -re/

Vagyis ezen inhibitorok jelenlétében külső anódos árammal történő polarizáció esetén a fém viszonylag kisebb áramsürüség alkalmazásával passziválható. Szorpciós inhibitorok jelenlétében csak abban az esetben képes a vas spontán passziválódásra, ha a közegben annyi oldott oxigén van jelen, hogy az oldat redoxpotenciálja $/\varepsilon_{redox_1}$ / pozitivabbá válik, mint ε_{passz} ,

a fémfelületen pedig az oxigén redukciójának sebessége ε_{passz} értékénél legalább akkora, vagy nagyobb, mint az inhibitor hatására lecsökkent kritikus áramsürüség /i_{krit_2} / . Ha ez a két feltétel nem teljesül, akkor a szerves inhibitornak csak a fém aktiv oldódására gyakorolt fékező hatása érvényesül.

A szorpciós inhibitorok hatását az elektrokémiai korróziós reakciók tulfeszültségére részletesen FISCHER / 6 / tárgyalta. Ezen inhibitorok jelenlétében felvett katódos áram - feszültség görbék Tafel szakasza a következő módon változhat: a görbe az inhibitormentes közeg Tafel egyeneséhez képest párhuzamosan eltolódik, vagy meredeksége megváltozik, vagy a görbék inhibitor jelenlétében teljesen elveszthetik Tafel szakaszukat. Ezen változások lehetséges okaira FISCHER mutat rá.

Az inhibitorok hatásának polarizációs görbék alapján történő értelmezését például KAESCHE / 3 /, BALEZIN és munkatársai / 7 / tárgyalják könyvükben.

2.2. Nitrogéntartalmu inhibitorok hatásmechanizmusáról

A kőolaj-és földgáztermelésnél, feldolgozásnál alkalmazott inhibitoroknak számos tipusa ismeretes. Passzivátor tipusu inhibitorok alkalmazására egyes kőolaj- és gázkutaknál már a huszas évekből származó feljegyzésekben is találunk utalásokat. Egyes speciális esetekben még ma is alkalmaznak kromátokat, illetve bikromátokat önmagukban vagy más vegyületekkel kombi-

nálva. / 8 / Termelőkutaknál jelenleg alkalmazott korrózió inhibitorok tulnyomó többsége azonban hosszu szénláncu szerves nitrogéntartalmu vegyület. / 9 / KALISCH, ROWE és ROGERS / 10 / szerint egyes rétegvizek inhibitor hatást kifejtő kénvegyületeket is tartalmaznak. Kisérleti bizonyitékaik vannak arra vonatkozóan, hogy ezek a vegyületek alkil merkaptánok.

A szerves inhibitoroknak, köztük az aminoknak, a vas és acélok korrózios folyamataira gyakorolt hatását - egyrészt a keletkező korrózióterméke zavaró hatásának csökkentése, másrészt az alkalmazási területeken általában uralkodó alacsony pH-k miatt - elsősorban savanyu oldatokban tanulmányozták.

Mint a korrózió, a korrózió inhibiciója is elektrokémiai folyamatokon alapul, ezért az elektrokémiai módszerek segitségével, elsősorban a polarizációs görbék inhibitorok hatására bekövetkező változásaiból következtetések vonhatók le az inhibició mechanizmusára. / 6, 11, 12 /

Az idevonatkozó nagyszámu vizsgálatokból kitünik, hogy általánosan elfogadott az a nézet, miszerint a szerves inhibitorok - főként az aminok - adszorpciója a fémfelületen az inhibició előfeltétele. / 6, 12, 13 - 16 /

Az inhibitor részecskék különböző mértékben - mind fizikai adszorpció, mind kemiszorpció révén - kötődhetnek meg a fém felületén. A fizikai adszorpciót az elektrosztatikus jellegü és a van der Waals féle erőknek megfelelő kölcsönhatások idézik elő az adszorbeálódott anyag kémiai megváltozása nélkül. Kemiszorpció esetében a felületi fématomok és az inhibitor részecskék között közös elektronok hozzák létre a kapcso-

latot, melyet igy kovalens jellegü adszorpciós kötésnek tekinthetünk. Ezért egy fém inhibitorral szembeni érzékenysége annál nagyobb, minél jobb elektronakceptor, és az inhibitor annál hatékonyabb, minél nagyobb mértékben képes a kötés létesitésére elektronokat biztositani.

A fizikai adszorpció általában kisebb mértékben csökkenti a korrózió sebességét, mint a kemiszorpció. / 17, 18 / HACKERMAN és HURD /19 / feltételezi, hogy a tisztán fizikai és a valódi kémiai kötések között levő átmeneti kötőerők optimális értékénél maximális az inhibició.

A legtöbb esetben az inhibició az anódos,illetve katódos, vagy mindkét reakció tulfeszültségének növekedésével értelmezhető.

MANN / 20 /, hasonlóan CHAPPELL, ROETHELI és Mc CARTHY / 21 / moggondolásaihoz feltételezte, hogy az inhibitorok a katódos folyamatot gátolják azáltal, hogy a katódos felületrészeket boritják és megakadályozzák a H^+- ionok fémfelülethez jutását. MANN elméletét széles körben követték, mivel feltételezésének alapja, hogy a nitrogéntartalmu szerves vegyületek, melyek savanyu oldatokban kationként viselkednek, csak negativ fémfelülethez, vagyis katódos felületrészekhez képesek kapcsolódni, igen kézenfekvő volt.

Azon nézetek, melyek szerint az inhibitorok kizárólag a katódos folyamatot gátolják, nem adhatnak kielégitő magyarázatot a korróziós potenciál szerves inhibitorok hatására bekövetkező pozitiv irányu eltolódására, amit számos esetben megfigyeltek.

HACKERMAN és munkatársai / 11, 17, 19, 21 / alifás és aromás aminok, valamint iminek hatásának tanulmányozásakor megállapitották, hogy a legtöbb esetben az anódos inhibició dominál. KAESCHE / 22,/, FELLONI és COZZI /23 /, TRABANELLI és munkatársai / 24, 25, 26 /, továbbá más kutatók eredményei alapján meggyőzően bizonyitottnak tekinthető, hogy a különböző tipusu nitrogén és kéntartalmu vegyületek a korrózió anódos és katódos részfolyamatait egyaránt gátolhatják. Ennek magyarázatára HACKERMAN és MAKRIDES / 17 /, majd KAESCHE és HACKERMAN / 11 / feltételezte, hogy az inhibitorok általánosan és nem a lokál elemek irányitó hatása alatt adszorbeálódnak a fémfelületen. Ezen elmélet szerint a kötetlen elektronpárral rendelkező "szabad" inhibitormolekulák vesznek részt a kemiszorpciós kapcsolat kialakitásában. Szerves aminkationok esetén tehát deprotonálódásnak kell lejátszódnia a fém / elektrolitoldat határfelületen. HACKERMAN és MAKRIDES által javasolt általános adszorpció általi inhibició alifás aminek esetében a következő egyenletet tételezi fel:

$$R - NH_3^+ \text{ /oldat/} \rightleftharpoons RNH_2 + H^+ \longrightarrow RNH_2\text{-vas}$$

ahol RNH_2-vas jelzi a kemiszorbeálódott anyagot.

Hasonló következtetésre jutott FISCHER / 12 / is. Szerinte a szabad amin forma egyrészt a kationok elektrokémiai redukciója révén, másrészt - főleg igen hig savoldatokban - a protonnak a katódos diffuziós filmben való kémiai leszakadása által képződhet a következő egyenlet szerint:

$RNH^+ \longrightarrow RN + H^+$ ahol az RN kemiszorpció szempontjából hatásos elektronpárral rendelkezik.

Az általános adszorpció elmélete számos - az inhibitorok szerkezetéből, valamint fizikai és kémiai tulajdonságaiból eredő - a sebességcsökkentő hatásban megnyilvánuló különbségre kielégitő magyarázatot ad.

Általában azon tényezők, melyek növelik az elektronsürüséget a funkcionális csoporton - például metilgyöknek az amincsoporthoz viszonyitott orto helyzetü beépitése az aromás gyürübe - növelik az inhibició mértékét. / 17, 26, 27 / Figyelembe kell venni azonban az inhibitorok oldékonyságát és molekuláris szerkezetét is. Az oldékonyság csökkenésének - tekinettel arra, hogy a kemiszorpció többé kevésbé irreverzibilis adszorpció - hatékonyabb inhibiciót kell eredményezni.

A térkémiai tényezőknek is nagy jelentősége van. Egyrészt befolyásolják a bázicitást, másrészt meghatározzák az adszorpciós film szorosságát, a felület befedődésének mértékét.

Az általános adszorpció általi felületboritásról alkotott elképzelés nem ad minden esetben kielégitő magyarázatot a kisérletileg megfigyelt tényekre. Ugy látszik, bizonyos körülmények között jelentős szerepük van a kationoknak is az inhibició folyamatában. A tapasztalattal jobb megegyezésre jutunk, ha figyelembe vesszük, hogy az adszorpció nemcsak az inhibitor molekulák kémiai természetétől és molakuláris szerkezetétől függ, hanem a fémfelület elektrokémiai állapotától, a felület töltésének nagyságától és előjelétől, valamint az ani-

onok egyidejü adszorpciójától is. / 13, 28, 29 /

A legelterjedtebb elmélet, mely összefüggést állapit meg a fémfelület töltése és az inhibitor adszorpció általi hatékonysága között, ANTROPOV -tól származik. / 29 / A fémfelület oldattal szembeni töltésének jellemzésére bevezette az ugynevezett φ - skála potenciált, melyet az adott feltételek mellett létező elektródpotenciál / $\mathcal{E}$ / és a felületi töltésnullapont potenciál / $\mathcal{E}_{q=0}$ / ugyanazon összehasonlitó elektródra vonatkoztatott értékének különbségeként definiál.

$$\varphi = \mathcal{E} - \mathcal{E}_{q=0}$$

Ha $\varphi > 0$ / $\mathcal{E} > \mathcal{E}_{q=0}$ / akkor a fém töltése az oldattal szemben pozitiv

Ha $\varphi < 0$ / $\mathcal{E} < \mathcal{E}_{q=0}$ / akkor a fém töltése az oldattal szemben negativ

Elméleti és kisérleti vizsgálatai alapján arra a következtetésre jutott, hogy a fémek korrózios potenciáljának a φ - skálán elfoglalt helyéből meg lehet becsülni a különböző részecskék adszorpciójának lehetőségét, ha ezek adszorpciós sajátságai egy másik fémen - például higanyon - az elektrokapillár görbék méréséből ismeretesek.

A vas felülete kénsavoldatokban / φ - potenciálja / - a töltésnullapont potenciál differenciális kapacitás mérésekből nyert adatok alapján - kismértékben pozitiv töltésü. / 30, 31 / Ezzel összhangban JOFA és munkatársai / 32 / kimutatták,

hogy a nitrogéntartalmu organikus kationoknak kénsav és perklórsav oldatokban elhanyagolható a korrózióra gyakorolt hatásuk. MURAKAWA és HACKERMAN / 33 / perklórsav tartalmu oldatokban végzett kisérletei ugyanerre az eredményre vezettek.

Külső árammal történő katódos polarizáció, vagy szervetlen anionok adszorpciója viszont elősegiti a felület áttöltődését, és kedvezőbb feltételeket biztosithat a kationok adszorpciója számára. JOFA szerint / 34 / kén-hidrogén jelenlétében a vasoldódás sebességének növekedését a HS^- ionok adszorpciója, illetve kemiszorpciója okozza. A vas felületi atomjai és a HS^- ionok közötti kapcsolódás utján kialakult $/FeSH^-/_f$ felületi termék az oldat felé negativ töltést mutat. Ennek képződését JOFA a következő egyenlettel irja le:

$$Fe + H_2S + H_2O \rightleftharpoons /FeSH^-/_f + H_3O^+$$

Az anódos, töltésátlépéssel járó reakció e termék oxidációja:

$$/FeSH^-/_f \longrightarrow FeSH^+ + 2e^-$$

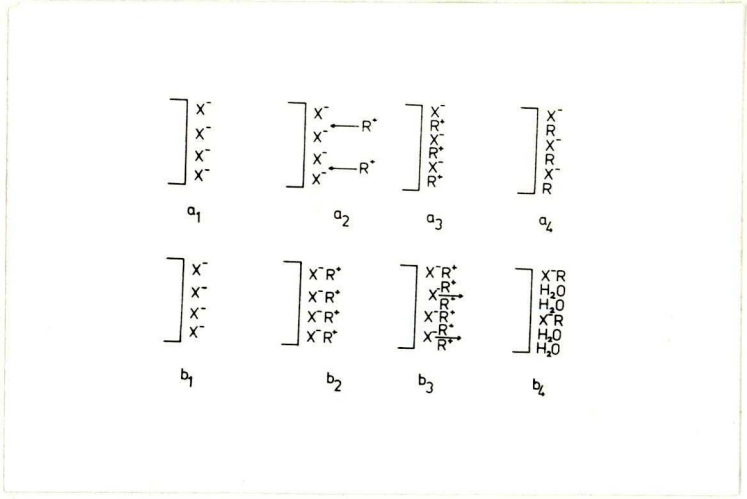
melyet az $FeSH^+$ ionok hidrolizise, illetve vasszulfid képződése követ az oldat pH értékétől függően. Kation tipusu szerves inhibitor azonban stabilizálni képes az $/FeSH^-/$ állapotot, vagyis a negativ töltésü felületre adszorbeálódva gátolja a fémoldódást. Ezzel magyarázható, hogy sósav oldatban, valamint haloidionokat, illetve organikus anionokat tartalmazó kénsav és perklórsav oldatokban a kationtipusu vegyületek hatékony inhibitorokként viselkednek. / 14, 25, 32, 35, 36 /

Az anionok és organikus kationok együttes /szinergetikus/

hatásának tisztázására ujabban HACKERMAN, SNAVELY és PAYNE / 37 /, valamint MURAKAWA és munkatársai / 35, 36 / végeztek részletes vizsgálatokat. Megállapitották, hogy az inhibició mértéke és mechanizmusa egyaránt függ az anionok és aminok minőségétől, valamint ezek koncentrációjától. Kisérleti eredményeikből kiindulva - a korábbi elméletek felhasználásával - az anionok és organikus kationok szinergetikus adszorpciójára két fő tipust javasolnak:

a./ együttes adszorpciót, melyet kemiszorpció okoz /4.a. ábra/

b./ "beborító" adszorpciót, melyet ionos fizikai adszorpció eredményez. /4.b. ábra/



4. ábra

A kationokat minkét esetben a fémfelületen adszorbeált anionok vonzzák a Helmholtz-féle elektromos kettős-rétegbe.

Hogy a javasolt adszorpciós modelek közül melyik valósul meg, az elsősorban attól függ, hogy az aminok milyen mértékü kemiszorpciós kapcsolat kialakitására képesek elektronpárjaik révén. Másrészt szerepe van az anionok minőségének, az anionok és kationok közötti kölcsönhatás mértékének is.

Az együttes adszorpció számára akkor kedvezőbbek a feltételek, ha az anionok erős vonzást gyakorolnak a kationokra, és mindkét ion elegendő elektronnal rendelkezik a kemiszorpciós kötés létesitéséhez. Ez valósul meg a haloidionok és ciklikus aminek jelenlétében. Ebben az esetben azonban a fémfelület haloidionokkal való boritása - a haloidok minőségétől függő határkoncentrációknál - gátolja az aminok adszorpcióját. Változhat az adszorpció jellege az inhibitorok koncentrációjával is. E jelenséget haloidiont és dimetilanilint, illetve kinolint tartalmazó perklórsav oldatokban figyeltek meg. / 35 /

Ha az aminok és a vasfelület között gyenge kemiszorpciós kapcsolat alakulhat csak ki, akkor az inhibitor-kationok ionos vagy fizikai adszorpcióval "fedik be" a vasfelületen specifikusan adszorbeált haloidok rétegét.

Ilyen jellegü kölcsönhatást létesitenek az aminok organikus anionokkal /például propionát ionok/ perklórsav oldatban. /4.b. ábra b_2 modelje/ Az inhibitor koncentrációjának növekedésével erősödik az ionok egymásrahatása, ami az anionok

deszorpcióját és az inhibició csökkenését eredményezi. /4.b. ábra b_3 modelje/

Az alkilaminok - kivéve a tercier aminokat - haloidiont tartalmazó perklórsav oldatokban jelentéktelen szinergetikus inhibiciót mutattak. Ennek magyarázata a szerzők szerint az, hogy az aminok kemiszorpciója a vas felületén gyenge, viszont igen erős vonzást gyakorolnak az anionokra, aminek következtében visszahuzzák azokat az oldatba.

Mindezek alapján ugy vélik, hogy a tényleges viszonyok a javasolt két fő adszorpciós tipus közé esnek.

Feltételezik, hogy a legnagyobb mértékü inhibitorhatékonyság akkor várható, ha mind az anionok, mind az aminok erős kovalens jellegü adszorpciós kötés létesitésére képesek. / 37 / Mindazonéltal a szinergetikus hatás rendkivül összetett volta nem teszi lehetővé, hogy a megfigyelt jelenségeket egyetlen egységes mechanizmussal értelmezzük.

Az irodalmi utalásokból megállapitható, hogy a különböző tipusu és tulajdonságu szerves inhibitorok hatékonyságát nem lehet csak egyetlen hatásra visszavezetni. Konkrét esetekben azonban megállapitható, hogy miben áll a korróziót csökkentő hatás lényege.

2. 3. A kitermelés viszonyait modelező kétfázisu rendszer korroziv sajátságainak jellemzése

Amint azt a bevezetésben emlitettem, kőolaj-és földgáz kitermelésénél a szénhidrogén és viz egyidejüleg van jelen.

A lejátszódó korróziós folyamatok elsősorban elektrokémiai természetüek. / 38 / Ezekre tehát az elektrokémia törvényszerüségei érvényesek. Ugyanakkor az elektromosan nem vezető szerves fázis jelenléte befolyásolja a korróziós folyamatokat.

Nyugvó, kétfázisu rendszerekben ez a befolyás elsősorban stimuláló. / 38, 39 / GONIK és munkatársai / 39 / tanulmányozták kén-hidrogén jelenlétében a fázishatáron kumulálódó korrózió alapvető jelenségeit. Feltételezésük szerint a két fázis találkozásánál makroszkópikus galvánelem alakul ki. A fémfelület alapvetően hidrofil jellege, valamint a korrózió során képződő vasszulfid pórusos szerkezete miatt a fém felületének mind nagyobb részén vizes elektrolit van jelen. A szénhidrogén stimuláló hatását azzal magyarázzák, hogy a vizes fázisban a vasszulfid képződésére elhasználódott kén-hidrogén a szerves fázisból - a megoszlási egyensulynak megfelelő - folyamatos kén-hidrogén utánpótlást kap. Ez a hatás azért jelentős, mivel szénhidrogénben a kén-hidrogén hétszer nagyobb koncentrációban van jelen, mint a vizes fázisban. / 40 /

A kisérlet folyamán bekövetkező változásokat egyrészt

vizuálisan /hidrogén buborékok, illetve szulfid képződés/, másrészt sulyveszteség méréssel követték.

A nyugvó kétfázisu rendszerekben lejátszódó korrózió modelezett kisérletei során kapott eredmények elsősorban elméleti jelentőségüek . Gyakorlatilag sokkal fontosabbak az áramló vagy kevert rendszerekben történő vizsgálatok.

Nyilvánvaló az a törekvés, hogy a vizsgálatokra elektrokémiai módszereket használjanak.

Az elektrokémiai méréseket nagyon megneheziti a nem vezető szerves fázis jelenléte. A két fázis ideáli keveredését kellene elérni, ugyanakkor a szénhidrogén-elektrolit aránynak hasonlónak kellene lenni mint a termelésnél. Ilyen arányoknál viszont a közeg ellenállása az elektrokémiai méréseket lehetetlenné teszi és csak sulyveszteség meghatározások végezhetők a korróziós jelenségek és az inhibitorhatékonyság vizsgálatára.

Számos próbálkozás történt az emlitett nehézségek áthidalásával az elektrokémiai mérések kivitelezésének módjait illetően:

- Olajoldékony inhibitor hatását ugy állapitják meg, hogy a próbatestet először az inhibitort tartalmazó szénhidrogénbe mártják és a vizes fázis összetételét modelező elektrolitban veszik fel az áram-feszültség görbéket keverés közben. / 39 /
- Más megoldás szerint a termelésnek megfelelő szénhidrogén-viz arányu közegbe adagolják az inhibitort.

Ezt a rendszert több órán át rázzák, állni hagyják és csak az elvált, nyugvó vizes fázisban végzik a potenciosztatikus polarizációs méréseket. / 41 /

- Az inhibitor hatékonyságot az előbb emlitett módon állapitják meg azzal a különbséggel, hogy a nyugvó vizes fázisra inhibiált szénhidrogént rétegeznek. / 42 /
- GONIK és munkatársai / 43 / kisérleteket végeztek olymódon is, hogy a polarizációs mérés során kis mennyiségben szerves fázist is tartalmazott a kevert rendszer. Az inhibiált szénhidrogén-vizes elektrolit-oldat aránya azonban csak 1 : 32 .
- ANNAND / 44 / méréseit a polarizációs ellenállás /R_p/ meghatározására korlátozta. Kisérletei során alkalmazott szénhidrogén-viz arányt nem tünteti fel, ábráiból azonban valószinüsithető, hogy legalább 5-szörös az elektrolit mennyisége.
- HAUSLER és munkatársai / 45 / áramló rendszerben sulyveszteségméréseken kivül R_p-t is mérnek 1 : 2 arányu szénhidrogén-vizes közegben.
- ABRAMOV /46 / polarizációs ellenállást mér 1 : 1 arányu kevert rendszerben.

A fentiekben vázolt irodalom alapján megállapitható, hogy szénhidrogén-vizes elektrolit oldatban történő, a szerkezeti anyagok korrózios sajátságainak és az inhibitorok hatékonyságának gyakorlatilag fontos elektrokémiai vizsgálata nem

kidolgozott.

Munkámban ennek megoldásához igyekeztem hozzájárulni.

A téma keretén belül fő célkitüzéseim a következők voltak:

a./ Megállapitom azt a szénhidrogén-vizes elektrolit arányt, melynél a potenciosztatikus polarizációs mérések még reprodukálható eredményeket adnak.

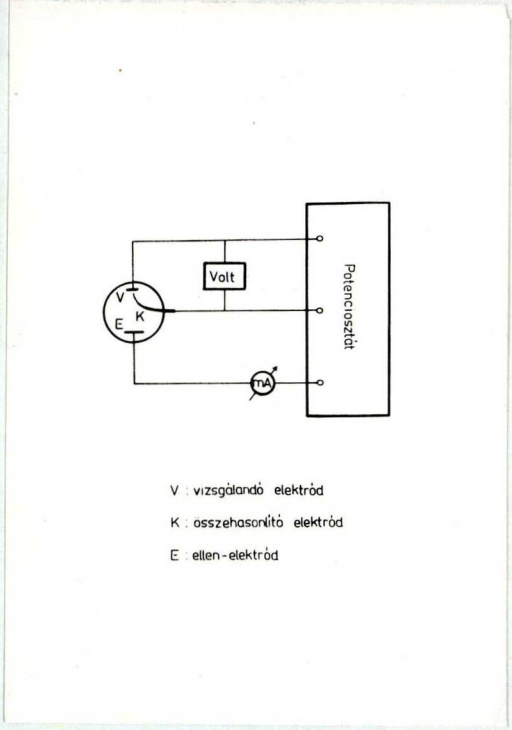
b./ Ezen fázisaránynál potenciosztatikusan tanulmányozom a termelés leggyakrabban alkalmazott négyféle szerkezeti anyagának korróziós viselkedését.

c./ A korrózióra legérzékenyebbnek talált acélfajtánál vizsgálom a kitermelésnél használt inhibitorok relativ hatékonyságát.

d./ Hasonló körülmények között megkisérlem megállapitani az ismert összetételü nitrogén és kéntartalmu inhibitorok jelenlétében lejátszódó folyamatok főbb sajátosságait.

3. KISÉRLETI MÓDSZER ÉS BERENDEZÉS

A méréseket potenciosztatikus polarizációs módszerrel végeztem a József Attila Tudományegyetemen készitett AFKEL 406 tipusu potenciosztáttal. A potenciál mérése a vizsgálandó és referens elektródra kapcsolt OP 204/1 tipusu RADELKISZ gyártmányu csővoltmérővel történt. Az alkalmazott berendezés vázlatos kapcsolási rajza az 5. ábrán látható.

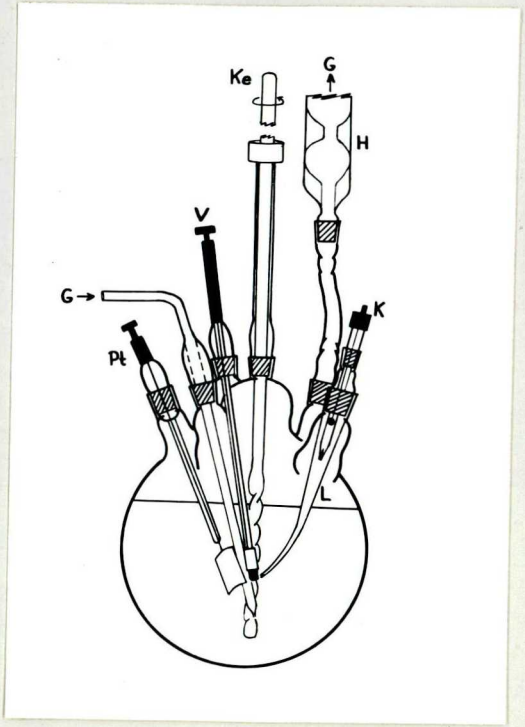


5. ábra

A kisérlati cella vázlatos rajza a 6. ábrán látható.

A munkaelektród /V/ az A52K, A35, KL7C minőségü szerkezeti anyagoknál 6 mm, illetve a KL2C anyagnál 5 mm átmérőjü és 8 mm magas henger alakra volt kiképezve, mely-

nek egyik vége egy M 3-as csavarmenetben végződött. Az elektród tartórudba való felrögzitése ezen csavarmenet segitségével történt. A megfelelő tömitést a csatlakozó helyen teflongyürü biztositotta.



6. ábra

A vizsgálandó elektródot F40 jelzésü vizálló csiszolópapirral csiszoltam, majd króm-polirmasszával poliroztam, acetonnal zsirtalanitottam, és 30 másodpercig 10 %-os H_2SO_4-el marattam. Ezt követően desztillált vizzel és a kisérleti elektrolittal leöblitettem és igy helyeztem a cellába.

Az ellenelektród egy 3,5 négyzetcentiméter felületü Pt lemez volt.

Referens elektródként Luggin kapillárison keresztül csatlakozó telitett kalomel elektródot alkalmaztam.

A mérés során a nagytisztaságu nitrogénnel történő oxigénmentesités, illetve a kén-hidrogénnel való telités a gázbevezetőn történt. A gáz a folyadékon való átbuborékolás után a visszafolyós hütőn keresztül távozott.

Az oldat keverését egy 6000/perc fordulatszámu"Imi" /MSz 1520/ motorhoz csatlakozó polirozott keverő biztositotta. A megfelelő fordulatszámot toroid-transzformátor segitségével állitottam be. A vizsgálatokat 60°C-on végeztem, melyet MTA KUTESZ Typ 606-os termosztát biztositott.

A kisérletek során különböző összetételü modelelektrolitokat használtam, melyek egyrészt 50 mg/l, illetve 2 g/l NaCl mellett 50 mg/l Na_2SO_4-t és 55 mg/l $NaHCO_3$-t /I. jelü alapoldat/, másrészt csak 500 mg/l NaCl-t tartalmaztak /II. jelü alapoldat/. Utóbbi esetben az oldat pH-ját 3 - 3,5 közé HCl-el állitottam be. A törzsoldatokat alt. minőségü REANAL vegyszerekből desztillált vizzel készitettem.

A felhasznált n-heptán at. minőségü, Laborchemie APOLDA gyártmányu volt.

Az inhibitort valamennyi esetben 100 ppm-nyi mennyiségben adagoltam a n-heptán fázisra vonatkozóan.

Azon inhibitorokat, melyek hatékonyságának megállapitására szénhidrogén fázis jelenlétében a polarizációs módszer nem bizonyult alkalmazhatónak, 2 ml n-heptánban

oldva vittem be az alapoldatba.

A kisérleti feltételeket ugy választottuk meg, hogy összehasonlitást tehessünk az inhibitorok hatékonyságára kén-hidrogén jelenlétében, vagyis a méréseket kén-hidrogén és inhibitor távollétében is elvégeztem.

4. KISÉRLETI EREDMÉNYEK ÉS AZOK ÉRTÉKELÉSE

4. 1. I. jelü alapoldatban végzett vizsgálatok

4. 1. 1. Szénhidrogén - vizes elektrolit arányának megállapitása

Elsődleges feladatom annak megállapitása volt, hogy áramló szénhidrogén - vizes elektrolitoldat rendszerben a potenciosztatikus polarizációs módszer alkalmazható-e, és amennyiben alkalmazható, milyen feltételek mellett.

A szénhidrogén - vizes elektrolitoldat rendszerben a módszer alkalmazhatóságának megállapitása érdekében a következő fő tényezőket kell figyelembe venni:

1./ Szénhidrogén - vizes fázis arányát

2./ keverés intenzitását

3./ az oldat ellenállását /sókoncentrációt/

4./ hőmérsékletet.

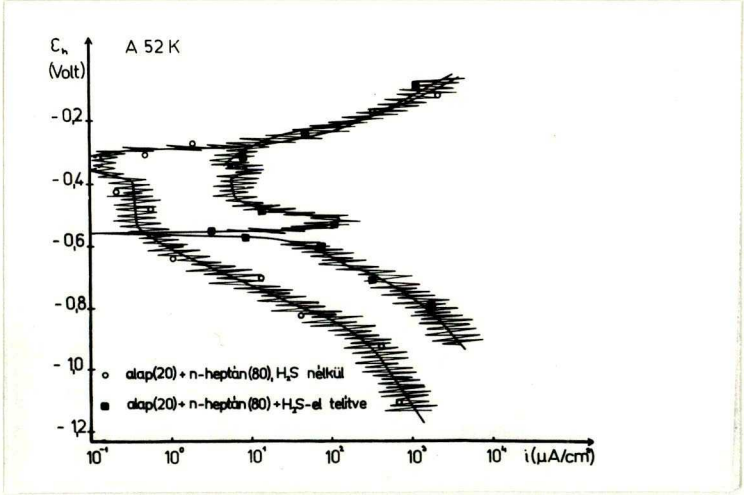
A szabad gázkutak kondenzátuma általában 20 - 25 : 1

arányban tartalmaz gazolint és vizet. A gyakorlati viszonyok megközelitése érdekében célszerünek látszott minél nagyobb szénhidrogén tartalmu rendszerből kiindulni.

Korábbi tapasztalatok alapján 4 : 1 szénhidrogén - vizes elektrolitoldat arányt vettük alapul.

A szabad gázkutakból termelt rétegvizek analizis adatainak figyelembevételével először alacsony sókoncentrációju elektrolitoldatokban végeztünk méréseket. Igy 50 mg/l NaCl-t, 50 mg/l Na_2SO_4-et és 55 mg/l $NaHCO_3$-t tartalmazott a vizsgálandó oldat. 4 : 1 fázisaránynál a 155 mg/l összsótartalmu oldatban végzett mérések reprodukálhatatlanok, gyakorlatilag kivihetetlenek voltak.

Az adott viszonyokra jellemző polarizációs görbe a 7. ábrán látható.



7. ábra

Megállapitható, hogy mind a katódos, mind az anódos polarizáció során a teljes vizsgált potenciáltartományban /már a korrózios potenciáltól ± 10 mV-ra is / az áramintenzitás nagymértékben ingadozott. Ez a jelenség - mit arra a későbbiekben visszatérek - a fázishatárok jelenléte miatt lép fel, és nem a rendszer elektrokémiai viselkedéséből adódik.

Feltételeztük, hogy a szénhidrogénnek a vizes fázisban való homogenizálása eredményre vezet. Ezért a keverés intenzitásának növelésével, illetve emulgeátor alkalmazásával méréseket végeztem.

A keverés intenzitásának növelésével, a víznek a szerves fázisban történő eloszlatása és az elektrokémiai mérések ezuton való kivitelezése nem sikerült. A mechanikus keverés intenzitásának változtatásával más, kisebb szénhidrogéntartalmu rendszerekben /3 : 1; 2 : 1; 1 : 1 szénhidrogén - viz arányoknál/ - nagyszámu kisérleti eredményből kitünően - változatlan sókoncentrációnál nem lehet értékelhető polarizációs görbéket kapni.

A homogenizálás érdekében kisérleteket végeztem emulgeátor /Tween 20/ jelenlétében is. Az emulgeálás eredményeként az áramingadozás kiküszöbölése bizonyos potenciál tartományban /mintegy 150 - 250 mV/ 4 : 1 -es fázisaránynál sikerült. Mivel az inhibitorok gyakorlati használhatósága érdekében az emulgeátor alkalmazása a gázelőkészitő technológián bekövetkező zavaró körülmények

miatt kerülendő, továbbá befolyásolhatja a fém elektrokémiai viselkedését az adott rendszerben, nem tartottuk célszerűnek alkalmazását a további vizsgálatok során.

Miután a mechanikus keverés, illetve a szénhidrogén - vizes elektrolitoldat fázisarányainak változtatásakor minden esetben a 7. ábrán bemutatott polarizációs diagrammal analóg görbéket kaptam, szükségesnek látszott az oldat vezetőképességének, vagyis az elektrolitoldat koncentrációjának növelése. A NaCl koncentrációt 50 mg/l-ről 2 g/l-re emeltük, mivel a termelt rétegvizekben esetenként ennek legnagyobb a mennyisége. Ezen megemelt sókoncentrációju oldatban különböző szénhidrogén-viz fázisarányoknál /4 : 1, 3 : 1, 2 : 1, 1 : 1/ végzett mérések alapján megállapitható, hogy csak 1 : 1 n-heptán - vizes elektrolitoldat aránynál alkalmazható az adott kisérleti körülmények között a potenciosztatikus polarizációs módszer a korrózió sebességének, illetve a korrózios folyamat jellemzőinek meghatározására. Ez a megállapitás egyaránt érvényes H_2S tartalmu és H_2S mentes rendszerekre.

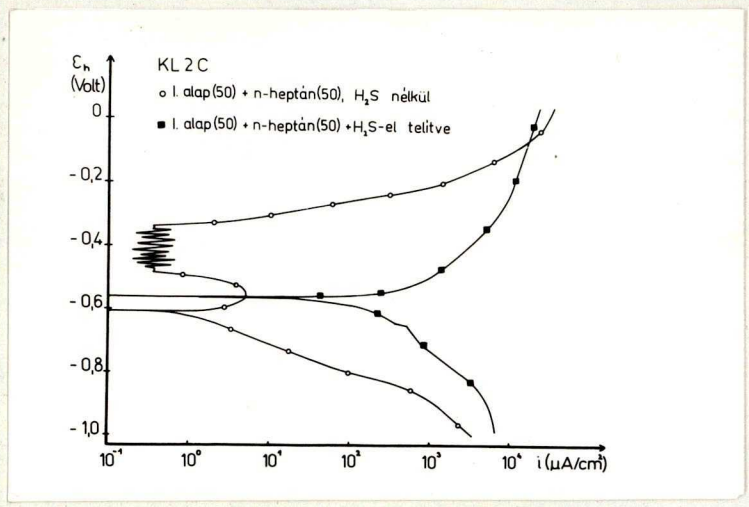
Ezért a 4. 1. 2. és 4. 1. 3. pontban ismertetésre kerülő kisérleteket 1 : 1 arányu n-heptán-2 g/l NaCl + 50 mg/l Na_2SO_4 + 55 mg/l $NaHCO_3$ tartalmu alapelektrolit rendszerben 60°C-on, állandó fordulatszámu keverés mellett végeztem.

4. 1. 2. Szerkezeti anyagok korrózió sajátságai

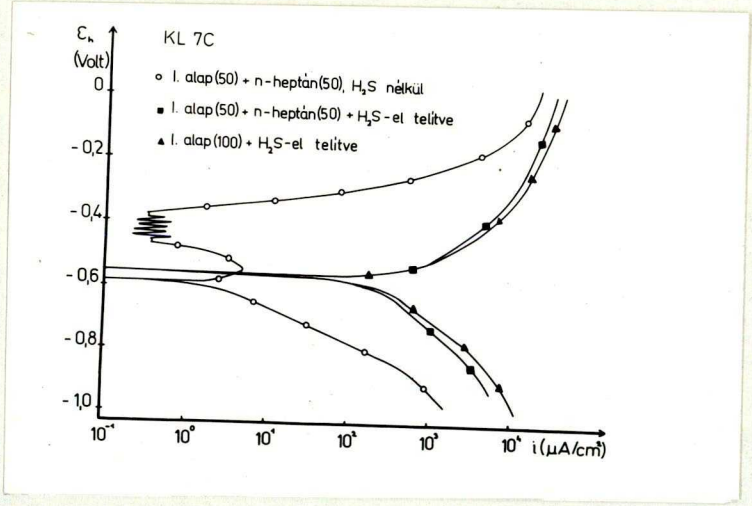
A földgáztermelés során többféle szerkezeti anyag kerül felhasználásra. Nyilvánvalóan ismerni kell ezek korrózió viselkedését. A földgáziparban legáltalánosabban használt szerkezeti anyagokat, a KL2C, KL7C, A52K, A35 minőségű szénacélokat vizsgáltam. Ezen anyagokból készült elektródákkal felvett polarizációs görbék a 8 - 11. ábrákon láthatók, melyeken a kisérleti körülményeket is feltüntettem.

A különböző minőségi jelzésü acélokból készült elektródákkal - azonos kisérleti feltételek között - felvett anódos és katódos polarizációs görbék hasonló lefutásuak, ezért a kisérleti körülmények változtatása szerint a négyféle szerkezeti anyagot együtt tárgyalom.

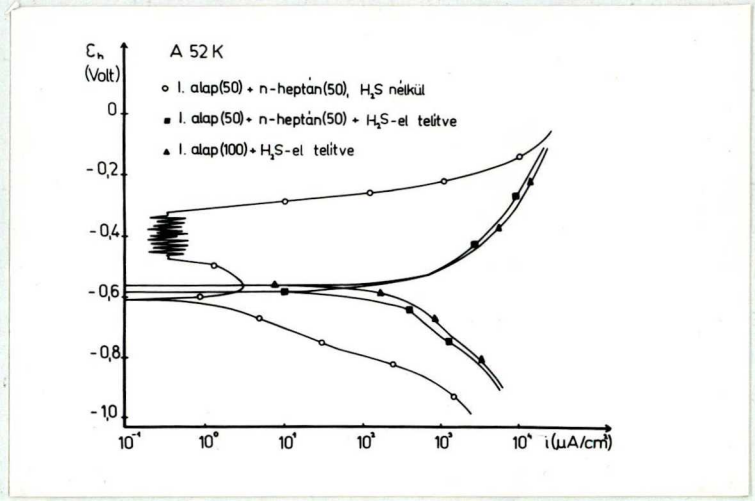
a./ Kén-hidrogén mentes közegben n-heptán jelenlétében mind a négy katódos polarizációs görbén mintegy két áramnagyságrendre kiterjedő Tafel szakasz látható, ami azt mutatja, hogy a bruttó reakciósebességet az átlépési részfolyamat sebessége szabja meg. / 3, 5 / A Tafel szakaszok segitségével határoztam meg korrózió áram értékeket. Ezen szakaszok meredeksége lényegében ugyanaz /kb. 110 mV/. Ezt követően a polarizációs görbéken egy inflexiós pont után jelentős meredekségcsökkenés figyelhető meg. Ezen -800 mV körül jelentkező meredekségcsökkenésre vonatkozóan NEUMANN, CARIUS / 47 /


KL 2C
o I. alap(50) + n-heptán(50), H_2S nélkül
■ I. alap(50) + n-heptán(50) + H_2S-el telítve
ε_h (Volt)
0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
10^{3}
10^{4}
i (μA/cm²)

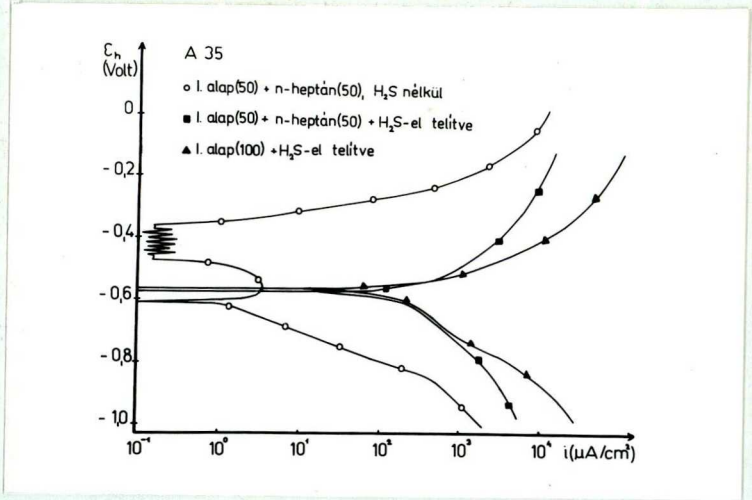
8. ábra


KL 7C
o I. alap(50) + n-heptán(50), H_2S nélkül
■ I. alap(50) + n-heptán(50) + H_2S-el telítve
▲ I. alap(100) + H_2S-el telítve
ε_h (Volt)
0
-0,2
-0,4
-0,6
-0,8
-1,0
10^{-1}
10^{0}
10^{1}
10^{2}
10^{3}
10^{4}
i (μA/cm²)

9. ábra



10. ábra



11. ábra

feltételezi, hogy azt a Fe^{2+} ionok redukciójának megindulása okozza. Utána a meredekebb emelkedésü szakasz diffuziós határáram jellegü.

Anódos polarizáció során jellemző Tafel szakasz nem észlelhető. Már igen negativ / $\mathcal{E}_{krit}$ = -560 mV, -540 mV/ potenciálnál az áramsürüség csökkenése következett be mind a négy esetben. Ezen jelenség tárgyalására a 4. 1. 2. pont végén térek ki.

A vizsgált szénacélokra jellemző áramsürüség illetve potenciálértékeket a 37.oldalon található 1. táblázatban foglaltam össze.

b./ Kén-hidrogénnel telitett közegekben n-heptán távollétében és jelenlétében a korróziós potenciál a kén-hidrogén mentes közegben kimért korróziós potenciálhoz viszonyitva pozitiv irányba tolódott el, miközben a korróziós áram értéke megnőtt.

Ez összhangban áll n-heptán távollétében, egyébként hasonló körülmények között a 7-es pH értékü kén-hidrogén mentes és kén-hidrogénnel telitett oldatokban kapott kisérleti eredményekkel. / 48, 49, 50, 51 /

A katódos polarizációs görbéken határozott Tafel szakasz nem huzható meg, a Tafel egyenest a kén-hidrogén távollétében kimért görbe Tafel szakaszának párhuzamos eltolásával kaptam. A korrózió-sebesség ily módon történő meghatározásánál elkövetett hiba nem haladja meg lényegesen az elektrokémiai módszer kisérleti hibahatárai-

nak értékét. / 3 / E módszerrel meghatározott korróziós áram értékek az 1. táblázatban találhatók.

A katódos görbéken meghuzható egyenesek nagy meredekségéből arra következtethetünk, hogy a hidrogénkiválás folyamatában már ezen potenciáltartományban is jelentős szerepe van a diffuziónak. A katódos polarizációs görbék menete jelen esetben is jelzi a hidrogénfejlődés mechanizmusában bekövetkező változást. / 47, 50 /

Az anódos polarizációs görbéken határozott Tafel szakasz és passziválódási jelenség nem észlelhető. Ez nyilvánvalóan a nem védő jellegü FeS képződésével és az ezzel összefüggő depolarizáló hatással van kapcsolatban. /52 / A görbék meredekségének fokozatos növekedése azt mutatja, hogy a vas felületét a laza szerkezetü szulfid egyre nagyobb mértékben boritja.

Kén-hidrogén jelenlétében n-heptánt tartalmazó, illetve nem tartalmazó oldatokban felvett polarizációs görbék lefutása az A35 minőségü szénacélnál a többi szerkezeti anyaghoz viszonyitva eltérést mutat. A korróziós potenciálok / $\varepsilon_{korr,\ n\text{-heptán távollétében}} = -560$ mV ; $\varepsilon_{korr,\ n\text{-heptán jelenlétében}} = -570$ mV/, illetve a korróziós áramok /$i_{korr,n\text{-heptán távollétében}} = 170$ $\mu A/cm^2$; $i_{korr,n\text{-heptán jelenlétében}} = 150$ $\mu A/cm^2$ / ugyan közel megegyeznek, de amint a korróziós potenciáltól távolodunk, az anódos és katódos polarizációs görbék n-heptán jelenlétében már kisebb áramsürüségeknél diffu-

ziós szakaszba hajlanak.

A jelenség oka valószinüleg az, hogy ezen szénacélnál növekvő áramsürüséggel a n-heptán az intenziven kevert rendszerben némileg nagyobb befolyásoló /gátló/ szerephez jut.

GONIK / 39 / azon kisérleti tapasztalata, mely szerint szénhidrogén fázis jelenlétében kén-hidrogén tartalmu közegekben a szerkezeti anyagok korrózió-sebessége nagyobb, jelen kisérleti eredmények alapján nem igazolódott. Megjegyzendő, hogy GONIK kisérleteit nyugvó rendszerekben végezte, ellentétben az általam vizsgált intenziven kevert rendszerrel, továbbá, hogy a szénhidrogén stimuláló hatását csak körülbelül 600 órás kisérlet után észlelte, sulyveszteség mérés alapján. Feltételezhető, hogy az intenziv keverés miatt az előbb emlitett szerző által leirt oldódási mechanizmus nem érvényes, sőt a n-heptánnak - ugyan elenyészően kicsiny - gátló hatása van.

Összefoglalóan megállapitható, hogy a vizsgált szénacélok korrózió-sebessége mind n-heptán jelenlétében, mind n-heptán távollétében kén-hidrogén hatására nagymértékben megnövekedett. JOFA és TOMASOVA szerint / 13 / kén-hidrogén tartalmu elektrolitoldatokban a vas és kénatomok között kemiszorpciós kapcsolat alakul ki. Ez csökkenti a vasatomok egymás közötti tartós kötését és ezáltal stimulálja a fémoldódást.

	I.alap / 50 / + n-heptán / 50 /								I.alap / 100 /	
	H_2S nélkül						H_2S - el telitve		H_2S - el telitve	
	ε_{korr} mV	i_{korr} $\mu A/cm^2$	i_{max} $\mu A/cm^2$	ε_{krit} mV	"Passzsziv" tart. mV	Letörési pot. mV	ε_{korr} mV	i_{korr} $\mu A/cm^2$	ε_{korr} mV	i_{korr} $\mu A/cm^2$
KL2C	-605	1,3	5,0	-550	140	-340	-560	95	-	-
KL7C	-590	2,0	4,8	-550	110	-370	-560	150	-560	160
A52K	-610	1,1	3,0	-560	140	-320	-580	200	-560	240
A35	-610	1,1	3,5	-540	100	-360	-570	150	-560	170

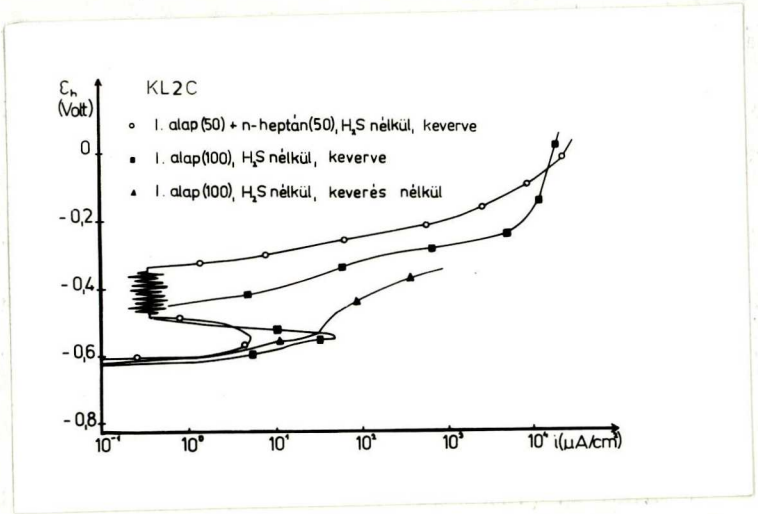
I. táblázat

Az egyes vizsgált szénacélok korrózió viselkedése kén-hidrogén távollétében gyakorlatilag teljesen megegyezik, és kén-hidrogénnel telitett rendszerekben sincs a fémek korrózió sebesség értékei között nagyságrendi különbség. Ez arra utal, hogy e szénacélok korrózió sebességét elsődlegesen az elektrolitoldat összetétele határozza meg. Ez érthető, mivel a vizsgált acélfajtákban nincsenek jelen olyan ötvöző komponensek /például Cr, Ni/, melyek a fém korrózió s viselkedését lényegesen befolyásolnák.

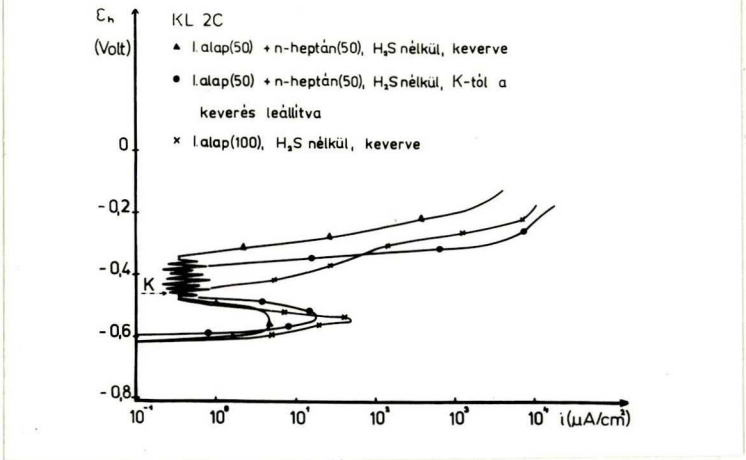
A vizsgált négyféle szerkezeti anyag közül kén-hidrogén jelenlétében az A52K minőségü szénacél a legkevésbbé korrózióálló.

N-heptán jelenlétében, kén-hidrogént nem tartalmazó oldatokban mindnégy szerkezeti anyag esetében az anódos polarizációs görbéken "passziv szakasz" jelentkezett. Ezen szénacéloknál, szénhidrogén távollétében, egyébként hasonló sótartalmu elektrolitoldatokban a kritikus passziválódási potenciál sokkal pozitivabb értékeknél, vagy egyáltalán nem jelentkezik. / 3 /

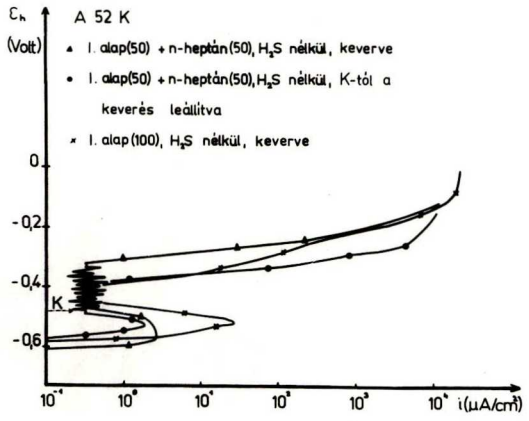
Feltételezhető, hogy n-heptán jelenlétében kén-hidrogént nem tartalmazó oldatokban lejátszódó folyamat mechanizmusában jelentős szerepet játszik a szénhidrogén jelenléte, és a folyadékfázisok homogenizálása céljából alkalmazott igen intenziv keverés. Ezen két utóbbi tényező korrózió sebességet befolyásoló szerepét a következő három ábrán feltüntetett polarizációs görbék mutatják.



12. ábra



13. ábra



14. ábra

A 12. ábrán a KL2C szerkezeti anyagból készült elektródákkal felvett anódos polarizációs görbék láthatók. A n-heptán távollétében keveretlen oldatban kimért görbe arra utal, hogy az előző feltételezés helytálló, mivel passziválódás nem lépett fel. Az ugyanezen ábrán feltüntetett n-heptán távollétében, kevert oldatban mért polarizációs görbén a passziválódási potenciál /-520 mV/ közel ugyanazon értéknél jelentkezett, mint n-heptán jelenlétében /-530 mV/, azonban az ε_{krit} -nak megfelelő i_{max} értéke mintegy tizszeresére növekedett , és az ezt követő "passziv szakasz" kiterjedése körülbelül ugyanilyen arányban csökkent. A n-heptán jelenlétében kevert

rendszerben kimért 140 mV-os "passziv" tartományban jelentős áramingadozás tapasztalható. -340 mV-nál ez az ingadozás megszünt, és az áramsürüség a diffuziós határáram eléréséig jelentősen növekedett.

A 8 - 11. ábrákon a n-heptán jelenlétében, kén-hidrogén nélkül, kevert rendszerben felvett anódos polarizációs görbéken a "passziv szakasz" jelentkezése valószinü a n-heptán és a keverés együttes hatásának tulajdonitható.

Ezt igazolják a 13. és 14. ábrán feltüntetett anódos görbék is.

A különböző kisérleti körülmények között felvett polarizációs diagramokon jelentkező "passziv" tartomány mV-ban a 2. táblázatban látható.

	KL2C	A52K
I. alap /100/, H_2S nélkül, keverve	40	40
I. alap /50/ + n-heptán /50/ H_2S nélkül, K-tól a keverés leállitva	90	100
I. alap /50/ + n-heptán /50/ H_2S nélkül, keverve	140	140

2. táblázat

A keverés 40 mV-ra, a keverés és n-heptán együttesen

140 mV-ra kiterjedő tartományban igen kis értékü, 0,3 - 0,4 $\mu A/cm^2$ körüli áramingadozást okoz. Ha a n-heptán tartalmu kevert rendszerben a 0,4 $\mu A/cm^2$-es áramsürüség értéket elérve a keverést leállitjuk, még mintegy 90 - 100 mV-ra kiterjedő "passziv szakasz" mutatkozik. Feltehetően a n-heptánnak az intenziv keverés hatására a fém felületén történő kiválása szerves film képződését eredményezi, ami gátolja a kloridionoknak a fém felületén történő felhalmozódását, és igy csak egy pozitivabb potenciálnál tud a Cl^- feldusulni olyan mennyiségben, hogy a felületi fématomokkal kemiszorpciós kapcsolatot, és ennek eredményeként a fématomok rácsból való kilépését eredményezi. Ezt jelzi az áramintenzitás nagyságrendi ugrása, és a fém felületén megjelent lyukak.

4. 1. 3. Az olajiparban használt korrózió inhibitorok relativ hatékonyságának megállapitása

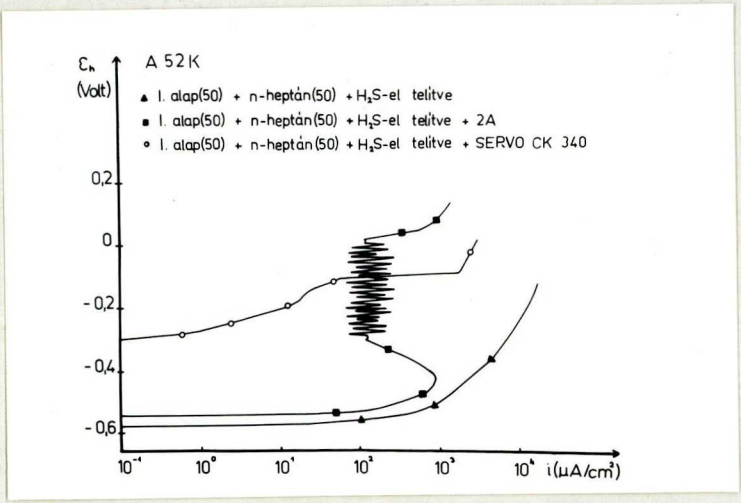
Potenciosztatikus polarizációs módszerrel kimért anódos polarizációs görbék összehasonlitása alapján vizsgáltam különböző tipusu inhibitoroknak az A52K minőségü acél korrózijára gyakorolt hatását kén-hidrogénnel telitett n-heptán tartalmu elektrolitoldat rendszerekben.

Az inhibitor koncentrációja 100 ppm volt a n-heptán

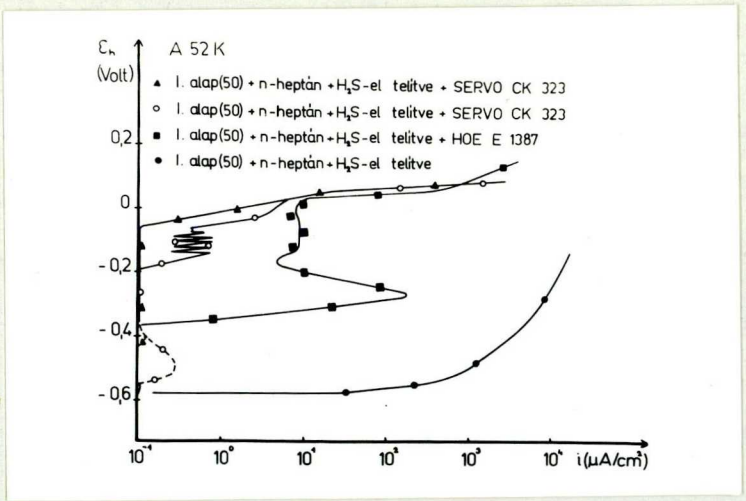
fázisra vonatkozóan.

A potenciosztatikus polarizációs mérés az 1 : 1 arányu szénhidrogén-II. alapoldatban a SERVO CK 340, a 2A jelü /15. ábra/, valamint a SERVO CK 323 és a HOECHST E 1387 /16. ábra/ jelzésü inhibitorok jelenlétében kivitelezhető volt.

A korrózios áram meghatározása a Tafel szakaszoknak a korrózios potenciál irányába történő extrapolációjával lehetséges. Mivel ezen anódos polarizációs görbéken jól meghatározható Tafel szakaszok nem találhatók, ezért - FISCHER / 6 / meggondolásaihoz hasonlóan - a következőképpen jártam el: a 4. 1. 2. részben található 10. ábrán feltüntetett, az inhibitor távollétében mért katódos polarizációs görbe Tafel szakaszát a korrózios potenciálig extrapoláltam. A katódos és anódos Tafel szakaszoknak a korrózios potenciálnál kell egymást metszenie, amennyiben a polarizáció során ugyanazon reakciók játszódnak le, mint a korrózios potenciálnál. Következésképpen a katódos Tafel és a korrózios potenciál metszéspontjából kiindulóan az anódos görbéhez huzott érintőből meghatározható az anódos Tafel meredekség. A hivatkozott ábrán a nullgörbe ilymódon kapott anódos meredeksége áramnagyságrendenként 85 mV-nak adódott. Feltételezve, hogy az inhibitor a korrózios folyamat mechanizmusát nem változtatja meg, az anódos Tafel szakaszok - mind inhibitor távollétében, mind jelenlétében - azonos mere-



15. ábra



16. ábra

dekségüek.

Az i_{korr} meghatározására - amennyiben a passziválódási potenciál a korrózios potenciáltól elegendően távol van - az anódos görbékhez az emlitett 85 mV-os meredekségü érintőket huztam.

Az egyes inhibitorok hatékonyságával, illetve viselkedésével kapcsolatban a polarizációs görbék alapján a következő megállapitások tehetők.

a./ SERVO CK 340

inhibitor jelenlétében / 15. ábra / " passziválódást" eredményező film nem képződik. A korrózios potenciál inhibitor hatására, az inhibitor távollétében mért -580 mV-os értékről -300 mV-ra tolódott el. Ebből arra lehet következtetni, hogy az inhibitor elsősorban az anódos folyamatot gátolja. A polarizációs görbéből a korrózios áram sürüsége, mely inhibitor nélkül 200 $\mu A/cm^2$, körülbelül 20 $\mu A/cm^2$-nek adódik.A görbén észlelhető törési pont / hirtelen áramnövekedés körülbelül -150 mV-nál / arra utal, hogy az ezt megelőző, negativabb potenciáloknál az inhibitor jelenlétében képződött felületi film - feltehetően az inhibitor deszorpciója miatt / 3 / - megbomlik. Ebből az következik, hogy bár az inhibitor az egyenletes korrózió sebességét nagymértékben csökkenti, lokális korrózió veszélyével számolni kell. Ez a veszély legnagyobb a korrózios potenciáltól 150 - 200 mV-al anó-

dos irányba haladva.

b./ 2A jelü inhibitor

jelenlétében az áramsürüség körülbelül 80 $\mu A/cm^2$-re csökkent. / 15. ábra / A hatékonyság tehát alig haladja meg az 50%-ot. A vizsgált körülmények között ezen inhibitor nem fékezi lényegesen a korrózió sebességét. A korróziós potenciál értéke inhibitormentes és inhibitort tartalmazó oldatban csaknem ugyanaz. A korróziós potenciáltól anódosan minegy 120 mV-ra az áram 850 $\mu A/cm^2$ maximális értéket ér el. Az ezt követő körülbelül 350 mV-ra kiterjedő tartományban az áramsürüség 110 - 120 $\mu A/cm^2$ körül, az inhibitor adszorpciójától illetve deszorpciójától függően ingadozik. Eme ingadozás egy meglehetősen instabil inhibitor-film létére és a lokális korrózió fokozódó veszélyére mutat. +20 mV-nál a réteg végleges letörése után a folyamat diffuziós kontroll alá kerül.

c./ HOECHST E 1387

inhibitor az általános korrózió sebességét 10 $\mu A/cm^2$-re csökkenti. / 16. ábra / A korróziós potenciáltól 100 mV-al pozitivabb potenciál értékeknél 180 $\mu A/cm^2$-es árammaximum alakul ki, melyet 8 - 10 $\mu A/cm^2$-es áramsürüségü

" passziv"tartomány követ. A meredek áramnövekedésü szakasz / körülbelül +20 mV-nál / ez esetben is az inhibitor deszorpcióját jelzi. Bár ez igen pozitiv értéknél jelentkezik, nem várható, hogy ennek jelentős szerepe lenne, mivel a passzivólódási potenciálnak megfelelő viszonylag nagy kritikus áramsürüség / 180 $\mu A/cm^2$/ miatt a "passziv állapot" spontán kialakulása nem valószinü.

d./ SERVO CK 323

az inhibitor nélkül mért 200 $\mu A/cm^2$-es korróziós áramsürüséget 1 $\mu A/cm^2$ alá csökkentette. / 16. ábra / Ilyen kis korróziósebességeknél már a korróziós potenciál értéke is bizonytalan, mint az az eredeti és a mérés megismétlésekor felvett polarizációs görbék összehasonlitásából látható. Aktiv oldódási szakasz nem észlelhető, sőt a stacionárius potenciáltól pozitiv irányba haladva negativ áramértékek jelentkeztek. Hasonló jelenséget észlelt GREENE is. /53 / Ezen negativ hurok / a görbék szaggatott vonallal kihuzott része / fellépésének okát az irodalomban ez ideig még nem tisztázták. Ennek magyarázata további részletes vizsgálatot igényel. Mivel ez nem képezi jelen dolgozat tárgyát, nem foglalkozom vele.

Határozott áramnövekedés egyik esetben / 16. ábra ▲ jelü görbéje / a fém "passziv" állapotát biztositó potenciál tartomány / körülbelül 300 mV-os szakasz / ,

másik esetben / 16. ábra O jelü görbéje / -200 mV után jelentkező, az inhibitor által akadályozott lokális korrózióra jellemző áramingadozás után lép fel. Ez feltehetően jelen rendszer sajátosságainak - n-heptán jelenléte és az oldat intenziv keverése - tulajdonitható, mivel az emlitett tényezők és a fém felületi állapota a felületen végbemenő adszorpciós jelenségeket nagymértékben befolyásolják. Az inhibitor adszorpció általi hatékonyságának feltételei a rendszer sajátságából eredően időről-időre, vagy meghatározhatatlanul változhatnak.

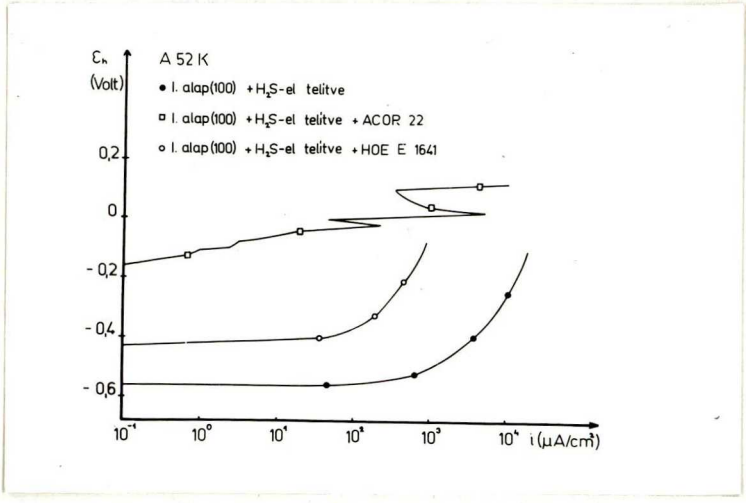
Az ACOR 22, HOECHST E 1641, BAROID C 1815 és NALCO 974 inhibitorok hatékonyságának megállapitására szénhidrogén fázis jelenlétében a polarizációs módszer nem bizonyult alkalmazhatónak.

Ezen inhibitorokat tartalmazó rendszerekben a korrózios potenciál nagymértékben ingadozott / 100 - 150 mV-os tartományban /, illetve egy adott polarizációs potenciálon - melyet a potenciosztáttal állandó értéken tudtunk tartani - az áramintenzitás már a korrózios potenciálon, illetve annak közvetlen közelében is teljesen rendszertelen , az inhibitor adszorpciójától illetve deszorpciójától független ingadozást mutatott. A jelenség oka egyrészt az lehet, hogy a Luggin kapillárisban a n-heptán kivált, másrészt a rendszer kolloidális sajátságaival függhet össze. A kisérleti körülmények

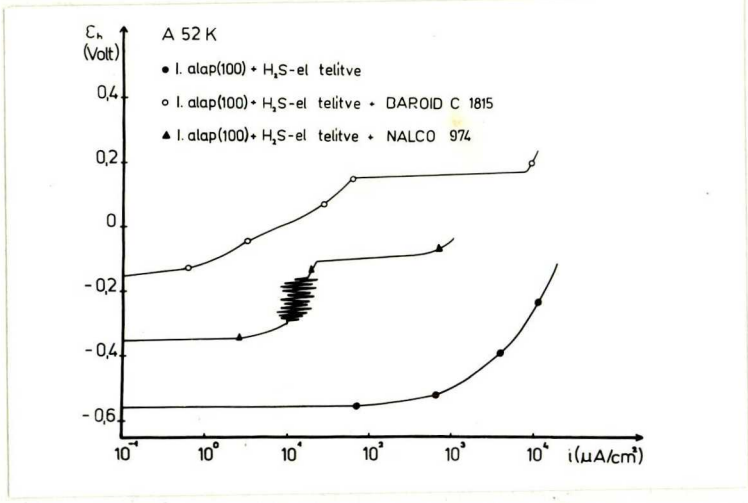
változtatásával / Luggin kapilláris alakitása, keverés intenzitásának változtatása, szerves fázis arányának csökkentése, stb. / megkiséreltem a zavaró ingadozási jelenség kiküszöbölését, eredménytelenül. Ezért a vizsgálatokat szénhidrogén távollétében végeztem. Az olajoldékony inhibitorokat 2 ml n-heptánban oldva ugyancsak 100 ppm koncentrációban adtam a vizes oldathoz, mely az intenziv keverés hatására a rendszerben egyenletesen eloszlott. Az ily módon kapott polarizációs görbék a 17. és 18. ábrán láthatók, melyek alapján az inhibitorok hatékonyságával kapcsolatban a következő megállapitások tehetők.

e./ ACOR 22

inhibitor az aktiv oldódási szakaszban a korrózios áram értékét - a korrózios potenciál nagymértékü pozitiv irányu eltolásával egyidejüleg - 1 $\mu A/cm^2$ alá csökkentette. Eme jelentős korróziósebesség csökkentő hatás mellett azonban figyelembe kell venni, hogy a korrózios potenciáltól 80 mV-al anódos irányban már meredek áramnövekedés, illetve ezt követő ingadozás lép fel. Ez mutatja, a már korábban emlitett okok miatt, lokális korrózió veszélyének lehetőségét ezen inhibitor alkalmazása esetén.



17. ábra



18. ábra

f./ HOECHST E 1641

jelű inhibitor a korróziósebesség értékét mintegy ötöd részére csökkentette az inhibitor távollétében mért értékhez viszonyitva. Az 50-70 $\mu A/cm^2$-es áramsürüség értéknél a polarizációs görbe határáram fellépését mutatja. "Passziv" szakasz, továbbá lokális korrózió megindulását jelző áramingadozás, illetve hirtelen áramnövekedés nem tapasztalható, ami arra utal, hogy az inhibitor a fémoldódást egyenletesen gátolta.

g./ BAROID C 1815

inhibitor jelenlétében mindössze 0,5 $\mu A/cm^2$-es korróziós áramot mértünk. / 18. ábra / A fém aktiv oldódására jellemző görbeszakasz 300 mV-os potenciáltartományban meredeken emelkedik pozitiv irányba, és csak +150 mV-nál lép fel ugrásszerü áramnövekedés az inhibitor deszorpciója miatt. Kőolaj-ipari körülmények között kicsi annak a valószinüsége, hogy ezen lokális korrózió megindulására jellemző potenciál a fém és az elektrolitoldat közt kialakuljon. / 54 / Ezért a BAROID C 1815 inhibitor jelenlétében az általános korrózósebesség nagymértékü csökkenése mellett nem várható lokális korrózió fellépése.

h./ NALCO 974

inhibitor hatására az anódos polarizáció megkezdése után a polarizációs görbe mintegy 10 $\mu A/cm^2$-es áramsürüség értéket elérve határáramba hajlik. / 18. ábra / Az áramsürüség 10 - 20 $\mu A/cm^2$ között változik a korróziós potenciált követő 250 mV-os tartományban. A határáram kialakulása, a kismértékü áramingadozás többé-kevésbé összefüggő felületi inhibitorfilm jelenlétének tulajdonitható. Az inhibitorfilm -100 mV-nál lokálisan megbomlik, ami gyors áramnövekedésben nyilvánul meg.

A potenciosztatikus polarizációs módszerrel nyert polarizációs görbék alapján az előzőekben megállapitott jellemző potenciál- és áramértékek figyelembevételével, az alkalmazott kisérleti feltételek mellett, a vizsgált inhibitorokra vonatkozóan az alábbi sorrend állapitható meg:

1. BAROID C 1815
2. SERVO CK 323
3. SERVO CK 340
4. ACOR 22
5. NALCO 974
6. HOECHST E 1387
7. HOECHST E 1641
8. 2A

Hangsulyozandó, hogy e sorrendtől az egyes jellemzőket

- például az általános korrózósebességet csökkentő hatást, lyukkorróziót okozó hajlamot - illetően eltérések adódhatnak. E vonatkozásban az oldat összetételének, pH-jának, a fém minőségének és egyéb tényezőknek lehet meghatározó szerepe.

Az előzőekből kitünik, hogy - különösen a lokális korrózió miatt - a polarizációs görbék alapján meghatározott paraméterek jellemezhetik csak egyértelmüen az inhibitorok viselkedését. Jelenleg - elsősorban az ipari gyakorlatban - használatos módszer, az oldatba ment fém mennyiségének meghatározása, nem tekinthető kielégitőnek.

4. 2. II. jelü alapoldatban végzett vizsgálatok

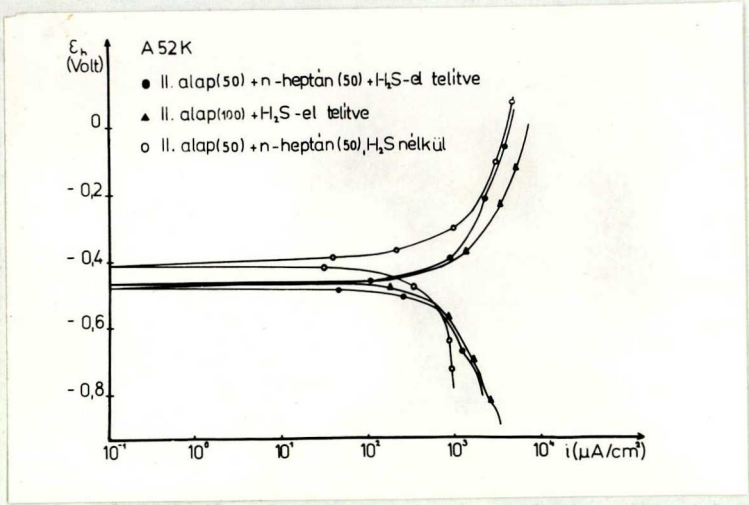
4. 2. 1. A52K minőségü szénacél korróziós viselkedése

Abból kiindulva, hogy az előző vizsgálatokhoz használt modellelektrolit NaCl tartalma - a gyakorlatban lévő rendszerekhez viszonyitva - igen magas, megkiséreltük a lehetőségekhez képest minimális kloridion koncentráció mellett a vizes elektrolitoldat ama minimális térfogatának megállapitását, melynél a módszer még alkalmazható.

A pH = 3,0 - 3,5 -ös viz - n-heptán rendszerben az elektrokémiai polarizációs módszer csak 1 : 1 fázisarány mellett volt alkalmazható. Az oldat kloridion koncentrációját 500 mg/l értékig lehetett csökkenteni ezen fázisarány mellett, alacsonyabb kloridion koncentrációju oldatokban a mérések nem vitelezhetők ki. Ugyanolyan jelenségeket

észleltünk, melyeket a 4. 1. 1. pontban emlitettem.

A 19. ábrán ennek megfelelően a pH = 3,2 -es, 1 : 1 arányu 500 mg/l NaCl tartalmu vizes elektrolitoldat /II. jelü alapoldat/ - n-heptán rendszerben felvett polarizációs görbék láthatók.



19. ábra

Megállapitható, hogy a görbék lefutása mind n-heptán, mind kén-hidrogén jelenlétében, illetve távollétében azonos. A polarizációs görbéken passziválódásra és lokális korrózió megindulására jellemző szakaszok nem jelentkeztek. Kén-hidrogén mentes, n-heptánt tartalmazó közegben az acél korróziós árama körülbelül 60 $\mu A/cm^2$-nek adódott. Kén-hidrogén hatására a korrózió sebessége mintegy kétszere-

sére /112 $\mu A/cm^2$/ nőtt a korrózió potenciál negativ irányu eltolódása mellett. A kén-hidrogénnel telitett oldatban n-heptán jelenlétében ez esetben is alacsonyabb korrózió áramérték adódott a n-heptánt nem tartalmazó elektrolitoldathoz viszonyitva, melyben a mért áramsürüség értéke 175 $\mu A/cm^2$.

4. 2. 2. Amin, illetve merkaptán vegyületek inhibitorhatásának vizsgálata

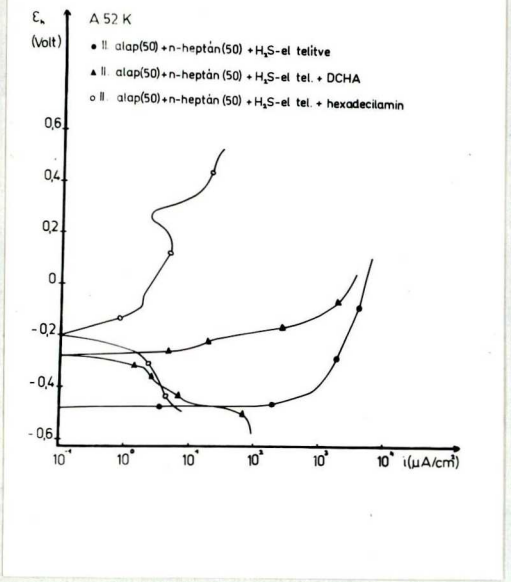
Az olajiparban alkalmazott korrózió inhibitorok hatékony komponense főként hosszu szénláncu aminvegyület.

Mint az irodalmi részben emlitettem, gyakorlati tapasztalatok azt mutatják, hogy egyes rétegvizek természetes inhibitorokat tartalmaznak, melyek főleg alkil-merkaptánok. / 10 /

Korábbi vizsgálati eredmények arra utalnak, hogy erősen savanyu oldatokban az aminok kén-hidrogén és kloridion tartalmu közegekben - a JOFA / 34 / által javasolt szinergetikus effektus folytán - megfelelő hatékonyságot mutatnak. Gyengén savanyu, illetve neutrális oldatokban azonban csak kén-hidrogén jelenlétében, vagy emulgeátorral együttesen alkalmazva bizonyulnak hatékonynak.

Az előzőekből kiindulva vizsgáltam a diciklohexil-amin /DCHA/ és a hexadecil-amin hatását az A52K szerkezeti anyag korrózió viselkedésére, melyekre jellemző polari-

zációs görbék a 20. ábrán láthatók.



20. ábra

A diciklohexil-amin az általános korrózió sebességét az inhibitor nélkül mért 112 $\mu A/cm^2$-ről 4 $\mu A/cm^2$-re csökkentette a korróziós potenciál 200 mV-os pozitiv irányu eltolásával egyidejüleg. Ebben a hatásban szerepet játszhat az is, hogy a diciklohexil-amin a közeg pH-ját megmöveli. A hatás azonban valószinüleg csak másodlagos. Erre utal a korróziós potenciál pozitiv irányu eltolódása, ugyanis a pH növekedés egyedül a korróziós potenciált negativ irányba tolná el. A katódos polarizációs görbe Tafel szakaszának meredeksége áramnagyságrendenként - az inhibitor távollétében mért 110 mV helyett - 150 mV-nak

adódott. Ez a diciklohexil-amin katódos folyamatra gyakorolt hatásából eredhet. A -470 mV körül jelentkező meredekségcsökkenés az inhibitor deszorpciójára utal. A görbe lefutása körülbelül -500 mV-tól katódos irányba diffuziós határáram jellegü.

Az inhibitormentes oldatban felvett polarizációs görbe 4. 1. 3. pontban tárgyaltak szerint meghatározott anódos meredeksége áramnagyságrendenként 90 mV. Diciklohexil-amin jelenlétében az anódos polarizációs görbe kis áramsürüség tartományra korlátozódó Tafel szakasza az előbb emlitett 90 mV-os meredekségü szakaszhoz viszonyitva a kisebb áramsürüségértékek felé párhuzamosan tolódott el. Ezt követően a korrózios potenciáltól 80 mV-al anódos irányban a polarizációs görbén egy, a nagyobb áramsürüségek felé történő behajlás figyelhető meg, ami az inhibitor deszorpciójára és lokális korrózió megjelenésére utal. Ez utóbbit igazolja az elektródfelület vizuális megfigyelése is. Körülbelül -50 mV-tól a folyamat sebességét diffuzió szabja meg.

A hexadecil-amin az aktiv oldódási szakaszban a korrózios áram értékét 1 $\mu A/cm^2$ alá csökkentette, és a korrózios potenciál az inhibitort nem tartalmazó közegben mért -480 mV-ról -200 mV-ra tolódott el.

A katódos polarizációs görbe 80 mV-os meredekségü Tafel szakaszát követően jelentős meredekségnövekedés figyelhető meg, ami diffuziós határáramba torkollik.

A polarizációs görbéből hatékony inhibicióra lehet következtetni. Az aktiv anódos oldódást jellemző nagy meredekségü szakasz után, körülbelül -80 mV-nál, 5 $\mu A/cm^2$-es maximális áramsürüségü, 350 mV-ra kiterjedő potenciáltartomány jelentkezik, ami az inhibitor által erősen akadályozott oldódásnak felel meg. A körülbelül +270 mV-nál megindulő áramsürüségnövekedés ez esetben is az inhibitor deszorpciójára és ezáltal lokális korrózió megindulásának lehetőségére utal.

A diciklohexil-amin és a hexadecil-amin jelenlétében felvett polarizációs görbék azt mutatják, hogy kén-hidrogént tartalmazó oldatokban mindkét amin jelentősen csökkenti a korrózió sebességét. A korrózios potenciálok pozitiv irányu eltolódása, valamint a katódos és anódos polarizációs görbék lefutása alapján megállapitható, hogy mind a két esetben egyidejü anódos és katódos inhibició játszódik le. / 6 / A korrózióssebesség csökkentő hatásban az anódos folyamat gátlása dominál.

Ennek értelmezéséhez figyelembe kell venni, hogy az aminok kén-hidrogén tartalmu közegekben az

$$R_2NH \rightleftharpoons R_2NH_2^+$$

egyensulyi folyamatban óniumkationokat is szolgáltatnak. / 55 /

Ezen aminok egyidejü anódos és katódos inhibiciós hatása egyrészt annak tulajdonitható, hogy a protonálatlan amin molekulák n-heptánban jól oldódnak és az intenziv ke-

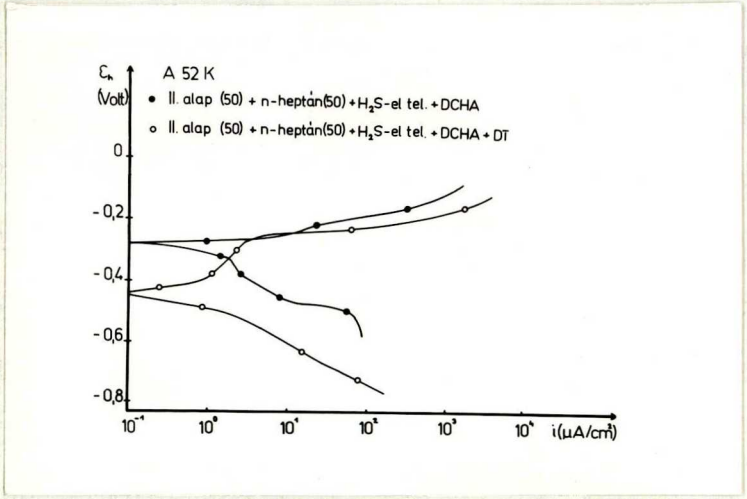
verés elősegiti a n-heptán eloszlását, igy kötetlen elektronpárjaik révén a fém felületén történő kemiszorpciójuk lehetséges, másrészt a vizes fázisban jelenlévő, tulnyomórészt protonált amin molekulák - JOFA / 34 / elméletének megfelelően - elektrosztatikus kölcsönhatás révén is hathatnak.

A JOFA / 34 / által javasolt mechanizmus szerint a HS^- ionok adszorpciója miatt a felületen létrejött vas-kén dipólusok negativ végei az oldat felé orientálódnak. Mivel az igy létrejött dipólusok elektromos kettősrétegének oldat felőli fegyverzete negativ, ez a vas felületi töltésének negativ irányu eltolódását eredményezi. Ezen tényezőknek elő kell segiteni a fenti reakció alapján képződött óniumkationok adszorpcióját. Az anion "hid" jelenléte anódos polarizáció esetén is biztositja az inhibitor kationok megkötődését, mindaddig, amig az elektródpotenciál egy meghatározott pozitiv értékénél a fémionoknak a rácsból történő kilépése és az elektrosztatikus hatás együttes eredményeként a felületi komplexumok deszorpciója, illetve oldatba lépése be nem következik.

A diciklohexil-amin és a hexadecil-amin jelenlétében felvett polarizációs görbék összehasonlitása alapján megállapitható, hogy a hexadecil-amin szénhidrogén fázis jelenlétében hatékonyabb inhibitorként viselkedik. Ez egyrészt a két amin térszerkezetében /telitett gyürü, alkil lánc hossza/, másrészt oldékonyságukban mutatkozó különbözőségekből származhat. A hexadecil-amin hosszu alkil

láncai révén egy szekunder szénhidrogén-film is megkötődhet, mely jelentős mértékben növelheti az inhibitorhatékonyságot. / 9 /

A 21. ábra jelzi a 100 ppm-nyi mennyiségü, 10 : 1 mólarányban alkalmazott DCHA : dodekántiol / DT / hatását.



21. ábra

A dodekántiol nélkül felvett polarizációs görbével összehasonlitva megállapitható, hogy a dodekántiol az általános korrózósebességet lényegében nem befolyásolta, a korrózió potenciál 150 mV-al negativabbra tolódott.

A katódos polarizációs görbén mintegy egy áramnagyságrendre kiterjedő Tafel szakasz jelentkezett, az elektród polarizálhatósága körülbelül megegyezik a dodekántiol távollétében észlelt értékkel.

Az anódos görbén a korrózió potenciáltól 80 - 100 mV-

al egy 240 mV-os meredekségü 100 - 150 mV-ra kiterjedő szakasz mutatkozik. Ilyen nagymeredekségü szakasz nem jelentkezik a csak diciklohexil-amin jelenlétében felvett polarizációs görbén. Ez feltétlenül arra utal, hogy egy olyan összefüggő felületi film képződik a dodekántiolnak a diciklohexil-amin és a kén-hidrogén szinergetikus hatása mellett végbemenő kemiszorpciója eredményeként, mely csaknem teljesen meggátolja a fémionok rácsból való kilépésének további növekedését. A 240 mV-os meredekségü szakaszt követő jelentős áramsürüségnövekedés megindulásától kezdődően a dodekántiol jelenlétében, illetve távollétében kimért polarizációs görbék közel azonos lefutásuak. Ezen kisérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a dodekántiol adszorpciója csak bizonyos potenciáltartományban befolyásolja az anódos folyamatokat.

5. A POTENCIOSZTATIKUS POLARIZÁCIÓS MÓDSZER ALKALMAZHATÓSÁGÁNAK KÉRDÉSE SZÉNHIDROGÉN-VIZES ELEKTROLIT RENDSZERBEN

A bemutatott és értékelt eredmények alapján megállapitható, hogy a potenciosztatikus polarizációs módszer a vizsgált kisérleti feltételek mellett a fémes szerkezeti anyagok korróziós sajátságainak tanulmányozására minden esetben, az inhibitorok relativ hatékonyságának vizsgálatára esetenként alkalmazható.

A szerkezeti anyagok korróziós viselkedésének megállapitásánál a reprodukálhatóság jó. A SERVO CK 323 inhibitor jelenlétében két esetben felvett azonos feltételekre vonatkozó anódos polarizációs görbék /16. ábra/ látszólag arra utalnak, hogy a reprodukálhatóság nem megfelelő, mivel, egyrészt a korróziós potenciál körülbelül 160 mV-os eltérést mutat, másrészt csak egyik esetben tapasztalható áramingadozás a passziv tartományban a letörési potenciált megelőzően. Hangsulyozni kell azonban, hogy a tényleges letörési poetnciál értékek megegyeznek, és hogy a passziv tartományban az áramingadozással jelzett instabil állapot jelentkezése, illetve elmaradása a rendszer jellemző sajátságát tükrözi, ugyanis számos, az inhibitor adszorpció általi hatékonyságát befolyásoló tényező /a fém felületi állapota, a rendszerben jelenlévő szénhidrogén fázis, az oldat intenziv keverése, stb./, mely nem szorosan az in-

hibitor tulajdonságával függ össze, szükségszerüen magában hordja az ilyen instabil állapot kialakulását. Ezen viszonyok a tényleges gyakorlati körülmények között is jelentkeznek. Továbbá a többi inhibitor esetében a mérések megismétlésekor mért, ezen dolgozatban fel nem tüntetett, polarizációs görbékhez viszonyitva a SERVO CK 323 inhibitor jelenlétében kapott görbék mutatják a legkisebb reprodukálhatóságot.

A kisérleti eredmények alapján viszont arra a következtetésre jutottunk, hogy mind az inhibitorok relativ hatékonyságának, mind a szerkezeti anyagok korrózios sajátságainak megállapitására ezen módszerrel szerves fázis távollétében célszerü elvégezni a vizsgálatokat. Ezt egyrészt az teszi indokolttá, hogy például a szerkezeti anyagok vizsgálatánál kén-hidrogénnel telitett közegekben, szerves fázis jelenlétében, illetve távollétében kapott polarizációs görbék hasonló lefutásuak, és a polarizációs viszonyokra jellemző értékek számottevő mértékben nem különböznek. Ugyanezt a megállapitást tehetjük az Intézetben előállitott JN3/A inhibitor jelenlétében végzett mérések alapján is. Csak vizes elektrolitban történő vizsgálatoknál nagyobb lehetőség van arra, hogy az elektrolitoldat kloridion koncentrációját a gyakorlatban előforduló alacsonyabb értékre állitsuk be, és reprodukálhatóbb eredményeket kapjunk. Igy ugyanis, a kisérleti eredményekből következően, valamennyi inhibitor jelenlétében elvégezhető a polarizációs mérés.

A szerves fázis hatásának figyelembevétele miatt célszerűnek látszik az adott összetételü elektrolitoldatot az olajoldékony inhibitort tartalmazó, az inhibitor alkalmazási körülményeinek megfelelő szerves fázissal - a kivánt arányban - összerázni, és a potenciosztatikus méréseket csupán az elválasztott vizes fázisban végezni.

Ez a vizsgálati módszer a RISCH / 41 / által alkalmazott kisérleti metodikát közeliti meg legjobban.

6. ÖSSZEFOGLALÁS

Munkámban vizsgáltam a potenciosztatikus polarizációs módszer alkalmazhatóságát az A52K, A35, KL2C és a KL7C minőségi jelzésü szerkezeti anyagok korróziós sajátságainak, valamint az olajiparban használt nyolcféle korróziós inhibitor relativ hatékonyságának megállapitására 60°C-on, kevert, szénhidrogén-vizes elektrolitoldat rendszerben.

A kisérleti eredmények alapján az a következtetés vonható le, hogy ezen módszer 1 : 1 arányu n-heptán - /egyrészt 2 g/l NaCl, 50 mg/l Na_2SO_4, 55 mg/l $NaHCO_3$, másrészt 500 mg/l NaCl tartalmu/ vizes elektrolitoldatokban alkalmazható. Szerves fázist ennél nagyobb arányban tartalmazó rendszerekben a mérések reprodukálhatatlanok.

A négyféle szerkezeti anyag korróziós sajátságait mind n-heptánt, mind kén-hidrogént tartalmazó, illetve nem tartalmazó rendszerekben vizsgáltam. Az egyes szénacélok korróziós viselkedése kén-hidrogén távollétében gyakorlatilag teljesen megegyezik, és kén-hidrogénnel telitett közegekben sincs a fémek korrózióssebesség értékei között nagyságrendi különbség. A négyféle szerkezeti anyag közül kén-hidrogén jelenlétében az A52K minőségü szénacél a legkevésbé korrózióálló.

Inhibitorok összehasonlitó vizsgálata kén-hidrogénnel telitett oldatokban, n-heptán jelenlétében csak esetenként lehetséges. Mivel n-heptánt tartalmazó, illetve nem tar-

talmazó rendszerekben inhibitor jelenlétében felvett polarizációs diagramok hasonló lefutásuak, igy relativ hatékonyság szerint sorrendbe állithatók.

Adott szénatomszámu aminok, a diciklohexil-amin és a hexadecil-amin jelenlétében felvett polarizációs görbék alapján egyrészt azon következtetés vonható le, hogy mindkét esetben egyidejü anódos és katódos inhibició játszódik le, másrészt hogy a vizsgált feltételek mellett a hexadecil-amin hatékonyabb inhibitorként viselkedik.

A dodekántiolnak a diciklohexil-amin hatékonyságát befolyásoló szerepét tanulmányozva megállapitható, hogy a dodekántiol az általános korróziósebességet lényegében nem változtatta meg, és hogy adszorpciója csak bizonyos potenciáltartományban befolyásolja az elektród felületén lejátszódó anódos folyamatokat.

Az adott szénatomszámu aminokkal és a dodekántiollal nyert kisérleti tapasztalatok összhangban állnak az Intézet elektrokémiai csoportjának korábbi kutatási eredményeivel.

7. IRODALOM

1. C. Wagner, W. Traud : Z. für Elektrochem., 44, 391 /1938/
2. M. Stern, A.L. Geary : J. Electrochem. Soc., 104, 56 /1957/
3. H. Kaesche : "Die Korrosion der Metalle" Springer Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966
4. K. J. Vetter : "Elektrochemische Kinetik" Springer Verlag, Berlin 1961
5. Erdey - Gruz T. : "Elektródfolyamatok kinetikája" Akadémiai Kiadó, Budapest 1969.
6. H. Fischer : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 2-64, 1960.
7. S. A. Balezin, S. D. Beszkov, V. S. Poloszin : Ingibitorü korrozii metallov, Moszkva 1960.
8. J. I. Bregman : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 549-572, 1960.
9. J. I. Bregman : "Corrosion Inhibitors", The Macmillan Co., New York, pp 175 - 222, 1963.
10. F. J. Kalisch, J. A. Rowe, W. F. Rogers :Corrosion, 9, 25 / 1953/
11. H. Kaesche, N. Hackerman : J. Electrochem. Soc., 105, 191 /1958/

12. H. Fischer : Werkstoffe und Korrosion, 9, 765 /1958/

13. Z. A. Jofa, G. N. Tomashova : Corrosion, 19, 12 /1963/

14. Z. A. Jofa : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 151 - 162, 1965.

15. D. M. Brasher : 1st Internationale Congress on Metallic Corrosion, 1961. Butterworths, London, 1961.

16. D. M. Brasher : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 313 - 328,1960.

17. N. Hackerman, A. C. Makrides : Ind. Eng. Chem., 46, 523 /1954/

18. H. Fischer : Werkstoffe und Korrosion, 6, 445 /1972/

19. N. Hackerman, R. M. Hurd : 1st International Congress on Metallic Corrosion, 1961. Butterworths, London, 1961.

20. C. A. Mann : Ibid., 69, 115 /1936/

21. E. L. Chappell, B. E. Roetheli, B. H. Mc Carthy: Ind. Eng. Chem., 20, 528 /1928/

22. H. Kaesche : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 137 - 163, 1960.

23. L. Felloni, A. Cozzi : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 279 - 297, 1965.

24. V. Carassiti, G. Trabanelli, F. Zucchi : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 331 - 358, 1965.

25. L. Cavallaro, L. Felloni, G. Trabanelli : Electrochim Acta, 9, 485 /1964/

26. G. Trabanelli, F. Zucchi, G. Gullini, V. Carassiti : Werkstoffe und Korrosion, 20, 1012 /1969/

27. Z. Osztrovszky : Acta Chim. Hung., 20, 215 /1959/

28. A. N. Frumkin : Vestnik Mosk. Univ. N9, 37 /1952/

29. L. I. Antropov : Zsurn. Fiz. Chim., 25,1494 /1951/

30. E. O. Ajasjan : DAN, Sz.Sz.Sz.R., 100, 437 /1955/

31. A. N. Frumkin : Svenks. Kemish. Tidskrift, 77,6, 300 /1965/

32. Z. A. Jofa, E. I. Ljahoveckaja, I. K. Sariov : DAN, Sz. Sz. Sz. R., 84, 543 /1952/

33. T. Murakawa, N. Hackerman : Corr. Sci., 4, 387 /1964/

34. Z. A. Jofa, V. V. Batrakov, Cho Ngok Ba :Electrochim Acta, 9, 1645 /1964/

35. T. Murakawa, S. Nagaure, N. Hackerman : Corr. Sci., 7, 79 /1967/

36. T. Murakawa, T. Kato, S. Nagaure, N. Hackerman : Corr. Sci., 8, 483 /1968/

37. N. Hackerman, E. S. Snavely, J. S. Payne : J. Electrochem. Soc., 113, 667 /1966/

38. V. A. Krisztyakovszkij : Tr. Ionszkoj szesszii Akad. Nauk, Sz.Sz.Sz.R. Izd. Akad. Nauk, Sz.Sz.Sz.R. 1932.

39. A. A. Gonik : Szerovodorodnaja korrozija i merü le preduprezsdenija "NEDRA" Moszkva 1966

40. Gmelins Handbuch, 9, Schwefel Bl p 124.

41. K. Risch : Werkstoffe und Korrosion, 18, 1032 /1967/

42. H. Kaesche, E. Längle, J. Rückert : Werkstoffe und Korrosion, 22, 673 /1971/

43. A. A. Gonik : Materialü naucsno-technicseszkogo szovecsanija po zascsite ot korr., Baku, pp 69 - 80, 1967.

44. R. Annand : Corrosion, 22, 215 /1966/

45. R. H. Hausler, L. A. Goeller, R. H. Rosenwald : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 331 - 351, 1970.

46. D. M. Abramov : Materialü naucsno-technicseszkogo szovecsanija po zascsitø ot korr., Baku, pp 113 - 123, 1967.

47. F. K. Neumann, W. Carius : Archiv. für das Eisenhüttenwesen, 30, 283 /1959/

48. S. P. Ewing : Corrosion, 15, 189 /1959/

49. Ferwagner Péter : Diplomadolgozat, 1970.

50. P. W. Bolmer : Corrosion, 21, 69 /1965/

51. H. Kaesche : Werkstoffe und Korrosion, 3, 185 /1970/

52. Horváth J. , Rauscher Á., Hackl L., Márta F. : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 851 - 874, 1970.

53. N. D. Greene : Corrosion, 18, 136 /1962/

54. K. Reiser : Comptes Rendus de Symp. Eu. sur les Inh. de Corr., Ferrara, pp 459 - 475, 1966.

55. Rauscher Á.: Doktori értekezés, 1965.

Köszönetet mondok Dr Márta Ferenc akadémikusnak, tanszékvezető egyetemi tanárnak, hogy munkámat a Tanszéken lehetővé tette, dr Rauscher Ádám és dr Hackl Lajos adjunktusoknak a kisérletek kivitelezésében és a kiértékelésben nyujtott szakmai irányitásukért, a korrózios csoport tagjainak segitségükért.

Köszönöm a Kőolaj- és Földgázbányászati Ipari Kutató Laboratórium Vezetőségének értekezésem elkészitéséhez adott támogatását.

1974. április 30.

16-1475/65-29/1974.

Török Józsefné sz.
Iványi Judit

Melléklet: 1 db.

S z e g e d
Gál u. 9.

Doktori cim megszerzése tárgyában benyujtott kérelmével kapcsolatban értesitem, hogy az illetékes szakbizottság véleménye alapján a kért tárgycsopertositást engedélyezem. A Fizikai kémia birálója és vizsgáztatója Dr. Márta Ferenc egyetemi tanár és a Kolloidkémiáé pedig Dr. Szántó Ferenc egyetemi docens.

A mellékelt csekken sziveskedjék 500.-Ft doktori eljárási dijat befizetni és a csekkelismervényt a doktori értekezéssel /3 példány/ együtt a Dékáni Hivatalba eljuttatni.

/Dr. Maróti Imre/
dékánhelyettes

1974. április 7.

16-1475/65-29/1974.

Melléklet: 6 db.

Dr. Csányi László Elvtársnak
egyetemi tanár
a Kémiai Szakbizottság elnöke

S z e g e d

Professzor Elvtárs!

Iványi Judit /Török Józsefné/ mellékelt kérelme alapján doktori szigorlatának engedélyezését kéri.

Kérem Professzor Elvtársat, hogy a csatolt tematika alapján a Kémiai Szakbizottság véleményéről a tárgycsoportosítással kapcsolatban, valamint a bírálók és vizsgáztatók személyére vonatkozóan tájékoztatni szíveskedjék.

Maróti Imre

/Dr. Maróti Imre/
dékánhelyettes

FELADÓVEVÉNY

-500- Ft / f, azaz

/ ÖTSZÁZ /

/ Ft / fillérről

A befizető neve és címe:

Tucángi Judit (Tanár József)
6721 Szeged, Gál u. 9.

280-90161-7637

számla javára

József Attila Tudományegyetem,
letéti számla, Szeged

A felvevőhivatal keletbélyegzője:

Bevételi szám

Felvevő aláírása

Tud. ...../19 ..... sz.

A feladó (meghatalmazottja) felszólalt:

....., 19..... hó .....-ig.

A postás dolgozó aláírása