

УДК 541.138

В.Б. Образцов, Р.Г. Старов, А.И. Зайцев

МОНИТОРИНГ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ В СИСТЕМАХ ОБОРОТНОГО ВОДОСНАБЖЕНИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В статье предлагается инновационная методика коррозионного мониторинга агрессивности среды и контроля текущей концентрации ингибитора на базе кулоно-статического метода для систем оборотного водоснабжения. Показана возможность расчета концентрации ингибитора в растворе на основании параметров изотермы адсорбции ингибитора и модели «блокировки» по измеренным значениям емкости двойного электрического слоя и поляризационного сопротивления. Используя предлагаемую методику, проведен долгосрочный мониторинг коррозии стали в нейтральной среде.

Введение

При эксплуатации систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающих заводов протекает ряд нежелательных процессов, связанных с коррозией трубопроводов и оборудования, отложением солей жесткости и биобросанием. Эти процессы особенно интенсивно проявляются в местах теплообмена. Одним из самых эффективных методов борьбы с этими явлениями является введение в агрессивную среду ингибиторов коррозии и солеотложения, а также бактерицидных препаратов. Указанные методы отличаются высокой эффективностью, экономичностью и простотой внедрения в производственный процесс. Среди недостатков ингибиторного метода защиты следует отметить снижение концентрации основного действующего вещества в агрессивной среде с течением времени вследствие адсорбции его на поверх-

ности оборудования, коагуляции с примесями, содержащимися в среде, и разбавления свежей водой, поступающей в оборотные циклы.

В связи с этим возникает необходимость поддержания рабочей концентрации ингибитора в системе за счет контроля коррозионной агрессивности среды. Для решения данного вопроса целесообразно использовать неразрушающие методы контроля, а именно кулоно-статический метод [1–3]. Последний обладает рядом существенных преимуществ: простотой аппаратного оформления, возможностью работы в низкопроводящих средах, малым электрическим воздействием на электрод, высокой информативностью и быстродействием. Кулоно-статический метод успешно применялся при исследовании адсорбции поверхностно-активных органических веществ на металлах и кинетики переноса заряда [4–6]. В настоящее время существует

несколько методик коррозионного мониторинга на основе кулоностатического метода в низковольтных средах в условиях применения ингибиторов [2,3,7,8]. Их недостатком является громоздкость и высокая стоимость аппаратного оформления, низкая мобильность, сложность внедрения в условиях реального технологического процесса, отсутствие совместимости с современной компьютерной техникой и аппаратурой, отсутствие возможности обработки полученных данных, их анализа и выдачи управляющего воздействия с помощью современных автоматизированных систем управления технологическим процессом. Целью настоящего сообщения является представление новой методики оценки эффективности ингибиторной защиты стали в нейтральной среде. Эта методика, основанная на кулоностатическом методе, перспективна и может быть востребована не только в рамках антикоррозионной защиты систем оборотного водоснабжения нефтеперерабатывающего завода, но и для любой другой отрасли, имеющей проблему коррозионного износа оборудования.

Методика эксперимента

Кулоностатический метод основан на том, что на электрохимическую систему подается короткий импульс тока микросекундного диапазона, который поляризует систему до начального потенциала (E_0). Затем регистрируется релаксация системы до стационарного состояния, протекающая в условиях разомкнутой цепи. Основным требованием при проведении кулоностатического эксперимента является то, что длительность зарядного импульса должна быть значительно меньше постоянной времени релаксации (τ_p), равной

$$\tau_p = R_p C_d,$$

где C_d – емкость двойного электрического слоя (ДЭС), R_p – поляризационное сопротивление. В этом случае можно считать, что весь инжектированный на электрод заряд идет на заряд емкости двойного электрического слоя:

$$C_d = \frac{E_0}{Q}, \quad (1)$$

где E_0 – начальная поляризация электрода; Q – количество электричества, подаваемого в импульсе.

Релаксация потенциала электрода к своему стационарному значению за счет электродных реакций, протекающих в условиях замедленного разряда, и $E_0 < 5$ мВ описывается уравнением:

$$E = E_0 \exp\left(\frac{-t}{C_d R_p}\right), \quad (2)$$

где R_p – поляризационное сопротивление; t – время релаксации.

При обработке релаксационных кривых в координатах $\ln E$, t можно определить величины C_d и R_p , необходимые для расчета адсорбционных и кинетических параметров. Следует отметить, что данная теория кулоностатического метода применима лишь в случае электрода с энергетически и геометрически однородной поверхностью. В обратном случае в теории метода требуется учет элемента постоянной фазы [9].

В качестве ингибитора коррозии стали в нейтральной среде использован ингибитор ОК-2. Модельной агрессивной средой служила проточная вода, состав которой регламентируется по ГСанПиН №383 (таблица) [10].

Характеристика воды питьевой (органолептические показатели) по ГСанПиН № 383

Показатель	Норма
Водородный показатель, рН, в диапазоне	6,5–8,5
Железо, мг/дм ³ , не более	0,3
Жесткость общая, мг-экв/дм ³ , не более	7,0
Сульфаты, мг/ дм ³ , не более	250
Минерализация общая (сухой остаток), мг/дм ³ , не более	1000
Хлорфенолы, мг/ дм ³ , не более	0,0003
Хлориды, мг/дм ³ , не более	250
Медь, мг/дм ³ , не более	1,0
Марганец, мг/дм ³ , не более	0,1

Мониторинг ингибиторной защиты проводился в течение 30 суток. Начальная концентрация ОК-2 в модельной среде составляла $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. Через определенные промежутки времени проводились кулоностатические измерения в трех параллельных опытах. В качестве рабочего электрода использовалась запрессованная во фторопласт проволока из стали Ст 3 с площадью рабочей поверхности $3,14 \cdot 10^{-2}$ см², а в качестве вспомогательного электрода использовалась пластина из нержавеющей стали. Перед каждым измерением поверхность рабочего электрода обновлялась шлифованием и обезжириванием. Температура растворов на протяжении эксперимента поддерживалась термостатированием и составляла 293 К.

Определение концентрации ОК-2 в растворах фотокалориметрическим методом проводилась на КФК-2. В качестве вещества-индикатора использовался эозин, который под влиянием гуанидиновых групп ОК-2 меняет окраску раствора от оранжевого до интенсивно розового цвета. Реакция протекает в среде глицинового буфера при рН=3,5.

Для построения калибровочного графика готовилась серия растворов с заданной концен-

трацией ОК-2. В пробу, содержащую ОК-2, объемом 10 мл, добавлялся 1 мл 0,05% водного раствора эозина и 10 мл глицинового буфера. Кислотность приготовленных растворов контролировалась при помощи рН-метра. Растворы перемешивались и оставлялись на 5–10 мин. Измерение оптической плотности выполнялось в течение 20 минут после внесения в пробу индикатора. Определение проводилось со светофильтром, длина волны которого составляла 535 нм. Полученный калибровочный график зависимости оптической плотности D от концентрации ОК-2 представлен на рис. 1.

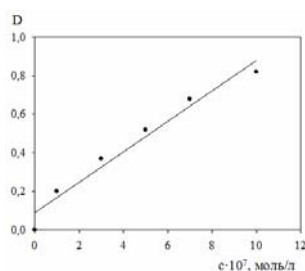


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от концентрации ОК-2

Для определения концентрации ОК-2 при мониторинге из исследуемых растворов отбиралась проба объемом 10 мл и по описанной выше процедуре определялась оптическая плотность раствора с последующим нахождением по калибровочному графику концентрации ОК-2. Следует отметить, что определение оптической плотности исследуемых растворов в зоне высоких концентраций проводилось после их предварительного разбавления.

Результаты и их обсуждение

Для практической реализации кулоностатических измерений разработана автоматизированная система, схема которой приведена на рис. 2. Она включает персональный компьютер, связанный универсальной последовательной шиной (USB) с серийно выпускаемым комбинированным прибором АСК-4106 и электрохимической ячейкой. Прибор АСК-4106 включает в себя два функциональных модуля: двухканальный цифровой запоминающий осциллограф и модуль генератора сигналов произвольной формы. Импульс от модуля генератора подается на измерительную ячейку через последовательно соединенные гальваностатическое (балластное R_g) сопротивление и диодную развязку (D), предотвращающую разряд емкости двойного слоя через цепь модуля генератора импульсов. Одновременно с подачей импульса на ячейку автоматически запускается развертка модуля осциллографа. Отклик измерительной системы в цифровом виде регистрируется прибором АСК-4106 и по каналу USB передается на компьютер.

Специально разработанный пакет программ

для обработки кулоностатических данных позволяет осуществлять отображение релаксационных кривых и провести расчет по кривой спада потенциала значений емкости двойного электрического слоя и поляризационного сопротивления.

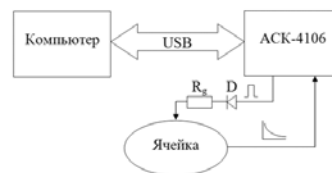


Рис. 2. Схема кулоностатической установки

Разработанная программа дает возможность определять концентрацию ингибитора в исследуемой системе по найденным значениям емкости двойного электрического слоя и поляризационного сопротивления. Для этого необходимо предварительно определить параметры изотермы адсорбции и кинетической модели ингибирования, которые адекватно описывают процессы в исследуемой системе. Источником необходимых характеристик являются зависимости значений C_d и R_p от концентрации ингибитора в растворе.

В связи с этим предварительно получены зависимости емкости двойного электрического слоя стального электрода и поляризационного сопротивления от концентрации ингибитора в модельной системе оборотного водоснабжения (рис. 3). Оказалось, что по мере роста концентрации ОК-2 значения емкости двойного слоя стального электрода снижались, а поляризационного сопротивления увеличивались.

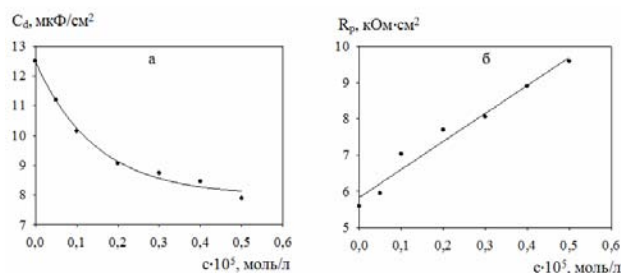


Рис. 3. Зависимость емкости ДЭС (а) и поляризационного сопротивления (б) от концентрации ОК-2 ($E = -0,49$ В и $T = 293$ К)

Степень заполнения электрода ингибитором (и) определялась по модели двух параллельных конденсаторов в соответствии с уравнением:

$$\theta = \frac{C_d^0 - C_d}{C_d^0 - C_d'} \quad (3)$$

где C_d^0 — емкость ДЭС при отсутствии адсорбата; C_d' — емкость ДЭС при степени заполнения

равной единице (предельная адсорбционная емкость).

Необходимое для расчета q значение емкости C_d' определялось экстраполяцией зависимости C_d , 1/с на ось ординат. В данном случае значения параметров C_d^0 и C_d' соответственно составляли 12,5 и 7,0 мкФ/см². По уравнению (3) рассчитаны значения степеней заполнения поверхности электрода ингибитором при различных концентрациях. Оказалось, что адсорбция ОК-2 на стальном электроде описывалась изотермой адсорбции Ленгмюра (4), так как экспериментальные данные оказались линейными в координатах $\theta/(1-\theta)$ от c (рис. 4).

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Vc, \quad (4)$$

где V – константа адсорбционного равновесия.

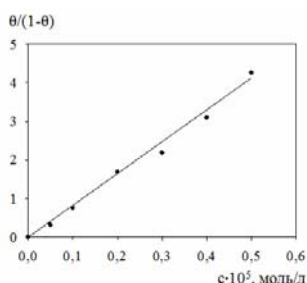


Рис. 4. Изотерма адсорбции ОК-2 на стальном электроде (T=293 К)

Очевидно, что из тангенса угла наклона зависимости $\theta/(1-\theta)$ от c можно найти численное значение константы адсорбционного равновесия, которое составляло 873,5 м³/моль.

Таким образом, изотерма адсорбции Ленгмюра может быть использована для расчета текущей концентрации ингибитора, если предварительно найдено значение константы адсорбционного равновесия.

Кинетические параметры процесса коррозии стали, определялись по значениям поляризационного сопротивления R_p . Ток коррозии I рассчитывался по уравнению Штерна:

$$I = \frac{b_a}{R_p}, \quad (5)$$

где b_a – постоянная Тафеля анодного процесса.

Значение b_a определялось кулоностатическим методом больших амплитуд [3] и для исследуемой системы составляла 59,2 мВ.

Используя значения поляризационного сопротивления, по уравнению (5) рассчитаны токи коррозии i , на их основании, получены величины относительных скоростей ионизации железа. На рис. 5 приведены зависимости относительной скорости ионизации железа от сте-

пени заполнения поверхности электрода молекулами ОК-2, которая находится вдоль прямой линии, соответствующей известной модели «блочкировки»:

$$I = I_0(1-\theta), \quad (6)$$

где I_0 – скорость коррозии стали в неингибированной среде.

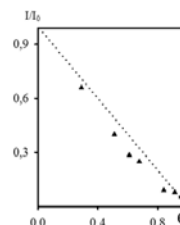


Рис. 5. Зависимость относительной скорости ионизации железа от степени заполнения поверхности электрода ОК-2 (T=293 К)

Очевидно, снижение скорости коррозии стали в присутствии ОК-2 связано с уменьшением доли свободной от адсорбата поверхности (стерический фактор торможения) и слабо зависело от активационной составляющей ингибирующего действия. Такая линейная зависимость скорости коррозии стали от степени заполнения (уравнение (6)) также может быть использована в качестве модельной для определения текущей концентрации ингибитора в растворе. С ее помощью определялось значение степени заполнения электрода органическим адсорбатом по измеренным текущим значениям поляризационного сопротивления, и далее по уравнению (4) находилась концентрация ингибитора в системе.

С целью проверки работоспособности предлагаемой методики проведен долгосрочный мониторинг процесса коррозии стали в ингибированной среде в условиях лаборатории. Мониторинг проводился в течение 30 суток в водопроводной воде при стационарном потенциале стального электрода. Начальная концентрация ингибитора в растворе составляла $3 \cdot 10^{-6}$ моль/л. В ходе мониторинга были получены зависимости емкости ДЭС и поляризационного сопротивления от времени (рис. 6).

Как и предполагалось, емкость ДЭС во времени росла, а поляризационное сопротивление понижалось, что свидетельствовало об уменьшении концентрации ингибитора в растворе. Этот факт может быть обусловлен выведением из объема раствора ингибитора посредством его коагуляции со взвешенными частицами гидроксида железа и прочими примесями. Далее текущее значение C_d и R_p электрода пересчитывалось в q при известных параметрах C_d^0 и C_d' . Полученные разными способами значения

степеней заполнения усреднялись и по уравнению (4) рассчитывалась текущая концентрация ингибитора (рис. 7,а).

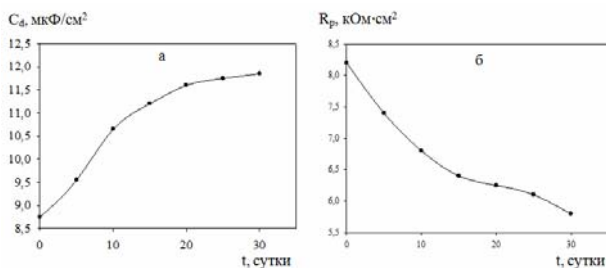


Рис. 6. Зависимость емкости ДЭС(а) и поляризационного сопротивления (б) от времени при долгосрочном коррозионном мониторинге (Т=293 К)

Для проверки достоверности значений концентраций, полученных по данной методике, параллельно с кулоностатическим использовался спектрофотометрический метод. С его помощью за аналогичные промежутки времени определялась оптическая плотность исследуемого раствора и по калибровочному графику (рис. 1) находилась текущая концентрация ингибитора в растворе (рис. 7,а). Полученные значения концентраций, определенные двумя методами, имеют незначительное расхождение, что подтверждается расчетными значениями относительной ошибки, которая для большинства измерений не превышает 10% (рис. 7,б), а, следовательно, можно считать, что результаты кулоностатических измерений являются достоверными.

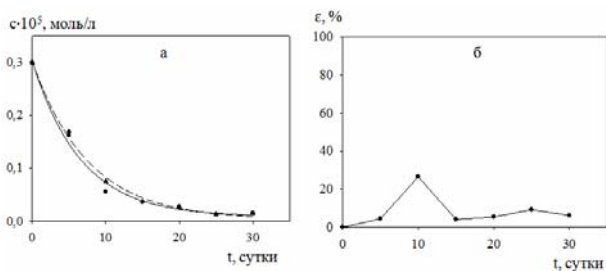


Рис. 7. Зависимость концентрации ОК-2 при долгосрочном коррозионном мониторинге, определенной кулоностатическим (сплошная линия) и спектрофотометрическим (пунктирная линия) методами (а) и относительной ошибки определения (б) от времени (Т=293 К)

Заключение

Предложена методика контроля концентрации ингибитора солеотложения и коррозии в оборотных циклах водоснабжения кулоностатическим методом. В основе методики лежало измерение текущих значений емкости двойного слоя и поляризационного сопротивления, по которым можно легко рассчитать концентрацию композиции при известных моделях ее адсорб-

ции и ингибирующего действия. Предварительно установлена модель адсорбции полиэлектролитных комплексов, которая оказалась изотермой Ленгмюра, а изменение поляризационного сопротивления укладывалось в рамки уравнения «блокировки». Следует отметить, что характеристики, получаемые кулоностатическим методом, имели высокую чувствительность к изменению состава раствора. Это подтверждено в ходе проведения долгосрочного коррозионного мониторинга, проведенного в лабораторных условиях. Применение альтернативного оптического метода для определения концентрации ингибитора подтвердило достоверность данных, полученных с помощью кулоностатической установки.

Работа выполнена в рамках гранта «Наноструктурные полиэлектролитные комплексы – новые эффективные деэмульгаторы, ингибиторы солеотложения, коррозии металлов и стабилизаторы эмульсионного биотоплива», номер государственной регистрации 0113U000016.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Егер Э., Залкинд А. Методы измерения в электрохимии. – М.: Мир. – 1977. – Т.1. – 585 с.
2. Van Leeuwen H.P. Coulostatic pulse techniques // Electroanal. Chem.: Ser. Adv. – 1982. – Vol.12. – P.159-238.
3. Данилов Ф.И., Капитонов А.Г., Образцов В.Б. Теоретические и экспериментальные особенности коррозионных измерений релаксационными методами // Физико-хімічна механіка матеріалів. – 2000. – Т.2. – № 1. – С.611-616.
4. Вплив природи замісників на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / В. Образцов, Н. Аміруллоєва, О. Судак, Ф. Данилов // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2010. – № 8. – С.423-428.
5. Закономерности адсорбции карбоксилсодержащих полигуанидинов на латуни. / В.А. Головенко, В.С. Кутянина, М.Н. Терещук, В.Б. Образцов // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С.93-97.
6. Ингибирование коррозии стали полиэлектролитами в нейтральной среде / В.Б. Образцов, Е.Д. Рублева, Р.Г. Старов, Н.В. Амируллоєва // Вопр. химии и хим. технологии. – 2011. – № 4 (2). – С.97-100.
7. Судзуки М. Контроль коррозии на основе кулоностатического метода // Хайкан то соти. – 1981. – Т.21. – № 8. – С.37-41.
8. Corrosion monitoring of cooling water system by coulostatic method / Н. Hasebe, М. Suzuki, Y. Sato, М. Okumura // IECON 84: Proc. International Conf. – Tokyo, (Japan). – 1984. – P.1061-1065.
9. Danilov F., Obratsov V., Kapitonov A. The inhibiting effect of the organic substances on polycrystalline and amalgam electrodes // J. Electroanal. Chem. – 2003. – Vol.552. – P.69-76.
10. ДСанПіН № 383 «Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання». – Наказ МОЗ України №383 від 23.12.1996 р.

Поступила в редакцию 20.11.2013