

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivana Lj. Jevremović

**PRIMENA ORGANSKIH INHIBITORA ZA
SPREČAVANJE POJAVE KOROZIJE
NISKOUGLJENIČNOG ČELIKA U
PRISUSTVU CO₂**

doktorska disertacija

Beograd, 2015.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivana Lj. Jevremović

**USE OF ORGANIC INHIBITORS FOR
MITIGATION OF MILD STEEL
CORROSION IN THE PRESENCE OF CO₂**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015.

Mentor: _____
Dr Vesna Mišković-Stanković, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Članovi komisije: _____
Dr Srđan Nešić, redovni profesor
Ohajo Univerzitet, Ohajo, SAD

Dr Nedeljko Krstajić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Jelena Bajat, vanredni profesor
Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Datum odbrane doktorske disertacije: _____, Beograd

PRIMENA ORGANSKIH INHIBITORA ZA SPREČAVANJE POJAVE KOROZIJE NISKOUGLJENIČNOG ČELIKA U PRISUSTVU CO₂

IZVOD

Cilj ovog istraživanja je zaštita niskougljeničnog čelika API X65 od korozije u prisustvu CO₂ primenom organskog inhibitora korozije, imidazolinskog derivata smeše viših masnih kiselina i dietilentriamina, TOFA/DETA imidazolina, u tečnoj, kao i u gasovitoj fazi u uslovima kondenzacije uz primenu pene (natrijum C14-16 olefin-sulfonat) kao nosača inhibitora. Konvencionalne metode zaštite, poput ubrizgavanja inhibitora korozije nisu efikasne jer uslovi toka fluida onemogućavaju inhibitor da formira zaštitni sloj u delovima cevi gde dolazi do kondenzacije.

Primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI), metode polarizacione krive, gravimetrijske metode i metode određivanja gubitka mase na osnovu električne otpornosti za ispitivanje procesa korozije pokazano je da gustina struje korozije i brzina korozije niskougljeničnog čelika u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO₂, značajno opadaju sa povećanjem koncentracije TOFA/DETA imidazolina. U prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u rastvoru izmerena je vrednost efikasnosti inhibicije preko 90 %.

Na osnovu rezultata metode potencijal-vreme i metode linearne polarizacione otpornosti pokazano je da TOFA/DETA imidazolin u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ deluje kao mešoviti inhibitor korozije, sa izraženijim anodnim dejstvom, pri čemu je vrednost polarizacione otpornosti do 40 puta veća u odnosu na sistem bez inhibitora.

Primenom metode ciklične voltametrije (CV), pokazano je da se u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ smanjuje vrednost gustine struje na celom toku voltamograma usled fizisorpcije molekula inhibitora na površini elektrode. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da je TOFA/DETA imidazolin stabilan u opsegu korozionog potencijala niskougljeničnog čelika.

Na osnovu termodinamičke analize procesa adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na kristalima kvarca sa prevlakom od Au, kao i na niskougljeničnom čeliku, pokazano je da je proces adsorpcije spontan, endoterman, praćen porastom entropije najverovatnije usled reakcije desorpcije molekula vode sa površine metala. Pokazano je da ispitivani proces

predstavlja fizičku adsorpciju i da se može opisati Lengmirovom i Tjomkinovom adsorpcionom izotermom.

Morfološke analize površine čelika, primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) i mikroskopije atomskih sila (eng. AFM), u 3 mas. % NaCl su pokazale da je u prisustvu TOFA/DETA imidazolina smanjena brzina rastvaranja čelika, a izmerena vrednost amplitudne hrapavosti do 7 puta manja u odnosu na dobijene vrednosti za čelik bez inhibitora.

Nova metoda zaštite od korozije u uslovima kondenzacije je ispitivana u staklenoj ćeliji primenom kvarcne mikro vage i metode merenja gubitka mase u gasovitoj fazi na osnovu električne otpornosti. Primenom kvarcne mikro vage procenjena je masa ($1,20 \mu\text{g cm}^{-2}$) adsorbovanog sloja pene koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Pena sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina smanjuje brzinu korozije čelika u gasovitoj fazi više od 10 puta za različita kontaktna vremena (od 15 s do 60 s) i nakon 15 h izlaganja sredini. Može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin u peni značajno smanjuje brzinu korozije merenu u gasovitoj fazi ćelije.

Verifikacija nove metode zaštite od korozije u uslovima kondenzacije je vršena u sistemu sa višefaznim tokom fluida, posebno konstruisanom za ispitivanje uticaja operativnih parametara na koroziju čelika u uslovima kondenzacije (temperatura gasa, brzina toka, parcijalni pritisak CO₂, brzina kondenzacije). Pokazano je da sukcesivna ubrizgavanja pene sa po 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina obezbeđuju efikasnost inhibicije od oko 90 %. Vreme trajanja izvedene zaštite od korozije do 50 h je rezultat uspostavljanja organizovanog i razvijenog filma inhibitora na metalnoj površini.

Na osnovu dobijenih rezultata merenja vršenih u tečnoj fazi potvrđeno je da je inhibitor TOFA/DETA imidazolin dobar i efikasan inhibitor za koroziju niskougljeničnog čelika u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂, što se može objasniti adsorpcijom TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika. Na osnovu rezultata merenja u gasovitoj fazi može se zaključiti da nova metoda za sprečavanje pojave korozije u uslovima kondenzacije, koja se zasniva na ubrizgavanju inhibitora korozije u penu kao nosač, može efikasno da kontroliše brzinu korozije u gasovitoj fazi u prisustvu CO₂ gasa.

Naredni korak u istraživanju bi podrazumevao testiranje i eventualnu implementaciju nove metode zaštite niskougljeničnog čelika u realnim industrijskim sistemima.

Ključne reči: CO₂ korozija; inhibitori korozije; korozija u uslovima kondenzacije; koroziona merenja; sistem za merenje brzine korozije u uslovima kondenzacije; pena; kvarcna mikro vaga.

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

UDK broj: 620.193.47-034.1

USE OF ORGANIC INHIBITORS FOR MITIGATION OF MILD STEEL CORROSION IN THE PRESENCE OF CO₂

ABSTRACT

The aim of the present study was to investigate the inhibition effect of talloil diethylenetriamine imidazoline (TOFA/DETA imidazoline) on corrosion of API X65 mild steel in the presence of CO₂ for both continual immersion and top of the line corrosion (TLC) when injected within foam matrix (C14-16 olefin sulfonate). Conventional mitigation methods, like injection of corrosion inhibitors, can fall short in protecting the top of the line, since the conditions do not allow the inhibitor to reach the top sections of the wall where the condensation occurs.

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic sweep (PDS) measurements, weight loss and electrical resistance (ER) measurements on mild steel in CO₂-saturated 3 wt. % NaCl solution without and with different concentrations of TOFA/DETA imidazoline showed a significant decrease in corrosion current density and consequently corrosion rate with the increasing concentrations of TOFA/DETA imidazoline. In the presence of 90 ppm_v or more of TOFA/DETA imidazoline in the solution the inhibition efficiency, was calculated to be above 90 %.

Linear polarization resistance (LPR) measurements showed that TOFA/DETA imidazoline is a mixed-type corrosion inhibitor with the predominant anodic effect. The values of polarization resistance in CO₂-saturated 3 wt. % NaCl solution in the presence of inhibitor increased 40 times compared to the bare steel.

The results of cyclic voltammetry (CV) measurements revealed inhibited electrode processes in the presence of 90 ppm_v TOFA/DETA imidazoline due to the physical adsorption of inhibitor molecules on mild steel electrode active sites. Accordingly it can be concluded that corrosion inhibitor, TOFA/DETA imidazoline is stable in the range of mild steel corrosion potential.

The adsorption of TOFA/DETA imidazoline from 3 wt. % aqueous NaCl solution saturated with CO₂ investigated on both gold coated quartz crystals and mild steel from CO₂-saturated 3 wt. % aqueous NaCl solution is spontaneous, endothermic, driven by entropy gain, due to the gradual replacement of water, molecules initially adsorbed on the

metal surface. It was observed that the adsorption is governed by physisorption mechanism and obeys Langmuir and Temkin adsorption isotherm at all studied temperatures.

Surface examination of mild steel exposed to the test solutions and further investigation of the corrosion protection of TOFA/DETA imidazoline was carried out by means of scanning electron microscopy (SEM) and by atomic force microscopy (AFM) measurements. It was shown that TOFA/DETA imidazoline decreases the steel surface roughness and effectively protects mild steel from corrosion due to the formation of the inhibitor film.

Electrical resistance measurements and non-standard quartz crystal microbalance (QCM)-based measurement technique were employed to investigate the properties of corrosion inhibitor carried by the foam matrix in the gas phase. The mass of the adsorbed foam layer on inert gold coated crystal was estimated to be around $1.2 \mu\text{g cm}^{-2}$. The TLC rate of mild steel measured in the vapor phase using the electrical resistance probe was effectively reduced by an order of magnitude by periodic treatment by the foam containing 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazoline. Repeatable results were obtained for all contact times in the range from 15 s to 60 s, and were persistent for at least 15 h. It was shown that a foam matrix containing a corrosion inhibitor can be used to effectively apply batch inhibition at to the top of the line.

A novel TLC mitigation method was evaluated under simulated field conditions in a large scale multiphase flow loop. The use of a flow loop enabled realistic simulation of the corrosive environment as well as the flow conditions typically encountered in the field (realistic gas temperature, gas flow rate, CO₂ partial pressure, and condensation rate). Successive injections of foam plugs containing 10,000 ppm_v of TOFA/DETA imidazoline led to approximately 90 % inhibition efficiency and the inhibition effect lasted up to 50 h.

The investigation of corrosion inhibitor efficiency in the liquid phase showed that TOFA/DETA imidazoline effectively protects mild steel in CO₂-saturated 3 wt. % NaCl solution from corrosion due to the formation of the inhibitor film on the metal substrate. The foam matrix is a promising method to deliver a corrosion inhibitor that can control the TLC rate in wet CO₂ gas flow. The novel TLC mitigation method showed promising results

in a large scale flow loop and applications in oil and gas field environments should be considered.

Keywords: CO₂ corrosion; corrosion inhibitors; top of the line corrosion; foam; corrosion measurements; flow loop; quartz crystal microbalance.

Scientific Field: Technological engineering

UDC number: 620.193.47-034.1

Doktorska disertacija „Primena organskih inhibitora za sprečavanje pojave korozije niskougleničnog čelika u prisustvu CO₂” je rezultat rada na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, kao i na Institute for Corrosion and Multiphase Technology (ICMT), Ohio University, Athens, Ohio. Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije su urađena pod vođstvom prof. dr Vesne Mišković-Stanković i prof. dr Srđana Nešića kojima se ovom prilikom zahvaljujem.

Prof. dr Vesni Mišković-Stanković dugujem veliku zahvalnost na ukazanoj prilici, veoma korisnim savetima i podršci tokom doktorskih studija i rada na disertaciji. Takođe se zahvaljujem prof. dr Srđanu Nešiću na veoma korisnim savetima i diskusijama tokom mog istraživačkog rada, kao i na pruženoj mogućnosti da boravim i uradim deo eksperimentalnog rada u ICMT laboratoriji. Zahvaljujem se dr Marc Singer pod čijim sam rukovodstvom ostvarila deo eksperimentalnih rezultata, kao i saradnicima iz ICMT, Cody Shafer i Alexis Barxias za profesionalnu pomoć prilikom izrade eksperimentalnog dela disertacije.

Svim dragim koleginicama i kolegama sa katedre za fizičku hemiju i elektrohemiju, Tehnološko-metalurškog fakulteta, kao i iz ICMT, Ohio University, izražavam zahvalnost na stručnoj i prijateljskoj podršci.

Na kraju, posebnu zahvalnost dugujem svojoj porodici, majci Ljiljani, na beskrajnoj podršci i razumevanju.

Beograd, maj, 2015.

Ivana Jevremović

Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. ČELIK	4
2.2. KOROZIJA U INDUSTRIJI NAFTE I GASA	5
2.3. KOROZIJA U PRISUSTVU CO ₂	6
2.3.1. Faktori koji utiču na koroziju niskougleničnog čelika u rastvoru CO ₂	12
2.4. KOROZIJA U USLOVIMA KONDENZACIJE	15
2.4.1. Eksperimentalne studije CO ₂ korozije u uslovima kondenzacije.....	16
2.4.2. Metode merenja brzine korozije u uslovima kondenzacije	19
2.5. ZAŠTITA OD KOROZIJE.....	20
2.6. INHIBITORI KOROZIJE	20
2.6.1. Tipovi inhibitora.....	21
2.6.2. Adsorpcija inhibitora.....	25
2.6.3. Efekat dvojnog sloja.....	33
2.6.4. Potencijal nultog naelektrisanja	35
2.6.5. Uticaj molekulske strukture na efikasnost inhibitora korozije.....	36
2.6.6. Korišćenje inhibitora u sprečavanju lokalizovane korozije	40
2.6.7. Novi tipovi inhibitora korozije.....	41
2.6.8. Površinski aktivne supstance i formiranje površinskih filmova na metalima	41
2.6.9. Samouređeni monoslojevi kao inhibitori korozije	44
2.6.10. Supstituisani imidazolinski derivati kao inhibitori korozije	46
2.6.11. Inhibitori korozije za sprečavanje pojave unutrašnje korozije u cevima	48
2.7. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE U USLOVIMA KONDENZACIJE	50
2.8. PENE	56
2.8.1. Pene kao nosači inhibitora korozije	62
3. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	64
4. EKSPERIMENTALNI DEO.....	66
4.1. MATERIJALI.....	66
4.1.1. Inhibitor korozije TOFA/DETA imidazolin	66
4.1.2. Sredstvo za razvijanje pene natrijum C14-16 olefin sulfonat	67
4.1.3. Priprema površine ugljeničnog čelika API X65 za koroziona merenja	67
4.1.4. Priprema površine kristala kvarca za merenja u gasovitoj i tečnoj fazi	67
4.1.5. Priprema površine mernog elementa sonde za merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti.....	68
4.2. METODE KARAKTERIZACIJE U TEČNOJ FAZI	68
4.2.1. Elektrohemijska ćelija za merenja u tečnoj fazi.....	68
4.2.2. Metoda potencijal otvorenog kola–vreme.....	69
4.2.3. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)	70
4.2.4. Metoda polarizacione krive.....	70
4.2.5. Metoda linearne polarizacione otpornosti	70
4.2.6. Ciklična voltometrija (CV).....	71
4.2.7. Merenja gubitka mase	72
4.2.8. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u tečnoj fazi	72

4.2.9. Praćenje procesa adsorpcije i merenje brzine korozije kvarcnom mikro vagom	72
4.2.10. Skenirajuća elektronska mikroskopija	74
4.2.11. Metoda mikroskopije atomskih sila	74
4.3. METODE KARAKTERIZACIJE U GASOVITOJ FAZI	74
4.3.1. Ispitivanje procesa kondenzacije, procesa adsorpcije, i merenje brzine korozije u gasovitoj fazi korišćenjem kvarcne mikro vage	74
4.3.2. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u gasovitoj fazi	77
4.4. PRIMENA NOVE METODE INHIBICIJE KOROZIJE U USLOVIMA VIŠEFAZNOG TOKA FLUIDA	78
4.4.1. Sistem sa višefaznim tokom fluida za ispitivanje uticaja operativnih parametara na koroziju čelika u uslovima kondenzacije	79
4.4.2. Formiranje i optimizacija pene	81
4.4.3. Formiranje pene u statičkim uslovima	82
4.4.4. Formiranje pene u protočnim uslovima	82
4.4.5. Merenje brzine korozije u gasovitoj fazi metodom električne otpornosti	83
5. REZULTATI I DISKUSIJA	84
5.1. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA U TEČNOJ FAZI	84
5.1.1. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)	84
5.1.2. Metoda polarizacionih krivih	93
5.1.3. Metoda potencijal-vreme i metoda polarizacione otpornosti	101
5.1.4. Ciklična voltametrijia	106
5.1.5. Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase	110
5.1.6. Merenje brzine korozije primenom kvarcne mikro vage u tečnoj fazi	111
5.1.7. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u tečnoj fazi	113
5.2. ENERGETSKE PROMENE PRI ADSORPCIJI TOFA/DETA IMIDAZOLINA NA POVRŠINI METALA	114
5.2.1. Ispitivanje adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na inertnom supstratu	114
5.2.2. Ispitivanje adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na niskougljeničnom čeliku	123
5.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija	131
5.2.4. Mikroskopija atomskih sila	133
5.3. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA KOROZIJE U GASOVITOJ FAZI	135
5.3.1. Ispitivanje procesa kondenzacije upotrebom kvarcne mikro vage	135
5.3.2. Ispitivanje nove metode inhibicije korozije primenom kvarcne mikro vage	143
5.3.3. Ispitivanje procesa korozije u gasovitoj fazi merenjem gubitka mase na osnovu električne otpornosti	149
5.4. ISPITIVANJE NOVE METODE INHIBICIJE KOROZIJE U USLOVIMA VIŠEFAZNOG TOKA FLUIDA	152
5.4.1. Optimizacija pene	152
5.4.2. Merenja brzine korozije u uslovima višefaznog toka fluida	156
6. ZAKLJUČAK	165
7. LITERATURA	171

1. UVOD

Korozija je spontani proces degradacije konstrukcionih materijala pod dejstvom hemijskih, mehaničkih i bioloških faktora okolne sredine. Koroziju čini skup hemijskih i elektrohemijskih promena koje utiču na promene upotrebnih svojstava metala i na mnoge segmente savremenog društva kao što su saobraćajne infrastrukture, proizvodni sistemi, rafinerije nafte, itd.

Potrebe čovečanstva za prirodnim gasom, naftom i naftnim derivatima neprestano rastu i pored sve češćeg korišćenja obnovljivih izvora energije i novih energetske tehnologije. Nafta i prirodni gas čine preko 60 % globalne potrošnje energenata, stoga je od ključne važnosti da se održi i poveća koeficijent iskorišćenja bušotina za eksploataciju [1]. Rezervoari nafte i gasa su najčešće locirani na kopnu, kao i na okeanskim naftnim platformama. Sistemi cevovoda predstavljaju najisplativiji način za transport proizvedene nafte i gasa.

Usled visoke cene korišćenja nerđajućih čelika i legura otpornih na koroziju za izgradnju mreže cevovoda najekonomičnije rešenje je upotreba ugljeničnog čelika kao konstrukcionog materijala zajedno sa primenom inhibitora korozije [2]. U pogledu izbora materijala čelik je jedan od najvažnijih konstrukcionih materijala prisutnih u industriji nafte i gasa, pošto zadovoljava najveći broj zahteva koji su uslov za industrijsku primenu nekog metala: relativno niska cena, lako dostupan, dobra mehanička svojstva (elastičnost, čvrstoća), kao i laka obrada (kovanjem i rezanjem). Nepostojanost čelika u mnogim korozionim sredinama podrazumeva primenu zaštitnih mera koje će omogućiti produženje veka trajanja čeličnih instalacija. Adekvatna kontrola korozije u industriji nafte i gasa je neophodna da bi se izbegli incidenti velikih razmera, održala opšta bezbednost i pouzdan rad, sprečile ekološke katastrofe, kao i u cilju smanjenja ukupnih troškova i produženja veka trajanja opreme [3–5].

Korozija se javlja u gotovo svim fazama manipulisanja naftom, tokom eksploatacije, transporta i prerade u industrijskim postrojenjima. U inženjerskoj praksi vezanoj za eksploataciju i preradu nafte industrijska oprema, instalacije i postrojenja podležu visokom stepenu korozije usled teških uslova rada, kao i usled izlaganja agensima

korozije. Korozija može da dovede do strukturnih oštećenja, skupih popravki, kontaminacije proizvoda, štete po životnu sredinu, rizika za osoblje, kao i do gubitka poverenja javnosti [6]. U vodenoj sredini je veliki problem pojava naponske korozije, korozionog zamora i eroziona korozije. Da bi se inicirala bilo koja vrsta korozije pod mehaničkim opterećenjem, pored agresivne sredine, istovremeno značajan činilac je i spoljašnje opterećenje [7].

U naftnoj industriji najčešće su prisutne opšta i lokalna korozija [8]. Kvarovi na gasovodima su rezultat pojave korozije u čak 70% slučajeva pri čemu je u 58% slučajeva reč o posledicama unutrašnje korozije [9]. Unutrašnja korozija je najčešće uzrokovana prisustvom vode koja sadrži rastvorene gasove, koji predstavljaju prateće proizvode pri dobijanju ugljovodonika. Gasovi čije prisustvo rezultira najvećom štetom su ugljen-dioksid (CO_2), vodonik-sulfid (H_2S), kao i isparljive organske kiseline. Korozija niskougljeničnog čelika pod dejstvom CO_2 , takozvana „slatka korozija“ predstavlja značajan problem u industriji nafte i gasa i čini čak 30 % troškova održavanja [6]. CO_2 je prisutan u gasovitoj fazi u proizvodnim postrojenjima i sistemu instalacija i rastvara se u izdvojenoj vodi dajući ugljenu kiselinu. Tečna faza ima visoku provodljivost jer sadrži i znatne količine rastvorenih soli.

Jedna od uobičajenih metoda zaštite od korozije je ubrizgavanje inhibitora korozije, koji kada se dodaju u malim količinama usporavaju proces korozije. Inhibitori korozije se koriste u različitim granama industrije u kojima je potrebna zaštita metala, betona, drveta i stakla. Inhibitori korozije po svom sastavu mogu biti različita neorganska i organska jedinjenja: sulfiti, sulfati, sulfonati, molibdati, fosfati, naftni derivati, organske kiseline, laktone, estri, alkoholi, amini, kvaternerni amini, alkil-tiodiazoli, gume, surfaktanti i razređivači. Primena inhibitora korozije u industriji je široka: zaštita delova motora, cisterni, rezervoara, cevovoda, zaštita opreme od vlage, od radijacije, u izmenjivačima toplote, u rashladnim tornjevima, pri pripremi metalnih površina.

Proizvodni fluidi u industriji nafte i gasa su najčešće višefazni, sadrže naftu, vodenu fazu (slana voda) i gasovitu fazu. Prilikom transporta ovih fluida dolazi do pojave kondenzacije na unutrašnjoj površini cevi usled promene temperature i pritiska u transportnim cevima. Fenomen korozije koji je u vezi sa proizvodnjom vlažnog gasa je

poznat kao korozija u uslovima kondenzacije [10]. I pored razvijanja empirijskih, polu-empirijskih, kao i pojednostavljenih mehanističkih modela mehanizam korozije u uslovima kondenzacije nije još uvek u potpunosti razjašnjen [11,12]. Ovaj tip korozije privlači posebnu pažnju jer i dalje ne postoji efikasan način sprečavanja ove vrste korozije. Kako konvencionalno ubrizgavanje inhibitora nije moguće u određenim uslovima i ne utiče efikasno na smanjenje brzine korozije u uslovima kondenzacije, cilj je da se razviju inovativne tehnike koje bi, uz što manje troškove i bez prekida proizvodnje, omogućile transport inhibitora korozije do delova cevi izloženih ovom tipu korozije.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. ČELIK

Čelik je legura Fe dobijena iz ruda magnetita (Fe_3O_4), hematita (Fe_2O_3), ili limonita. Prerada Fe u čelik obavlja se u konvertorima ili u plamenim pećima u kojima se dodaju potrebni legirajući hemijski elementi. Posebna grupa čelika dobijena valjanjem, namenjena nosećim strukturama su konstrukcioni čelici. Postoje i jači konstrukcioni čelici koji pripadaju kategoriji finoznih konstrukcionih čelika. Mogu biti kvalitetni i plemeniti, za opštu namenu, upotrebu na povišenim i niskim temperaturama, kao i oni otporni na starenje [13].

Čisto Fe je relativno mek materijal, ali kada je legiran malim količinama ugljenika postaje značajno čvršći materijal. Ugljenik povećava tvrdoću i čvrstoću, a smanjuje duktilnost i njegov sadržaj je obično manji od 2 mas. %. Prema hemijskom sastavu standardni čelici se dele u tri glavne grupe: ugljenični, legirani i nerđajući čelik [14].

Ugljenični čelik je vrsta čelika koja sadrži samo ugljenik kao specifični legirajući element, a može sadržati i do 1,65 mas. % Mn, 0,6 mas. % Si i 0,60 mas. % Cu. Preostali elementi, kao Ni, Cr, Al, Mo i Cu, uz nečistoće kao što su P i S, mogu biti prisutni u takvim odnosima da ne utiču na osobine legure [15]. Ugljenični čelici su različito klasifikovani, a najčešće su određeni zasebnim AISI (American Iron and Steel Institute) četvorocifrenim brojevima. Prva dva broja predstavljaju vrstu ugljeničnog čelika, a poslednja dva broja daju nominalni sadržaj ugljenika u procentima. Naftna industrija je važna oblast primene ugljeničnog čelika, koji se koristi u izradi gasovoda i naftovoda [14]. Nelegirani ugljenični čelik se klasifikuje prema sadržaju ugljenika na niskougljenični (do 0,3 mas.%), zatim srednjeugljenični (od 0,3 mas.% do 0,6 mas. %) i visokougljenični čelik (od 0,6 mas.% do 1,5 mas. %). Legirani čelik sadrži veće količine ostalih legirajućih elemenata (Ni, Cr, Al, Mo i Cu) u odnosu na ugljenični čelik, a sadrži i druge elemente, kao npr. Co. Niskougljenični čelici imaju relativno nisku vrednost zatezne čvrstoće, ali su jeftini i kovni.

Nerđajući čelik sadrži najmanje 10 mas. % Cr, sa ili bez ostalih legirajućih elemenata. Zbog visokog sadržaja Cr jako je otporan na koroziju u poređenju sa ostalim vrstama čelika. Ostale legirane komponente dodaju se nerđajućim čelicima radi postizanja

otpornosti na koroziju ili u cilju poboljšanja mehaničkih, odnosno tehnoloških svojstava. Prema kristalnoj strukturi nerđajući čelik deli se u tri grupe: austenitni, feritni i martenzitni [16].

2.2. KOROZIJA U INDUSTRIJI NAFTE I GASA

Do pojave korozije u proizvodnim pogonima naftne industrije može doći već na samom početku proizvodnog procesa, u fazi bušenja, a najopasniji vidovi su naponska i zamorna korozija cevi, usled cikličnih opterećenja, savijanja i vibracija kojima su cevi izložene. U fazi bušenja većina cevovoda u naftnoj industriji je izložena koroziji i to naročito na delovima cevovoda između izvorišta i separatora, gde dolazi do izdvajanja vode, povišenog pritiska, visoke temperature kao i velike brzine protoka fluida [17]. Na cevovodima za transport toplih fluida sa ili bez toplotne izolacije može doći i do pojave spoljne korozije. Korozija se javlja u postrojenjima za transport i u rezervoarima za skladištenje nafte. Do pojave lokalizovane korozije najčešće dolazi na zavarenim spojevima, zglobovima, kao i na mestima promene geometrije cevi, kao što su suženja u cevovodima. Nafta i gas sadrže određenu količinu vode, koja se može izdvojiti kao posebna faza u kontaktu sa površinom materijala, a u vodi se najčešće nalaze rastvorene soli i gasovi poput CO₂, H₂S. U većini slučajeva korozije prisustvo CO₂ gasa igra glavnu ulogu. Ugljena kiselina reaguje sa čelikom, pri čemu se na površini čelika formiraju proizvodi korozije, u velikoj meri FeCO₃. Formirani sloj ima ulogu katode u odnosu na čelik, tako da mali defekti u formiranom sloju produkata korozije dovode do pojave tačkaste korozije. Brzina korozije veća od 10 mm god⁻¹ se može razviti u cevovodima konstruisanim od ugljeničnog čelika, pomoću kojih se nafta ili gas transportuju iz bušotina [18].

Kada udeo vodene faze u nafti dostigne dovoljno veliku vrednost u datim uslovima dolazi do odvajanja vodene faze u kontaktu sa zidom cevi, kao i do pojave korozije. Tako je u slučaju naftnih bušotina sa niskim pritiskom i sadržajem vode ispod 25 vol. % pokazano da sama nafta sprečava pojavu korozije formiranjem tankog filma na površini čelika. Sa druge strane, u bušotinama sa visokim pritiskom prisustvo značajno manjeg sadržaja vode (1vol. %) može biti dovoljno za pojavu korozije [18]. Visoki ukupan pritisak, čija vrednost može biti veća od 4·10⁴ kPa takođe predstavlja značajan faktor koji doprinosi pojavi

korozije. Koncentracija CO_2 u gasu zajedno sa visokim ukupnim pritiskom i visokom temperaturom takođe dovode do povećanja brzine korozije, posebno u uslovima velike brzine protoka, koja iznad određene vrednosti dovodi do uklanjanja zaštitnog sloja FeCO_3 sa površine zida cevovoda i time površina čelika ostaje izložena daljoj koroziji. Korozija indukovana protokom fluida se odnosi na pojavu korozije usled povećane brzine protoka tečnosti, pa je tako u slučaju razvijenog turbulentnog strujanja fluida preko površine čelika, prenos toplote i mase znatno intenzivniji nego u nepokretnom fluidu. Sa druge strane eroziona korozija predstavlja pojavu korozije usled mehaničkih oštećenja koja nastaju uticajem različitih fizičkih faktora na površinu metala [19]. Do pojave eroziona korozije može doći usled dejstva čvrstih čestica suspendovanih u tečnoj ili gasovitoj fazi, kao i dejstvom kapljica tečnosti suspendovanih u gasovitoj fazi pri brzinama fluida većim od 7 m s^{-1} . Eroziorna korozija može nastati i pod dejstvom mehurova gasa, kao i usled pojave kavitacije u zonama niskog pritiska pri čemu se nastali mehurovi gasa sudaraju sa površinom metala i dovode do njenog razaranja [20–22].

U slučaju kada gas ili nafta sadrže značajnu količinu H_2S , reč je o tzv. "kiseloj koroziji". Najveći rizik prisustva H_2S je pojava naponske korozije pri kojoj se u metalu obrazuju prsline. Korozija usled zamora nastaje pri mehaničkom naprezanju metala. Prsline se mogu detektovati na čeliku čak i u vodenom rastvoru koji sadrži 0,1 ppm H_2S i sa parcijalnim pritiskom H_2S u gasovitoj fazi manjem od 0,1 kPa.

2.3. KOROZIJA U PRISUSTVU CO_2

Korozija niskougleničnog čelika u vodenim rastvorima CO_2 gasa pored višegodišnjeg istraživanja i dalje predstavlja značajan problem za industriju nafte i gasa [23]. CO_2 gas je vrlo rastvorljiv u vodi, ali samo mali procenat rastvorenih CO_2 molekula se nalazi u svom hidratisanom obliku i formira slabu ugljenu kiselinu. Parcijalni pritisak CO_2 gasa jednak je proizvodu molskog udela CO_2 u gasovitoj fazi i ukupnog pritiska u sistemu [24]. Ukupni pritisak je često reda 10^4 kPa, a parcijalni pritisak CO_2 može biti reda veličine oko 100 kPa. U izdvojenoj tečnoj fazi CO_2 se rastvara do koncentracije koja je proporcionalna parcijalnom pritisku CO_2 u gasovitoj fazi, dok rastvorljivost CO_2 zavisi i od temperature. Rastvaranje CO_2 u vodi se može predstaviti sledećim jednačinama [17]:

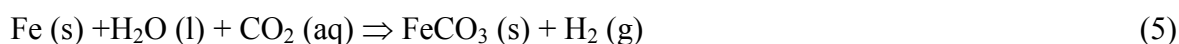


Ugljena kiselina dalje disosuje do bikarbonatnih i karbonatnih jona u dva stupnja. Svaki stupanj stvara jedan vodonični jon.



Konstante ravnoteže navedenih reakcija zavise od temperature, parcijalnog pritiska gasovitih reaktanata, kao i jonske jačine rastvora. Reakcija disocijacije ugljene kiseline, jednačina (3), je vrlo brza dok su reakcije rastvaranja CO_2 u vodi, jednačina (1), i reakcija hidratacije rastvorenog CO_2 , jednačina (2), mnogo sporije. U tom slučaju, ostali procesi koji se dešavaju istovremeno dovode do javljanja lokalne neravnoteže u rastvoru, a samim tim utiču na ukupnu brzinu korozije.

Ukupna reakcija korozije niskougljeničnog čelika pod dejstvom CO_2 se može predstaviti sledećom reakcijom:



Anodna reakcija je reakcija rastvaranja Fe:



Prilikom rastvaranja atom Fe otpušta dva elektrona i prelazi u Fe^{2+} jon pri čemu dolazi do izdvajanja gasovitog H_2 u reakciji elektrona sa H^+ jonima [25,26]. Brzina rastvaranja Fe je nezavisna od brzine protoka, prenosa mase i ne predstavlja funkciju pH vrednosti rastvora ili parcijalnog pritiska CO_2 . Pri određenim uslovima u prisustvu CO_3^{2-} i Fe^{2+} jona dolazi do nukleacije i formiranja FeCO_3 . Na potencijalima pozitivnijim od

korozionog potencijala, kao i pri većim pH vrednostima rastvora, u prisustvu FeCO_3 , može doći do pojave pasivacije niskougljeničnog čelika i veoma niske brzine korozije.

Brzina korozije pre svega zavisi od sledećih katodnih reakcija izdvajanja vodoničnih jona:



Nije još uvek u potpunosti poznato da li CO_2 samo indirektno učestvuje u katodnoj reakciji kao rezervoar H^+ jona, jednačine (3) i (4), ili i derivati hidratacije CO_2 mogu direktno učestvovati u redukciji, jednačine (9) i (10). Tako su direktna redukcija adsorbovane ugljene kiseline i bikarbonatnog jona na površini čelika takođe moguće [27], pri čemu je brzina direktne redukcije ugljene kiseline veća od brzine direktne redukcije bikarbonatnog jona [23]. Kako je jednačina (10) kinetički kontrolisana na vrednostima pH rastvora između 4 i 6, može se zaključiti da je u navedenom opsegu pH vrednosti rastvora do izdvajanja H_2 dolazi redukcijom slobodnih H^+ jona u rastvoru, kao i direktnom redukcijom ugljene kiseline. Reakcija redukcije slobodnih H^+ jona u rastvoru je difuziono kontrolisana reakcija i zavisi od pH vrednosti rastvora, dok reakcija direktne redukcije ugljene kiseline linerano zavisi od parcijalnog pritiska CO_2 gasa rastvorenog u vodi i ograničena je brzinom rastvaranja CO_2 [28].

Katodna reakcija izdvajanja vodonika je funkcija pH vrednosti rastvora:

$$\frac{\partial \log i_{0(\text{H}^+)}}{\partial \text{pH}} = -0,5 \quad (11)$$

$$\frac{\partial \log i_{0(\text{H}_2\text{CO}_3)}}{\partial \log c_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = 1 \quad (12)$$

Određeno je da vrednost Tafelovog nagiba za anodnu reakciju rastvaranja Fe iznosi 40 mV dek⁻¹ do 50 mV dek⁻¹, dok je vrednost Tafelovog nagiba za reakciju izdvajanja H₂ približno 120 mV dek⁻¹ do 140 mV dek⁻¹.

Usled brzog elektrohemijskog stupnja H⁺ joni se brzo utroše, pa je stoga njihova koncentracija na površini elektrode znatno manja od koncentracije u dubini rastvora. Ukupna brzina reakcije zavisi od brzine transporta H⁺ iz dubine rastvora na elektrodu. U slučaju veoma brzih reakcija, koncentracija reaktanata uz elektrodu postane gotovo jednaka nuli, pa je reakcija pod isključivom kontrolom transporta mase. U slučaju direktne redukcije H₂CO₃ date jednačinom (9) spori stupanj hidratacije CO₂ u vodi određuje graničnu brzinu korozije, pa se ona može predstaviti korišćenjem konstante brzine reakcije hidratacije, k_{hyd}^f [23]:

$$i_{\text{lim}(\text{H}_2\text{CO}_3)} = F c_{\text{CO}_2} f_{\text{H}_2\text{CO}_3} \sqrt{D_{\text{H}_2\text{CO}_3} K_{\text{hid}} k_{\text{hyd}}^f} \quad (13)$$

Gde je $D_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ koeficijent difuzije, $f_{\text{H}_2\text{CO}_3}$ faktor protoka, a K_{hid} konstanta ravnoteže reakcije hidratacije CO₂. Brzina korozije se može predstaviti korišćenjem Faradejeve jednačine [23]:

$$v_{\text{kor}} = \frac{j_{\text{kor}} M_{\text{Fe}}}{\rho_{\text{Fe}} 2F} \quad (14)$$

gde je v_{kor} brzina korozije, j_{kor} gustina stuje korozije, M_{Fe} molarna masa Fe, ρ_{Fe} gustina Fe, a F Faradejeva konstanta.

U procesu korozije u vodenim rastvorima, u prisustvu CO₂, značajan faktor je formiranje proizvoda korozije na površini čelika i njihov uticaj na samu brzinu korozije. Formiranje FeCO₃ se može opisati uz pomoć sledeće jednačine [29]:



Proizvod rastvorljivosti FeCO₃, $K_{\text{sp}(\text{FeCO}_3)}$ se definiše kao [30]:

$$K_{sp(FeCO_3)} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (16)$$

$K_{sp(FeCO_3)}$ zavisi od temperature i jonske jačine rastvora. Na vrednostima $pH < 7$ udeo CO_3^{2-} jona u rastvoru je mali pa se reakcija formiranja $FeCO_3$ zapravo odvija uz učešće HCO_3^- jona.



Konstanta ravnoteže se može napisati kao [30]:

$$K = \frac{K_{SP(FeCO_3)}}{K_{a_2}} = \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (19)$$

Tako je izdvajanje $FeCO_3$ funkcija koncentracije Fe^{2+} jona, HCO_3^- jona i pH rastvora. Tako će na sobnoj temperaturi doći do taloženja $FeCO_3$ kada je zadovoljen sledeći uslov:

$$K < \frac{[Fe^{2+}][HCO_3^-]}{[H^+]} \quad (20)$$

Zbog korozije, proizvod koncentracije Fe^{2+} i CO_3^{2-} jona u vodenom rastvoru je često mnogo veći od granice rastvorljivosti. Granica rastvorljivosti se takođe može lako premašiti na visokim pH vrednostima. U ovim uslovima dolazi do pomeranja ravnoteže ka formiranju $FeCO_3(s)$. Pokazano je da formiranje $FeCO_3$ filma veoma zavisi od temperature i da je za taloženje neophodno dostizanje vrednosti supersaturacije Fe^{2+} jona, što može biti i do 10 puta veća vrednost koncentracije jona od termodinamički izračunatih vrednosti rastvorljivosti. Uticaj pH na formiranje $FeCO_3$ opisan je u mnogim radovima. Pokazano je da na ugljeničnom čeliku, u statičkim uslovima u prisustvu CO_2 u rastvorima na sobnoj temperaturi $FeCO_3$ slojevi mogu da se formiraju na $pH > 4,95$ [31]. Takođe je pokazano da

je u rastvorima, u prisustvu CO_2 , na pH vrednosti 6,5, na sobnoj temperaturi, FeCO_3 glavni proizvod korozije na površini čelika. Taloženje $\text{FeCO}_3(\text{s})$ počinje heterogenom nukleacijom, pri čemu je sam proces veoma brz usled mnogih nesavršenosti na površini čelika, koja služe kao mesta za nukleaciju [32,33]. Nukleacija je praćena formiranjem kristalnog sloja FeCO_3 , pa brzina taloženja FeCO_3 na površini čelika zavisi od brzine kristalnog rasta, koja se može predstaviti kao funkcija prezasićenosti, površine i temperature. U kraćim vremenskim intervalima FeCO_3 film nije uniforman i nedovoljno je kompaktan, ali sa vremenom kompaktnost raste, i prema nekim autorima[34], nakon osam dana, FeCO_3 kristalna struktura se jasno uočava na površini čelika. Morfologija formiranih površinskih filmova takođe zavisi od temperature. Tako ispod 40°C , površinski filmovi predstavljaju porozne strukture i uglavnom ih čini Fe_3C sa manjim sadržajem FeCO_3 i neki legirajući elementi čelika [30].

Cementit, Fe_3C , je zapravo deo prvobitne strukture neoksidovanog čelika, koji se akumulira na površini u procesu korozije čelika [35]. Najpre brzina korozije opada sa vremenom u toku prvih par dana, ali se zatim opet povećava usled ubrzanja katodne reakcije u prisustvu Fe_3C . Na 60°C formirani filmovi imaju poroznu strukturu sačinjenu od Fe_3C , dok je povećana akumulacija FeCO_3 u spoljašnjem delu filma, pri čemu formiranje FeCO_3 ne smanjuje značajno brzinu korozije. Sa druge strane, na temperaturama od 80°C formira se zaštitni film FeCO_3 velike gustine i značajno se smanjuje brzina korozije (u toku 20 h do 40 h).

Videm i saradnici [36] ukazuju na značaj Fe_3C akumulacije na metalnim površinama i njegovoj ulozi u formiranju FeCO_3 . Formirani film čine više otpornim na turbulentni režim toka. Nešić i saradnici [37] su u svojim studijama o CO_2 koroziji ugljeničnih čelika u dvofaznom toku fluida, na vrednostima pH u opsegu od pH 4 do pH 7, i temperaturama u opsegu od 20°C do 80°C , utvrdili da u uslovima u kojima je formiranje zaštitnog filma otežano, protok može imati pozitivnu ulogu erodiranjem formiranih Fe_3C filma, koji dovodi do ubrzanja korozije usled galvanskog efekta. FeCO_3 se taloži stoga kada temperatura pređe graničnu vrednost, koja zavisi od parcijalnog pritiska CO_2 (često između 60°C i 80°C). FeCO_3 pasivira površinu čelika i predstavlja zaštitni film. Film sadrži Fe_3C u svojoj strukturi. Povećanje brzine protoka fluida povećava transport mase i samim

tim ubrzava proces rastvaranja proizvoda korozije na površini čelika, pri čemu dolazi do povećanja brzine korozije. Elektrohemijska analiza pokazala je da sa povećanjem vremena izlaganja dolazi do povećanja brzine korozije i ova pojava se objašnjava prisustvom Fe_3C na površini [38]. Na pH vrednost rastvora od 5,5 brzina korozije raste sa povećanjem vremena izlaganja uzorka korozivnoj sredini, a ova pojava se takođe povezuje sa prisustvom Fe_3C . Velika katodna površina Fe_3C ima značajniji uticaj na elektrohemijsko ponašanje ugljeničnih čelika od slabije formiranog FeCO_3 filma. U prisustvu Fe_3C efikasnost inhibitora je veća ukoliko je vreme izlaganja uzorka rastvoru bez inhibitora kraće. Gradijent potencijala između pora u filmu Fe_3C onemogućava pozitivno naelektrisane čestice inhibitora korozije da se vežu za anodna mesta na površini metala, pa je posledično i efikasnost inhibitora korozije manja [30].

2.3.1. Faktori koji utiču na koroziju niskougljeničnog čelika u rastvoru CO_2

Smanjenje pH vrednosti rastvora dovodi do porasta brzine korozije promenom brzine katodne reakcije redukcije H^+ jona. Efekat pH vrednosti postaje dodatno izražen na povišenoj temperaturi usled uticaja temperature na kinetiku formiranja zaštitnog sloja FeCO_3 .

Parcijalni pritisak CO_2 u rastvoru dovodi do povećanja koncentracije H_2CO_3 samim tim raste i brzina korozije. Sa druge strane vrlo visok parcijalni pritisak CO_2 potpomaže formiranje zaštitnih slojeva FeCO_3 pa se sa daljim povećanjem parcijalnog pritiska CO_2 preko 10^3 kPa brzina korozije značajno ne menja [39].

Porast temperature ubrzava proces korozije, pa na niskim vrednostima pH brzina korozije raste sa povećanjem temperature usled izostanka formiranja zaštitnog sloja FeCO_3 . Međutim kada je $\text{pH} > 5$ povećanje temperature ubrzava proces taloženja zaštitnog sloja FeCO_3 .

Brzina protoka fluida takođe predstavlja faktor koji utiče na brzinu CO_2 korozije uticanjem na procese prenosa mase ili mehaničkim dejstvom na površinu [40]. Turbulentno strujanje podstiče transport vrsta kroz granični sloj do površine metala. Sa druge strane, velika brzina protoka može dovesti do mehaničkog oštećenja zaštitnih slojeva FeCO_3 ili zaštitnog filma inhibitora. Efekat brzine protoka fluida je posebno izražen na mestima

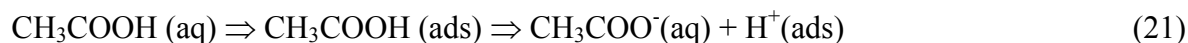
geometrijskih promena, kao što su ventili, suženja, proširenja i lukovi u cevovodima, gde dolazi do pojave lokalnog turbulentnog toka. Prenos mase u manjoj meri utiče na brzinu korozije u prisustvu CO₂ gasa jer je ovaj tip korozije u najvećoj meri aktivaciono kontrolisan, a da bi došlo do odvajanja formiranog zaštitnog sloja potrebno je dejstvo smicajnog napona reda veličine nekoliko MPa. Sa druge strane primećeno je da u nekim slučajevima veće brzine protoka mogu doprineti formiranju zaštitnog sloja FeCO₃.

U slučaju sistema nafta/voda, stratifikovani tok dve tečnosti se javlja pri malim protocima, a samim tim i korozija na dnu cevi, dok korozija izostaje kada se pri većim brzinama protoka formira disperzija nafte i vode. Pri malim brzinama protoka može doći i do taloženja čvrstih materija na površini čelika kao i do pojave korozije ispod formiranog sloja čestica.

Pored CO₂ gasa, različite količine H₂S su često prisutne u naftnim bušotinama od nekoliko kPa do više hiljada kPa. Ovaj tip korozije i dalje predstavlja značajan problem u industriji nafte i gasa [41]. H₂S je dobro rastvorljiv u vodi. Rastvaranjem nastaje slaba sulfidna kiselina, koja je korozivna jer predstavlja dodatni izvor H⁺ jona, pri čemu kao i u slučaju H₂CO₃, postoji mogućnost direktne redukcije H₂S na površini čelika. Oba reakciona puta doprinose ukupnoj brzini reakcije izdvajanja vodonika. Čak i u prisustvu veoma male količine H₂S neminovno dolazi do formiranja FeS slojeva kao i nestehiometrijskog filma na površini čelika (Fe_{1+x}S), koji određuju ukupnu brzinu korozije. Pokazano je da prisustvo čak i vrlo malih količina H₂S u gasovitoj fazi (10⁻³ kPa) utiče na brzinu CO₂ korozije. Na površini čelika se formira tanak karbonatni/sulfidni sloj, čija debljina raste sa vremenom pri čemu se smanjuje brzina korozije tri do deset puta. Ovaj sloj je porozan i slabo vezan za samu površinu čelika, pa u uslovima turbulentnog toka može doći do lakog odvajanja od površine.

Organske kiseline male molarne mase su rastvorljive u vodi i najčešće dovode do pojave korozije cevi, cevovoda i separatora izrađenih od niskougljeničnog čelika. Organske kiseline velike molarne mase poznate i kao naftenske kiseline se rastvaraju u nafti, i najčešće stvaraju problem u rafinerijama nafte na visokim temperaturama [42]. Slabe organske kiseline, kao što su mravlja kiselina i propionska kiselina, su pored sirćetne kiseline najčešće prisutne u industriji nafte i gasa i sličnog su stepena korozivnosti. Većina

havarija u čeličnim cevovodima je u direktnoj vezi sa sadržajem organskih kiselina, jer se u prisustvu i vrlo malih koncentracija organskih kiselina, korozivnost vodenog rastvora soli dramatično povećava [43]. Do danas, još uvek nije precizno objašnjena uloga sirćetne kiseline i njenih soli, acetata, u CO₂ koroziji ugljeničnog čelika. Kako je CH₃COOH još jedna slaba kiselina, njeno prisustvo može dovesti do značajnog ubrzanja reakcije izdvajanja vodonika posebno na povišenim temperaturama (>50°C) i nižim pH vrednostima (pH<5). Mnoge organske kiseline, a posebno sirćetna kiselina kao reaktant u katodnom procesu daju znatno veću brzinu korozije nego protoni ili ugljena kiselina [44]. Uticaj prisustva CH₃COOH u rastvoru na koroziju niskougljeničnog čelika može se opisati sledećim reakcijama [45]:



Rastvorljivost Fe(CH₃COO)₂ je mnogo veća od rastvorljivosti FeCO₃ pa su, posledično, i proizvodi korozije koji nastaju u prisustvu CH₃COOH rastvorljivi [45]. U prisustvu CH₃COOH gustine struje katodne i anodne reakcije naglo rastu, što se objašnjava uticajem CH₃COOH na zaštitna svojstva sloja proizvoda korozije na površini čelika [46].

Sirova nafta takođe može uticati na unutrašnju koroziju cevovoda u prisustvu rastvorenog CO₂ gasa na više načina. Sirova nafta u svom sastavu sadrži jedinjenja koja mogu da se adsorbuju na površinu čelika i imaju dejstvo inhibitora korozije. Sa druge strane nafta utiče na kvašljivost površine čelika, tako što smanjuje hidrofilitnost površine unutrašnjih zidova cevi. Površinski aktivna organska jedinjenja pronađena u sirovoj nafti, poput inhibitora korozije, najčešće sadrže kiseonik, sumpor i azot u svojoj molekulskoj strukturi. Osim toga asfalteni i voskovi prisutni u sirovoj nafti su takođe pokazali da imaju zaštitna svojstva kada je reč o koroziji čelika. Kao što je prethodno navedeno pri niskim brzinama protoka dolazi do odvajanja nafte i vodene faze pri čemu voda koja kvasi površinu cevi dovodi do pojave korozije. Ukoliko je količina vode relativno niska (< 10 vol. %), veća brzina protoka može dovesti do formiranja disperzije nafte i vodene faze i promene kvašljivosti površine tako da ne dolazi do pojave korozije.

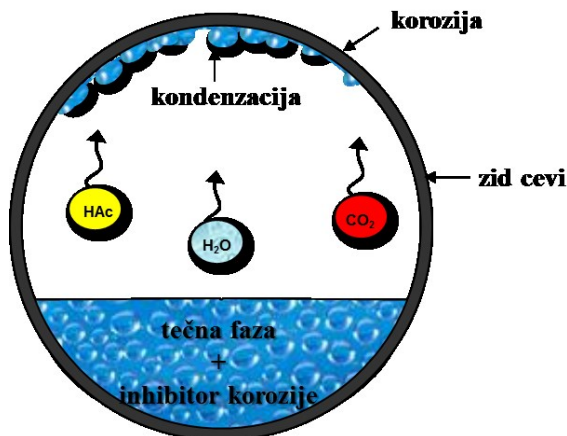
Etilen-glikol i metanol se često ubrizgavaju u cevovode da bi se sprečilo formiranje hidrata koji se obrazuju na niskim temperaturama. U njihovom prisustvu detektovana je smanjena brzina korozije, pre svega zbog smanjene aktivnosti vode usled činjenice da ove dodate tečnosti u nekim slučajevima čine više od 50 vol. % ukupne tečne faze u cevima.

2.4. KOROZIJA U USLOVIMA KONDENZACIJE

Korozija detektovana u cevima za transport lakših ugljovodonika u prisustvu H₂S gasa u Francuskoj, 1963. godine, predstavlja prvi dokumentovani slučaj korozije u uslovima višefaznog horizontalnog toka gas-tečnost [10]. Mnogi slučajevi ovog tipa korozije se javljaju u cevovodima za transport nafte i gasa, kao i u sistemima za obradu otpadnih voda [47,48]. U skorije vreme su zabeleženi slučajevi vrlo agresivne korozije u uslovima kondenzacije na mestima gde je deo termalne izolacije morao biti uklonjen u cilju postavljanja žrtvene anode. Na ovim mestima je detektovana jako visoka lokalna brzina kondenzacije vode, kao i visoke brzine korozije koje su dovele do opasnosti od pucanja cevi [47].

Cevi za transport nafte i gasa prolaze kroz različite sredine gde bez adekvatne toplotne izolacije ili usled njenog oštećenja može doći do procesa intenzivne razmene toplote sa spoljašnjom sredinom. Usled temperaturnog gradijenta između hladnijeg okruženja i toplog fluida dolazi do kondenzacije vodene pare. Kiseli gasovi, kao što su CO₂, H₂S i isparljive organske kiseline se rastvaraju u kondenzovanoj vodi i dovode do pojave lokalizovane korozije usled uklanjanja zaštitnog sloja Fe₂CO₃. Korozija je primećena u uslovima stratifikovanog i talasasto-stratifikovanog toka usled pojave kondenzacije u cevi gde konvencionalne tehnike zaštite od korozije nemaju efekta (slika 1). Voda, koja se kondenzuje na stranama zida cevi, se uglavnom, pod uticajem gravitacije, sliva na dno, gde se javlja ravnomerna korozija [49]. Izmerena brzina korozije je značajno veća u poređenju sa brzinom korozije izmerenom u uslovima kondenzacije ali je detekcija ravnomerne korozije u tečnoj fazi jednostavnija, a metode zaštite provereno delotvorne [50]. Glavni faktor koji utiče na količinu vode, koja se kondenzuje, je temperatura gasa, a ujedno i parcijalni pritisak vodene pare. Međutim, brzina kondenzacije ne zavisi samo od količine vodene pare u gasovitoj fazi već i od gradijenta temperature u odnosu na spoljašnju

sredinu. Toplotna izolacija takođe ima značajnu ulogu jer ograničava prenos toplote između cevovoda i spoljašnje sredine, a samim tim i brzinu kondenzacije.



Slika 1. Shema poprečnog preseka cevi u kojoj dolazi do pojave korozije u uslovima kondenzacije.

Još jedan značajni faktor koji određuje razmenu toplote između fluida i okoline je i sama priroda spoljašnje sredine. Tako je prenos toplote fluida intenzivniji ukoliko je cev u kontaktu sa tekućim vodama u poređenju sa vazduhom ili zemljištem.

2.4.1. Eksperimentalne studije CO₂ korozije u uslovima kondenzacije

Brojne studije su sprovedene sa ciljem utvrđivanja ključnih parametara koji utiču na koroziju u uslovima kondenzacije kao što su temperatura, parcijalni pritisak prisutnih gasova, ukupan pritisak u sistemu, koncentracija sirćetne kiseline, pH vrednost, prisustvo monoetilen-glikola. Razvijeni su različiti eksperimentalni sistemi za ispitivanje korozije u uslovima kondenzacije.

Olsen i saradnici [51] su sproveli istraživanje parametara, koji utiču na koroziju u uslovima kondenzacije. Autori su istakli da ključnu ulogu u pojavi korozije u uslovima kondenzacije ima formiranje zaštitnog sloja FeCO₃. Na temperaturi od 70°C i pri maloj brzini kondenzacije u superzasićenom rastvoru dolazi do formiranja sloja FeCO₃ velike gustine i dobrih zaštitnih svojstava. Zapravo kompeticija između brzine rastvaranja Fe (povećanje koncentracije Fe²⁺ jona u rastvoru) i brzine kondenzacije kontroliše brzinu

formiranja FeCO_3 filma. Pri velikim brzinama kondenzacije izostaje formiranje FeCO_3 usled neprestanog spiranja Fe^{2+} jona.

Pots i saradnici [52] su poredili međusobni uticaj dva kompetitivna procesa, procesa formiranja proizvoda korozije, koji zavisi od rastvaranja Fe, i procesa kondenzacije. Na osnovu dobijenih rezultata razvijen je model kojim se predviđa brzina korozije u uslovima kondenzacije na osnovu koncentracije Fe pri kojoj dolazi do zasićenja i formiranja filma proizvoda korozije. Vrlo je bitno tačno proceniti brzinu kondenzacije da bi se sa preciznošću mogla predvideti brzina korozije u datim uslovima. Autori tvrde da do pojave korozije u uslovima kondenzacije dolazi usled visokih temperatura fluida u cevima (preko 80°C), visoke koncentracije vodene pare u gasovitoj fazi, visokog parcijalnog pritiska CO_2 , velike brzine kondenzacije, kao i usled velikog temperaturnog gradijenta između fluida i okolne sredine.

U studiji sprovedenoj u sistemu višefaznog toka visoke temperature i visokog pritiska Vitse i saradnici [12] su ispitali uticaj faktora kao što su: temperatura gasa, parcijalni pritisak CO_2 gasa, brzina protoka gasa, brzina protoka tečne faze i brzina kondenzacije. Ovaj model predstavlja značajan iskorak u razumevanju mehanizama koji su uključeni u proces korozije u uslovima kondenzacije. Primećeno je da u nekim slučajevima visoke temperature fluida favorizuju formiranje FeCO_3 i posledično smanjenje brzine korozije. Primećeno je da se brzina korozije povećava sa povećanjem temperature gasa do 70°C , a potom opada kada temperatura gasa pređe temperaturu iznad 80°C . Pretpostavlja se da na smanjenje brzine korozije utiče debljina filma kondenzata, taloženje zaštitnog sloja FeCO_3 , kao i porast pH vrednosti u kondenzovanoj vodi. Pri uslovima pojačane kondenzacije povećanje parcijalnog pritiska CO_2 rezultiralo je povećanjem brzine korozije. Pri nižim vrednostima brzine kondenzacije parcijalni pritisak CO_2 nije imao značajan uticaj na brzinu korozije, usled formiranja FeCO_3 na površini čelika. Autori ističu postojanje kritične brzine kondenzacije. Kada je vrednost brzine kondenzacije niža od kritične dolazi do zasićenja i formiranja FeCO_3 . Formirani FeCO_3 sloj pasivira metalnu površinu delujući kao barijera daljoj difuziji korozivnih vrsta iz tečne faze. Ujedno raste pH vrednost u kondenzovanoj vodi i proces obnavljanja kondenzovane vode je usporen. S druge strane, u slučajevima kada je brzina kondenzacije iznad kritične vrednosti, dolazi do spiranja i

neprekidnog obnavljanja sloja kondenzovane vode na metalnoj površini, pri čemu ne dolazi do dostizanja tačke zasićenja, a samim tim izostaje i formiranje sloja FeCO_3 .

Više objavljenih istraživanja se bavi uticajem monoetilen glikola (MEG) na pojavu korozije u uslovima kondenzacije, kao i pH kontrolom [11,53,54]. MEG se najčešće koristi u poljima gasa u cilju sprečavanja formiranja hidrata metana, poznatog kao metanski led. Metanski led je čvrsta kristalna struktura koja se javlja u vidu izdanaka i može ometati protok u cevima. Prisustvo velike količine MEG (50 mas. % do 70 mas. %) smanjuje pritisak vodene pare, čime se praktično sprečava formiranje hidrata i ujedno smanjuje brzina kondenzacije. Kontrola pH vrednosti je postupak koji se sastoji od ubrizgavanja baze u cilju kontrole vrednosti pH rastvora. Pokazano je da pH kontrola utiče na koroziju u uslovima kondenzacije smanjenjem koncentracije nedisosovane CH_3COOH u tečnoj fazi.

Gunaltun i saradnici [55] navode da se u odsustvu CH_3COOH , CO_2 gas rastvara u čistom vodenom kondenzatu na površini cevi. U odsustvu CH_3COOH , nakon izvesnog vremena, brzina korozije postepeno opada kada kondenzat na površini čelika postane zasićen Fe^{2+} i HCO_3^- jonima. U prisustvu CH_3COOH , koja je jača kiselina i rastvorljivija od CO_2 (Henrijeva (eng. Henry) konstanta za CH_3COOH u vodi na 80°C je $0,53 \text{ kPa kg mol}^{-1}$ dok za CO_2 ona iznosi $77 \cdot 10^4 \text{ kPa kg mol}^{-1}$, a rastvorljivost je obrnuto proporcionalna Henrijevoj konstanti) vrednost pH je značajno niža nego u prisustvu samo CO_2 . Vrednost brzine korozije se značajno povećava u prisustvu organske kiseline usled niske pH vrednosti i usled visoke rastvorljivosti proizvoda korozije formiranih na površini čelika.

Singer i saradnici [56] su u sistemu višefaznog toka fluida ispitivali efekat CH_3COOH na koroziju niskougljeničnog čelika u tečnoj i gasovitoj fazi. Brzina korozije, izmerena u tečnoj fazi, u stratifikovanom toku bila je značajno veća od brzine korozije izmerene u gasovitoj fazi. Na uzorcima iz gasovite faze detektovano je prisustvo FeCO_3 i ravnomerna korozija, dok je lokalizovana korozija i odsustvo FeCO_3 primećeno na kuponima iz tečne faze. Hinkson i saradnici [57] su pokazali da ukupna koncentracija CH_3COOH u kondenzovanoj vodi opada sa povećanjem brzine kondenzacije vode. Pored toga, u procesu korozije povećava se koncentracija Fe^{2+} jona, što ujedno dovodi do povećanja pH vrednosti kondenzata i smanjenja koncentracije nedisosovane sirćetne kiseline.

Cilj nekoliko eksperimentalnih studija bilo je ispitivanje moguće uloge ugljovodonika na proces kondenzacije vodene pare i proces korozije u ovim uslovima. Utvrđeno je da kondenzacija lakših ugljovodonika ne utiče na kvašljivost hidrofilne čelične površine, a samim tim i ne sprečava ostvarivanje kontakta sa kondenzovanom vodom [58].

Pojava H₂S takođe predstavlja značajan problem u industiji nafte i gasa i dovodi do pojave korozije kako u tečnoj tako i u gasovitoj fazi. Mehanizam ove korozije je slabije ispitan i manje poznat od mehanizma korozije u prisustvu CO₂. Smatra se da je kod ovog tipa korozije temperatura primarni faktor dok je brzina kondenzacije samo sekundarni faktor. Brzina korozije u uslovima kondenzacije u prisustvu H₂S takođe zavisi od formiranja zaštitnih soli Fe na površini metala [59–61].

2.4.2. Metode merenja brzine korozije u uslovima kondenzacije

Za određivanje brzine korozije u uslovima kondenzacije najpre je korišćen jednostavan empirijski model korozije koji su predstavili de Waard i saradnici [11], koji pretpostavlja da brzina kondenzacije retko prelazi vrednost od 0,25 ml m⁻² s⁻¹. Kasnije su predstavljeni drugi unapređeni semi-empirijski i mehanistički modeli, koji uzimaju u obzir mehanizam i brzinu kondenzacije, uticaj zaštitnog sloja FeCO₃ na čeliku kao i fenomene prenosa toplote i mase [12,57,62]. Danas postoji veliki broj modela korozije koji su poznati pod svojim komercijalnim nazivima, jer su razvijani kao kompjuterski programi. Većina ovakvih kompjuterskih programa ne otkriva dovoljno detalja o mehanizmu korozije na osnovu kojih su razvijeni.

Merenje korozije u uslovima kondenzacije na terenu vrši se pomoću nekoliko metoda. Najčešće korišćena, ali i najskuplja metoda merenja u realnom vremenu (eng. in line inspection) uključuje merne uređaje montirane u cevovodima. Ova metoda zahteva česta gašenja i usporavanje proizvodnje, a samim tim i gubitak prihoda. Najčešće se koriste metoda detekcije defekata na cevovodima magnetizacijom metala, kao i ultrazvučno ispitivanje, koje se zasniva na merenju ultrazvučnog signala kroz zid cevi [63,64]. Koriste se i druge mnogo jeftinije metode koje podrazumevaju korišćenje sonde za merenje električnog otpora, kao i direktno merenje gubitka mase. Međutim, relevantnost dobijenih

rezultata veoma zavisi od lokacije merenja, koja može samo delimično da predstavi realno stanje u cevovodu.

2.5. ZAŠTITA OD KOROZIJE

Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim metodama. Najčešći načini zaštite metala od korozije su: elektrohemijska zaštita [65–67], zaštitne prevlake [68–74] i inhibitori korozije [75–78]. Metode zaštite metala od korozije se klasifikuju na one koje menjanjaju potencijal metalne površine ili menjaju prirodu samog metala. Katodna i anodna zaštita utiču na elektrodni potencijal, dok metalne prevlake utiču na samu prirodu metala. Selekcija materijala otpornih na koroziju često nije izvodljiva usled neophodnosti zadržavanja određenih funkcionalnih svojstava, kao i zbog ukupnih troškova zamene postojećih konstrukcionih materijala. U takvim slučajevima, kontrola korozije se ostvaruje delovanjem na sredinu u kojoj se metal nalazi upotrebom inhibitora korozije.

2.6. INHIBITORI KOROZIJE

Inhibitor korozije je hemijska supstanca koja kada se doda u rastvor u vrlo malim količinama značajno povećava otpornost materijala na koroziju. Dobar inhibitor je netoksičan za okruženje, ekonomičan za primenu i efikasan u vrlo malim koncentracijama [79]. Inhibitori korozije se koriste u različitim industrijskim aplikacijama kao što su: snabdevanje vodom za piće, zaštita rashladnih sistema, obrada i priprema površine metala pre nanošenja prevlaka, zaštita armiranog betona, kao sastavni deo organskih premaza, u industriji nafte i gasa [80–83].

U proizvodnji, transportu i preradi nafte i gasa kontrola unutrašnje korozije se ostvaruje u najvećem stepenu primenom inhibitora korozije. Dugogodišnja praksa je potvrdila da inhibitori korozije predstavljaju najekonomičniji način kontrole korozije ugljeničnog čelika, najčešće korišćenog konstrukcionog materijala, u industriji nafte i gasa. Inhibitori su efikasni u sprečavanju različitih tipova korozije, kao što je uniformna korozija, tačkasta korozija, korozija u zazorima, kao i korozija do koje dolazi usled mehaničkih opterećenja materijala [84–87].

2.6.1. Tipovi inhibitora

Inhibitori se mogu klasifikovati na više načina prema različitim kriterijumima. Dva osnovna tipa inhibitora su adsorpcioni i inhibitori koji formiraju film na površini metala. Adsorpcioni inhibitori se vezuju za površinu metala hemisorpcijom i na taj način usporavaju reakciju rastvaranja metala.

Oksidacioni inhibitori se najčešće prvo adsorbuju na metalnu površinu, a zatim redukuju, pri formiranju pasivnog filma. Pasivirajući inhibitori, koji nemaju oksidaciona svojstva poput benzoata, soli azelainske kiseline i fosfata takođe štite metal od korozije adsorpcijom na površini pre formiranja pasivnog filma. Inhibitori koji formiraju film na površini metala mogu se podeliti na pasivirajuće i taložne inhibitore [88]. Kao što samo ime kaže pasivirajući inhibitori podstiču stvaranje pasivnog filma na površini metala. Pasivirajući inhibitori mogu imati oksidaciona svojstva, pri čemu se u procesu formiranja pasivnog sloja na površini metala sami redukuju [89–91]. Najpoznatiji predstavnici ove grupe su hromati (CrO_4^{2-}), koji u prisustvu Fe ili čelika, prelaze u niže oksidaciono stanje, formirajući pri tom hrom (III) oksid (Cr_2O_3) ili hidroksid hroma ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) pri čemu na površini metala nastaje zaštitni sloj koji čine oksidi hroma i Fe [92,93]. Hromati su odlični inhibitori korozije u vodenim rastvorima ili kao konverziona prevlake. Međutim, Cr (VI) je poznat kao kancerogeni agens, pa je cilj da se inhibitori korozije na bazi hromata, koji su štetni po životnu sredinu, zamene drugim manje toksičnim i ekološki prihvatljivim inhibitorima korozije.

Postoje različite teorije i pretpostavke o mehanizmu delovanja inhibitora. Prema teoriji električnog otpora na površini metala se formira polimolekulski sloj, koji deluje kao električni otpor, a sa druge strane sprečava difuzione procese. Prema teoriji slojeva, između inhibitora i površine metala stvara se nerastvorni kompleks. Teorija adsorpcione izmene predviđa da inhibitori istiskuju adsorbovane jone i molekule (Cl^- , O_2) iz korozione sredine preko adsorpcione izmene. Konačan rezultat ovog procesa je formiranje veza između metala kao elektron akceptora i inhibitora kao elektron donora [94].

Sa stanovišta kinetike reakcije inhibitori usporavaju anodne, katodne, ili oba procesa u heterogenom sistemu metal/elektrolit [95,96]. Većina organskih jedinjenja pripada grupi mešovutih inhibitora [97]. Dejstvo inhibitora može biti takvo da se oni pri tom

hemijski ne menjaju, ili mogu biti aktivni produkti hemijske reakcije. Može se, prema tome govoriti o primarnim i sekundarnim inhibitorima. Dva ili više inhibitora mogu zajedničkim delovanjem pojačati inhibiciju, tj. imati sinergetsko dejstvo. Očekuje se da će neko hemijsko jedinjenje imati dobra zaštitna svojstva ako sadrži atome sa jednim ili više slobodnih elektronskih parova, ili atome sa jednim ili više slabo vezanih elektronskih parova, tj. aktivna mesta za inhibiciju.

Inhibitori korozije se prema hemijskom sastavu dele na neorganske i organske inhibitore. Kako njihova efikasnost zavisi od pH sredine dele se i na inhibitore alkalne, kisele i neutralne sredine. Prema načinu primene dele se na inhibitore za rastvore i isparljive inhibitore. Prema mehanizmu delovanja na elektrohemijski proces inhibitori se dele na: anodne (usporavaju anodnu reakciju), katodne (usporavaju katodnu reakciju), mešovite (usporavaju oba procesa). Danas je najčešće korišćena podela inhibitora korozije prema funkcionalnom delovanju na: anodne, katodne, organske, taložne i isparljive [94,98].

2.6.1.1. Anodni inhibitori

Anodni inhibitori utiču na smanjenje brzine korozije time što adsorpcijom ili pokrivanjem anodnih površina korodirajućeg sistema povećavaju anodnu prenapetost rastvaranja metala. S obzirom da je i pojava pasivacije jedan od uzroka povećanja anodne prenapetosti, svi pasivatori spadaju u anodne inhibitore. Funkcija anodnih inhibitora je i održavanje, obnavljanje ili pojačanje prirodnog oksidnog filma koji se već nalazi na metalima i legurama. Pored oksidacionih, postoje i druge vrste anodnih inhibitora koji reagujući sa anodno rastvorenim metalnim jonima stvaraju teško rastvoran talog koji štiti anodne površine od dalje korozije. Najvažniji su anodni inhibitori pasivatori, kakvi su hromati, nitriti, molibdati, volframati, vanadati, koji u rastvorima sa pH u intervalu od 5 do 9 prevode metale grupe Fe u pasivno stanje [96,99,100]. Anodni inhibitori smanjuju brzinu korozije zbog smanjenja brzine prelaza metalnih jona u rastvor ili zbog smanjenja anodne površine stvaranjem nerastvornih zaštitnih filmova [23,94,98,101].

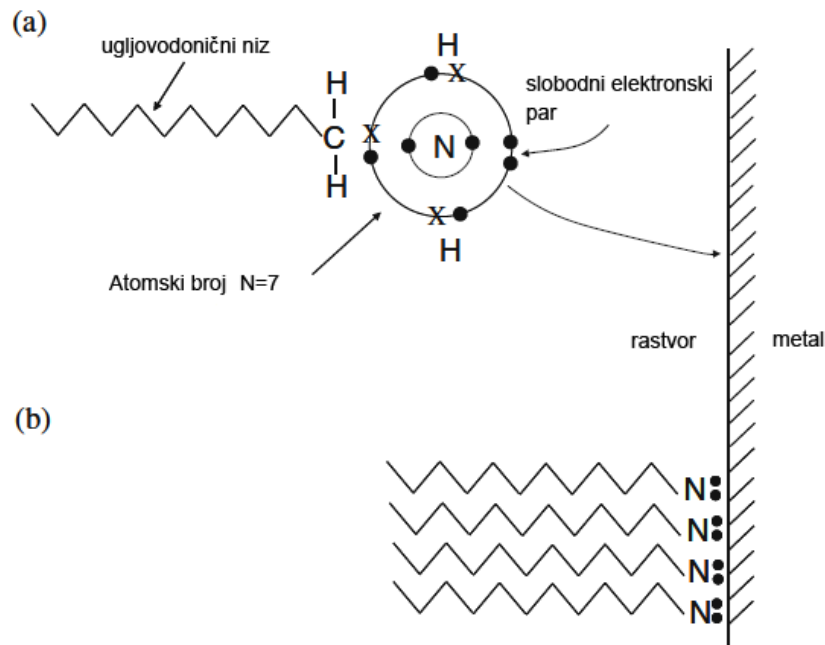
2.6.1.2. Katodni inhibitori

Smanjenje brzine korozije metala primenom katodnih inhibitora zasniva se na smanjenju brzine katodne reakcije procesa korozije. Inhibitor se taloži u obliku

kompaktnog sloja na katodnim površinama i pri tom sprečava prelazak elektrona i odigravanje katodne reakcije [23]. Katodni inhibitori uglavnom stvaraju vidljive filmove slične gelu koji su deblji od filmova anodnih inhibitora. Katodni inhibitori usporavaju katodnu reakciju tako što deluju ili na reakciju izdvajanja vodonika ili na reakciju redukcije kiseonika. U poređenju sa anodnim inhibitorima, katodni inhibitori su znatno manje delotvorni u ekivalentnim koncentracijama. U neutralnim i alkalnim sredinama delotvorni su neorganski katodni inhibitori (soli Zn i Ni sa odgovarajućim rastvorljivim hidroksidima) [102]. U kiselim rastvorima prednost imaju organski katodni inhibitori (agar-agar, dekstrin i aldehidi) koji se adsorbuju na katodnim delovima metala [98,101,103].

2.6.1.3. Organski inhibitori

Čak 80 % inhibitora korozije su organski inhibitori mešovitog tipa, koji usporavaju i katodnu i anodnu reakciju [104–106]. Organski inhibitori tako zahvataju celu površinu metala ako su dodati u odgovarajućoj koncentraciji. Ovaj tip inhibitora najčešće deluje tako da stvara film na površini metala. Njihova uspešnost u sprečavanju korozije zavisi od mnogo faktora kao što su afinitet prema površini metala, naelektrisanje površine metala, molekulska struktura, i hemijski sastav inhibitora korozije [107,108]. Pošto je stvaranje filma na površini metala proces adsorpcije, važni faktori su temperatura, brzina kretanja i pritisak. U ovu grupu inhibitora spadaju heterociklična jedinjenja, aldehidi, tiourea, derivati acetilena, jedinjenja sa azotom (amini) i njihove soli (nitrati), jedinjenja sa sumporom, tioalkoholi (merkaptani), sulfidi, Na-soli aromatskih karbonskih kiselina, soli viših masnih kiselina [109]. Tako inhibitori korozije iz grupe alifatičnih organskih amina imaju slobodan elektronski par na atomu azota preko koga ostvaruju koordinativnu vezu sa površinom metala (slika 2).



Slika 2. a) Hemisorpcija organskog inhibitora na metalnoj površini, b) Formiranje monosloja organskog inhibitora na površini metala [110].

Nepolarni ugljovodonični lanci su orjentisani ka rastvoru tako da pružaju dodatnu zaštitu formiranjem nepolarnog sloja koji je neprobojan za molekule vode i agense korozije. Organska jedinjenja koloidnog tipa, kao što su agar-agar i dekstrin se elektroforetskim putem talože na površini, pri tom smanjujući koroziju [23,111]. Ovi materijali obrazuju zaštitne filmove na površini materijala koji stvaraju zaštitne barijere za razgradnju metala u elektrolitu. Prekrivenost metala zaštitnim filmom u mnogome zavisi od koncentracije inhibitora. Stoga je ispravan izbor koncentracije od ključne važnosti za zaštitu materijala od korozije primenom ove metode [101,110].

2.6.1.4. Taložni inhibitori

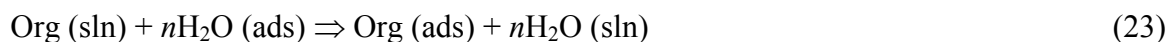
Taložni inhibitori stvaraju trodimenzionalni zaštitni film na površini metala u reakciji sa katjonima koji nastaju rastvaranjem metala. Do taloženja dolazi kada se pređe granica proizvodnje rastvorljivosti soli koje nastaju u reakciji katjona metala i anjona inhibitora. Stvoreni film usporava i anodnu i katodnu reakciju. Usled formiranja karbonata i

hidroksida kalcijuma i magnezijuma na površini metala formira se zaštitni film koji usporava napredovanje korozije. Ovo objašnjava pojavu da je tvrda voda manje agresivni korozioni medijum u odnosu na meku vodu. Najzastupljeniji inhibitori ove vrste su silikati i fosfati [112–114].

2.6.2. Adsorpcija inhibitora

Postoje dva načina adsorpcije molekula i atoma na čvrstim površinama u zavisnosti od veza koje se uspostavljaju između čestica adsorbensa i adsorbata: fizička adsorpcija (fizisorpcija) i hemijska adsorpcija (hemisorpcija). Za fizičku adsorpciju karakteristične su slabe i nespecifične Van der Vals-ove (Van der Waals) interakcije, dok kod hemisorpcije dolazi do značajne preraspodele naelektrisanja, a samim tim i građenja hemijske veze. Hemijske veze, koje se formiraju prilikom hemisorpcije, mogu varirati od jonske do kovalentne, mada su, češće, pretežno kovalentnog karaktera. Zbog specifičnosti hemijskih veza, hemisorpcija se odigrava samo do formiranja monosloja adsorbata, za razliku od fizičke adsorpcije gde je moguće formiranje više slojeva. U slučaju fizisorpcije molekuli se mogu adsorbovati na hemisorbovan sloj na površini metala. Usled razlike u prirodi procesa, postoji nekoliko kriterijuma, na osnovu kojih se fizička adsorpcija može razlikovati od hemisorpcije. Fizičku adsorpciju karakterizuju male vrednosti promene entalpije i odigrava se na nižim temperaturama, jer je potrebna niža energija aktivacije (do 5 kJ mol^{-1}) nego za hemisorpciju. Fizisorpcija zavisi od svojstava organskih inhibitora, vrednosti korozionog potencijala i od vrste anjona prisutnih u rastvoru. Nasuprot tome, hemisorpcija nije potpuno reverzibilna, zavisi od prirode metala i od sastava i strukture inhibitora korozije. Za hemisorpciju su karakteristične veće promene entalpije, kao i veća energija aktivacije. Jedini pouzdan način da se utvrdi o kojem tipu adsorpcije se radi u nekom sistemu jeste ispitivanje sloja adsorbata na adsorbensu pomoću neke spektroskopske tehnike koja može da identifikuje adsorbovane čestice i da utvrdi da li je frekvencija hemijske veze promenjena nakon adsorpcije molekula. Hemijska adsorpcija inhibitora korozije, na površini metala, se može ispitati primenom različitih eksperimentalnih tehnika, kao što su radioaktivno obeležavanje, spektroskopijom infracrvene svetlosti sa Furijeovom transformacijom ili fotoelektronskom spektroskopijom X-zracima.

U vodenom rastvoru, metalna površina je prekrivena molekulima vode. Da bi došlo do adsorpcije organskih molekula na površini metala, potrebno je da se desorbuje određena količina molekula vode. Adsorpcija organskih molekula iz vodenih rastvora je stoga reakcija zamene i može se predstaviti na sledeći način [115]:



gde je n broj molekula vode koji moraju da se desorbuju sa metalne površine da bi došlo do adsorpcije organskih molekula. Ukupna Gibsova slobodna energija adsorpcije, $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$, se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = \Delta G_{\text{ads}}^{\text{org}} - n\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}} \quad (24)$$

gde $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{org}}$ i $\Delta G_{\text{ads}}^{\text{H}_2\text{O}}$ predstavljaju Gibsove slobodne energije adsorpcije organskih molekula i molekula vode na površini metala. Molekuli vode učestvuju i u prenosu naelektrisanja, odnosno u reakcijama korozije, pa zamena adsorbovanog molekula vode molekulom organskog inhibitora utiče na mehanizam korozije metala u kiselim sredinama.

Analogne jednačine važe i za promenu entalpije i entropije ove reakcije. Promena Gibsove energije mora biti negativna jer je adsorpcija molekula iz rastvora spontan proces i može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = \Delta H_{\text{ads}}^{\theta} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\theta} \quad (25)$$

gde su $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ i $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$ standardna promena entalpije i entropije adsorpcije, redom. Vrednosti $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ se kreću u opsegu od oko -20 kJ mol^{-1} ili više kada se uspostavljaju elektrostatičke interakcije između naelektrisanih molekula i naelektrisane površine metala (fizisorpcija). Vrednosti $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ oko -40 kJ mol^{-1} i negativnije uključuju preraspodelu naelektrisanja između organskih molekula i površine metala pri čemu nastaje koordinativna veza sa metalom (hemisorpcija). Osobine fizičke i hemijske adsorpcije su prikazane u tabeli 1.

Tabela 1. Poređenje fizisorpcije i hemisorpcije

	Fizisorpcija	Hemisorpcija
Tip veze	Nema prenosa elektrona, Van der Waals-ove ili elektrostatičke interakcije	Prenos elektrona dovodi do stvaranja veze između adsorbovanih molekula i površine
Reverzibilnost reakcije	Često je reverzibilna, adsorbovane vrste se lako uklanjaju ispiranjem.	Ireverzibilna i postojana
Kinetika procesa	Brza adsorpcija na relativno niskim temperaturama	Spora adsorpcija Moguća u širokom opsegu temperatura
Specifičnost	Nespecifična reakcija, jednoslojna ili višeslojna	Specifična reakcija, koja zavisi od same površine isključivo jednoslojna

Kada se molekul iz gasovite faze adsorbuje na čvrstoj površini, on pri tome gubi tri stepena slobode translacije, pa je kao rezultat toga promena entropije adsorpcije uvek negativna. Međutim kada se molekul iz tečne faze adsorbuje na čvrstoj površini, dolazi do desorpcije molekula vode sa površine elektrode, tako adsorbovani molekul gubi 3 stepena slobode, ali molekul vode dobija tri stepena slobode. Ako se pri adsorpciji jednog organskog molekula zamenjuje n molekula vode promena broja stepena slobode je $3n-3$, odnosno promena entropije adsorpcije iz rastvora nikada ne može biti negativna, već je najčešće pozitivna (za $n>1$) ili jednaka nuli (za $n=1$). Kako je adsorpcija iz rastvora pretežno vođena povećanjem entropije, moguće je da promena entalpije bude bilo pozitivna bilo negativna. Mogućnost da $\Delta H_{\text{ads}}^{\ominus}$ kod adsorpcije iz rastvora bude pozitivna dozvoljava da sa povećanjem temperature konstanta ravnoteže raste. Eksperimentalnim određivanjem tipa adsorpcione izoterme, entalpije adsorpcije i slobodne Gibsove energije adsorpcije se može odrediti kako je inhibitor adsorbovan. Sa ciljem da se odredi tip adsorpcije i termodinamički parametri, potrebno je analizirati postojeće modele adsorpcionih izoterma:

Lengmirova (Langmuir), Frumkinova (Frumkin), Frojndlihoa (Freundlich), Tjomkinova (Temkin), Flori-Haginsova (Flory-Huggins), Paronsova (Parsons), Bokris-Devanatan-Milerova (Bockris-Devanathan-Muller) [116–118]. Stepen pokrivenosti, θ , se definiše kao:

$$\theta = \frac{\eta_i}{100\%} \quad (26)$$

gde η_i predstavlja stepen inhibicije i izražava se u %.

Lengmirova adsorpciona izoterma, prikazana je sledećom jednačinom [119,120]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{\text{ads}}^{\theta} c \quad (27)$$

gde K_{ads}^{θ} predstavlja standardnu konstantu ravnoteže adsorpcije, c predstavlja koncentraciju adsorbovane supstance u unutrašnjosti rastvora. Lengmirova adsorpciona izoterma pretpostavlja da je entalpija adsorpcije inhibitora korozije, $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$, nezavisna od stepena pokrivenosti površine molekulima inhibitora. U realnim sistemima ovo najčešće nije slučaj, već se $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ smanjuje sa povećanjem stepena pokrivenosti. Korozija metala je energetski heterogena zbog polikristalne prirode metala, postojanja granice zrna i defekata na metalnoj površini. Najaktivnija mesta na površini metala prva stupaju u interakciju sa inhibitorom i ovaj proces karakterizuju veće vrednosti $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$. Sa povećanjem stepena pokrivenosti manje aktivna mesta na površini metala stupaju u interakciju sa molekulima inhibitora, pri čemu opada vrednost entalpije adsorpcije $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$. Lateralne odbojne sile između adsorbovanih molekula inhibitora takođe dovode do smanjenja vrednosti $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$.

Frumkinova adsorpciona izoterma je prikazana sledećom jednačinom:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta) = K_{\text{ads}}^{\theta} c \quad (28)$$

gde je a konstanta privlačnih ($a > 0$) ili odbojnih ($a < 0$) interakcija između adsorbovanih vrsta na površini elektrode. Za vrednost konstante $a=0$ (nema interakcija), a izoterma postaje jednaka Lengmirovoj izotermi.

Frojdlihova adsorpciona izoterma opisuje se sledećom jednačinom [121]:

$$\theta = K_{\text{ads}}^{\theta} c^{\frac{1}{n}} \quad (29)$$

gde je n mera adsorpcije, veća vrednost n ukazuje na porast adsorpcije.

Tjomkinova adsorpciona izoterma prikazana je sledećom jednačinom [122–124]:

$$\exp(f\theta) = K_{\text{ads}}^{\theta} c \quad (30)$$

Gde je f faktor heterogenosti površine. Tjomkinova adsorpciona izoterma pokazuje opadajuću linearnu zavisnost entalpije adsorpcije u zavisnosti od stepena pokrivenosti površine metala.

$$\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}}^{\theta} - r\theta \quad (31)$$

gde je $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ vrednost entalpije adsorpcije pri $\theta=0$, a r je Tjomkinova konstanta. Za srednje vrednosti stepena pokrivenosti površine ($0,3 < \theta < 0,7$) Tjomkinova izoterma se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$\theta = \frac{2,303RT}{r} \log C - \frac{2,303RT}{r} \log K' \quad (32)$$

gde je K' konstanta. Direktno određivanje adsorpcione izoterme na korodirajućem supstratu se može vršiti korišćenjem tehnike radioaktivnog obeležavanja, zatim spektroskopije infracrvene svetlosti sa Furijeovom transformacijom i primenom kvarcne mikro vage. Takođe se količina adsorbovanog inhibitora može odrediti merenjem vrednosti

kapacitivnosti dvojnog sloja ili gustine struje korozije. Ove posredne tehnike omogućavaju određivanje relativnih, ali ne i apsolutnih adsorpcionih izoterma. Površina elektrode se može opisati pomoću dva paralelna kapacitivna elementa koja predstavljaju površinu metala sa i bez inhibitora. Veza ukupne kapacitivnosti sa stepenom pokrivenosti elektrode se može izraziti sledećom jednačinom:

$$C = C_0(1-\theta) - C_{inh}\theta \quad (33)$$

gde su C_0 i C_{inh} kapacitivnosti (po jedinici površine) površine bez i sa inhibitorom, redom. Vrednost C_{inh} odgovara minimalnoj vrednosti kapacitivnosti, koja ostaje nepromenjena pri daljem povećanju koncentracije inhibitora u rastvoru. Iako u ovim uslovima dolazi do maksimalne adsorpcije, što ne znači da dolazi do formiranja potpunog monosloja na površini. Gustina struje korozije, j_{kor} , se može takođe predstaviti sledećom jednačinom.

$$j_{kor} = j_0(1-\theta) - j_{inh}\theta \quad (34)$$

Kada se utvrdi koji model adsorpcione izoterme prati process adsorpcije, grafičkim putem, iz zavisnosti stepena pokrivenosti i koncentracije inhibitora, određuje se konstanta ravnoteže adsorpcije, K_{ads}^θ . Promena slobodne Gibsove energije adsorpcije, ΔG_{ads}^θ se izračunava primenom sledeće jednačine:

$$K_{ads}^\theta = \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^\theta}{RT}\right) \quad (35)$$

Energija aktivacije za proces korozije se može izračunati iz Arenijusove jednačine:

$$j_{kor} = Fkc \exp\left(\frac{\pm \beta F}{RT} E_{kor}\right) = FcA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \exp\left(\frac{\pm \beta F}{RT} E_{kor}\right) \quad (36)$$

gde je k hemijska konstanta brzine reakcije, c koncentracija reaktanta na površini elektrode, β faktor simetrije, F Faradejeva konstanta, E_{kor} korozioni potencijal, E_a energija aktivacije procesa korozije, A je predeksponencijalni faktor, a znak eksponenta se bira prema tome da li je proces korozije katodno ili anodno kontrolisan.

U literaturi [125–127] se može naći podela inhibitora korozije prema uticaju temperature na energiju aktivacije procesa korozije, E_a , kao i na efikasnost inhibicije, η (%), u sledeće tri grupe:

1. Inhibitori korozije čija vrednost η opada sa porastom temperature, a vrednost E_a raste u prisustvu inhibitora korozije.
2. Inhibitori korozije na čiju vrednost η ne utiče promena temperature, dok vrednost E_a ne zavisi od prisustva inhibitora korozije u sistemu.
3. Inhibitori u čijem prisustvu sa povećanjem temperature rastvora raste vrednost η , dok se vrednost E_a procesa korozije smanjuje u prisustvu inhibitora.

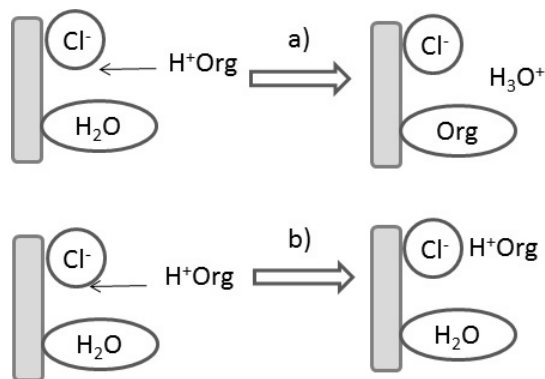
Ammar i El Khorafi [128] pretpostavljaju da do povećanja η sa porastom temperature dolazi usled specifične interakcije između površine Fe i inhibitora korozije. Sa druge strane smanjenje vrednosti E_a procesa korozije u prisustvu inhibitora u odnosu na neinhibirani sistem se objašnjava procesom hemisorpcije inhibitora na površini metala, dok u slučaju fizisorpcije inhibitora na površini dolazi do porasta vrednosti E_a procesa korozije. Putilova i saradnici [129] su pokazali da sa porastom temperature raste stepen pokrivenosti površine metala molekulima inhibitora, pri čemu proces korozije postaje kontrolisan procesom difuzije kroz sloj produkata korozije i film inhibitora. Ivanov i saradnici [130] smatraju da do povećanja η sa porastom temperature dolazi usled promene vrste adsorpcije, pri čemu autori pretpostavljaju da se inhibitor fizesorbuje na površini metala na nižim temperaturama, a hemisorbuje sa povećanjem temperature. Bentiss i saradnici [131] u svojoj studiji ističu da je u slučaju inhibicije korozije čelika u kiseloj sredini neutralnim molekulima zapravo reč o hemisorpciji, dok u slučaju inhibitora korozije u jonskom obliku preovlađuju elektrostatičke interakcije, tj. fizesorpcija. Popova i saradnici [132] su istakli da je predeksponencijalni faktor u Arenijusovoj jednačini heterogenih reakcija zapravo broj aktivnih centara na površini metala. Pretpostavlja se da adsorbovani molekuli inhibitora blokiraju najveći deo aktivnih centara na metalnoj površini sa najnižom vrednošću E_a . Sa

druge strane ovi aktivni centri imaju različite vrednosti E_a , pa se pretpostavlja da zapravo postoje dve mogućnosti: u slučaju porasta E_a u prisustvu inhibitora, inhibitor se adsorbuje na najaktivnijim mestima za adsorpciju (koja imaju najnižu energiju) i proces korozije se odvija pretežno na aktivnim mestima visoke vrednosti E_a . U slučaju smanjenja E_a u prisustvu inhibitora, niže vrednosti predeksponencijalnog faktora ukazuju na smanjenje broja aktivnih mesta na površini metala koja učestvuju u procesu korozije.

Interakcijom sa atomima metalne površine, inhibitor korozije utiče na proces rastvaranja metala. Blokiranje aktivnih reakcionih mesta na površini metala molekulima inhibitora korozije je dinamički proces, pri čemu adsorbovani molekuli inhibitora imaju izvesno vreme zadržavanja na metalnoj površini i na taj način učestvuju u velikom broju reakcionih koraka.

U rastvoru anjona, kao što Cl^- , Br^- ili I^- , organski inhibitor se takmiči sa adsorbovanim jonima za mesta na površini metala (Slika 3). U ovom tipu adsorpcije, protonovani inhibitor otpušta proton prilikom ulaska u električni dvojni sloj pri čemu se formira koordinaciono kovalentna veza, gde koordinacioni kompleks ima stabilnu molekulsku orbitalu sa elektronima baze i orbitalom metala.

Protonovani inhibitor može i da se elektrostatički adsorbuje na površinu prekrivenu halogenim jonima preko protonovanog vodonika. Ovaj tip adsorpcije potvrđuju slučajevi u kojima prisustvo određenih anjona povećava efikasnost organskog inhibitora [106]. Pokazano je da sinergistički efekat jona halogena raste u sledećem nizu: $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$, što se objašnjava porastom veličine anjona i njihove polarizabilnosti [133–135]. Kvaternerne amonijum soli supstituisanih imidazolinskih derivata u prisustvu I^- jona predstavljaju efikasan način kontrole korozije niskougljeničnog čelika u rastvoru sumporne kiseline [136,137]. Amini u prisustvu halogenih jona takođe ostvaruju veću efikasnost inhibicije korozije [138].



Slika 3. a) Kompetitivna adsorpcija i b) kooperativna adsorpcija između Cl⁻ jona i organskog inhibitora korozije.

U neutralnim sredinama površina metala je prekrivena oksidnim slojem, a reakcija koja se odvija na katodi je redukcija kiseonika. Inhibitori korozije imaju sposobnost da se adsorbuju na površinu metala, čak i kada je pokrivena slojem oksida [139]. Vrednosti entalpije adsorpcije inhibitora na površini pokrivenoj oksidom odgovaraju vrednostima hemisorpcije. Do snažnih interakcija dolazi usled interakcije dipola organskog molekula sa katjonima ili anjonima prisutnim na površini metala, koja je prekrivena slojem oksida. Ukoliko inhibitor u svojoj strukturi sadrži benzenov prsten dolazi do formiranja π -veza između benzenovog prstena i oksidnog sloja na površini metala [140]. Uloga inhibitora u neutralnoj sredini je da sačuva zaštitnu ulogu oksidnog sloja na površini metala. Oksidirajući inhibitori poput hromata reaguju sa oksidnim slojem i ugrađuju se u pasivni film. Hemijska reakcija izostaje u slučaju inhibitora koji nemaju oksidativna svojstva, poput fosfata, koji se ugrađuju u pasivni film zamenom sa površinskim oksidom ili hidroksidnim jonima. Neke grupe inhibitora popunjavaju pore u oksidnom sloju formirajući nerastvorne soli u reakciji sa jonima rastvorenog metala [141].

2.6.3. Efekat dvojnog sloja

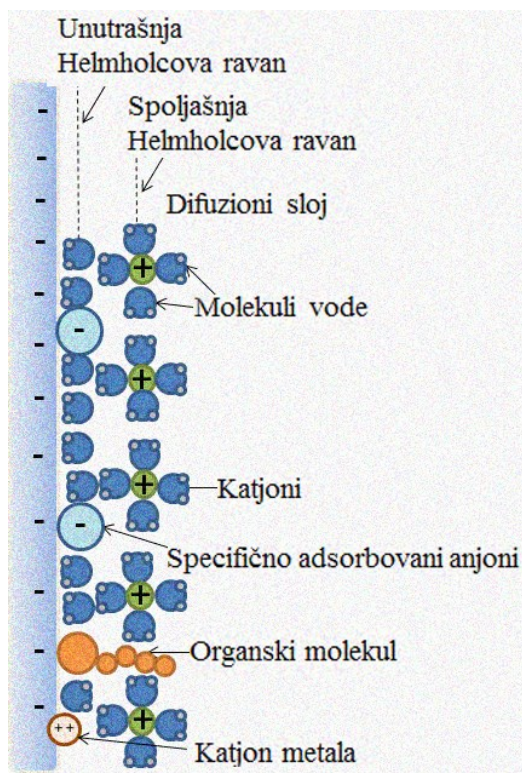
Električni dvojni sloj (EDL) ima vrlo važnu ulogu u inhibiciji korozije pre svega u procesu adsorpcije organskih molekula. Organski molekuli ulaze u električni dvojni sloj prilikom adsorbovanja na površini metala (u slučaju kompetitivne i kooperativne adsorpcije). Ulazak organskih molekula u EDL dovodi do promene njegovog sastava i

strukture (slika 4). Adsorpcija organskih molekula sa dugim ugljovodoničnim nizom povećava debljinu dvojnog sloja i smanjuje vrednost relativne permitivnosti. Kapacitivnost dvojnog sloja po jedinici površine, C_{dl} , može se opisati sledećom jednačinom:

$$C_{dl} = \frac{\varepsilon}{l} \quad (37)$$

gde je ε relativna permitivnost, a l debljina dvojnog sloja.

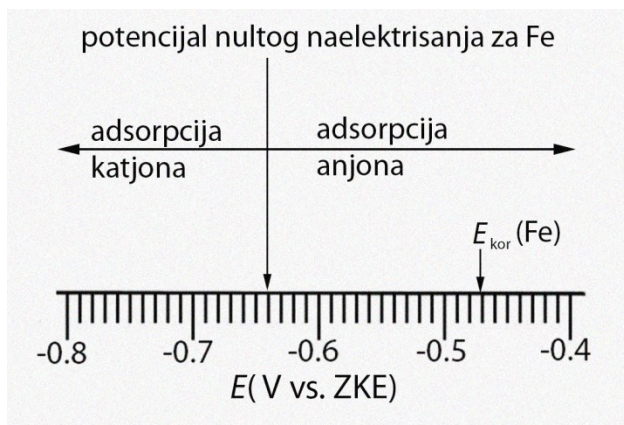
Smanjenje vrednosti C_{dl} nakon dodavanja inhibitora pokazuje da je inhibitor adsorbovan na površini metala. U slučaju katodne prenapetosti C_{dl} raste, usled adsorpcije H^+ jona, dok u oblasti anodne prenapetosti do rasta dolazi usled adsorpcije Cl^- jona na površini metala.



Slika 4. Električni dvojni sloj na graničnoj površini metal/rastvor u procesu adsorpcije organskog molekula.

2.6.4. Potencijal nultog naelektrisanja

Na međufaznoj površini metal/rastvor može se formirati višak negativnog ili pozitivnog naelektrisanja, što određuje ukupno naelektrisanje površine. Pozitivno naelektrisanje na površini privlači negativno naelektrisanje, kao što i višak negativnog naelektrisanja privlači pozitivno, pri čemu između ova dva slučaja, postoji potencijal elektrode na kom površina ima nulto naelektrisanje, a ovaj potencijal se zove potencijal nultog naelektrisanja električnog dvojnog sloja (eng. ZCP) [23]. Što je potencijal elektrode bliži vrednosti potencijala nultog naelektrisanja neutralni organski molekuli mogu lakše da se adsorbuju na metalnu površinu. Ovo posebno važi za one organske molekule koji se ne adsorbuju značajno u kompeticiji sa drugim površinski aktivnim vrstama, kao što su Cl^- joni. Vrednosti potencijala nultog naelektrisanja variraju sa prirodom rastvora, naročito ako su u rastvoru prisutni anjoni koji mogu da se adsorbuju na metalnoj površini. Ako je potencijal negativniji od potencijala nultog naelektrisanja favorizovana je adsorpcija pozitivno naelektrisanih čestica, dok je na pozitivnijim vrednostima potencijala favorizovana adsorpcija negativno naelektrisanih vrsta. Potencijal nultog naelektrisanja Fe je -0.40 V prema ZVE ili -0.64 V prema ZKE. Potencijal otvorenog kola Fe u rastvoru HCl, u prisustvu organskog inhibitora C11-diamina, je približno -0.46 V prema ZKE [79,142]. Može se zaključiti da je potencijal otvorenog kola Fe negativniji od njegovog potencijala nultog naelektrisanja, što ukazuje da postoji veća koncentracija negativnih jona (najverovatnije Cl^-) na međufaznoj površini (slika 5). Na osnovu toga sledi da na potencijalu otvorenog kola pored kompetitivne adsorpcije može doći i do kooperativne adsorpcije protonovanog oblika inhibitora korozije. Sa druge strane naelektrisanje samog inhibitora zavisi od slobodnih elektronskih parova, prisustva delokalizovanih π elektronskih oblaka, sistema aromatičnih heterocikličnih prstenova, funkcionalnih grupa koje sadrže elemente V ili VI grupe periodnog sistema. Većina organskih inhibitora poseduje najmanje jednu funkcionalnu grupu, koja predstavlja reakcioni centar.



Slika 5. Potencijal nultog naelektrisanja i potencijal otvorenog kola Fe u rastvoru HCl u prisustvu inhibitora korozije.

2.6.5. Uticaj molekulske strukture na efikasnost inhibitora korozije

Adsorpcija organskih molekula, a samim tim i njihova efikasnost kao inhibitora korozije, zavisi od sposobnosti molekula da donira elektrone, veličine molekula i njegove rastvorljivosti [118,143,144].

Baznost je pokazatelj sposobnosti molekula da donira elektronski par i formira koordinaciono kovalentnu vezu, pa tako jače baze predstavljaju bolje donore elektronskog para u poređenju sa slabim bazama. Organske baze se u kiselim rastvorima nalaze u svom protonovanom obliku, što se može predstaviti na primeru primarnih amina, koji se često primenjuju kao inhibitori korozije:



Kada se približi površini metala, molekul gubi proton tako da slobodni elektronski par interaguje sa metalnom površinom. Jačina baze se može predstaviti konstantom disocijacije, K_a njene konjugovane kiseline:

$$K_a = \frac{[\text{RNH}_2][\text{H}^+]}{[\text{RNH}_3^+]} \quad (39)$$

Veća vrednost pK_a ukazuje da je organsko jedinjenje bolja Luisova (Lewis) baza i da je bolji donor elektronskog para, a samim tim poseduje i veću sposobnost adsorpcije na površini metala.

$$pK_a = \log \frac{1}{K_a} \quad (40)$$

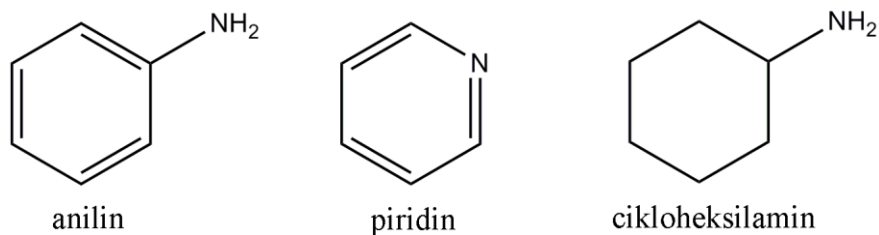
Drugi značajan faktor, koji utiče na adsorpciju organskog inhibitora je veličina molekula. Važi načelno pravilo da što je veća površina molekula, adsorpcija je bolja, samim tim je i inhibitor efikasniji. Međutim kada su u pitanju veoma veliki molekuli, poput polimera može doći do sternih smetnji između adsorbovanih lanaca na površini, pa je teško ostvariti potpunu pokrivenost površine kada su u pitanju veliki organski molekuli.

Treći faktor koji značajno utiče na hemisorpciju, a samim tim i efikasnost inhibicije, je rastvorljivost organskog molekula. Molekuli koji su manje rastvorljivi imaju veću tendenciju ka adsorpciji u poređenju sa inhibitorima veće rastvorljivosti, pa jedinjenja manje rastvorljivosti ostvaruju veći stepen pokrivenost metalne površine u poređenju sa više rastvornim jedinjenjima.

Uticao ova tri faktora može se predstaviti na primeru inhibicije korozije Fe u sumpornoj kiselini primenom iste koncentracije primarnih, sekundarnih i tercijarnih amina (RNH_2 , R_2NH i R_3N , redom) [145]. Efikasnost inhibitora opada u sledećem nizu $R_3N > R_2NH > RNH_2$, dok se efikasnost inhibicije povećava sa povećanjem dužine ugljovodoničnog lanca. Razlike u vrednosti pK_a su zanemarljive, pa se primenjuje još jedan kriterijum procene jačine baze, Taft-ova indukciona konstanta δ^* [146]. Ova konstanta ukazuje na sposobnost različitih funkcionalnih grupa u molekulu da prime ili doniraju elektronski par. Tako grupe sa pozitivnom vrednošću δ^* predstavljaju akceptore elektrona, dok elektron donorske grupe imaju negativnu vrednost δ^* konstante. Taftova konstanta se može primeniti samo u slučaju alifatičnih jedinjenja (linearna ili ciklična). Sposobnost doniranja elektronskog para, jačina baze i efikasnost inhibicije rastu od primarnih ka tercijarnim aminima. Takođe, efikasnost inhibitora raste sa povećanjem veličine molekula.

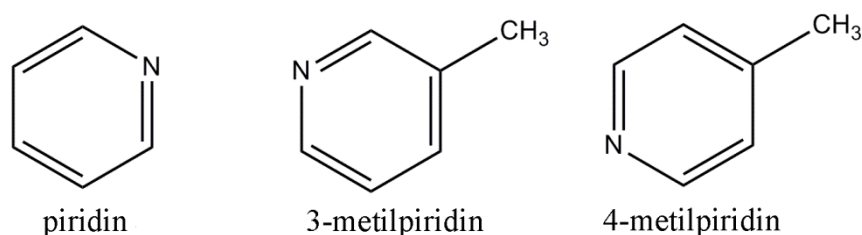
Veći molekuli okupiraju veći deo površine metala, a sa povećanjem molarne mase smanjuje se i rastvorljivost inhibitora.

Pokazano je da su alifatični ciklični amini generalno efikasniji inhibitori korozije u poređenju sa heterocikličnim i aromatičnim aminima [147,148]. Na slici 6 prikazan je redosled efikasnosti inhibicije korozije nekih šestočlanih cikličnih jedinjenja:



Slika 6. Poređenje efikasnosti inhibicije anilina, piridina i cikloheksilamina.

Važan faktor koji određuje efikasnost inhibitora korozije je jačina baze (tj. sposobnost doniranja elektronskog para). Ova tri jedinjenja imaju sličnu površinu molekula, kao i rastvorljivost. Sa druge strane priroda supstituenata na aromatičnim prstenovima utiče na dostupnost elektrona za formiranje hemijskih veza, a samim tim utiče i na efikasnost organskog inhibitora korozije. Supstituenti u prstenu imaju induktivni efekat na elektrondonorske centre, kao što je amino (-NH₂) grupa. Aromatični halogenidi (halogenareni) su jedinjenja u kojima je halogen direktno vezan za aromatični prsten. Halogeni spadaju u grupu supstituenata koji privlače elektrone i smanjuju elektronsku gustinu na ostalim supstituentima i u samom jezgru, a samim tim smanjenjuju i stepen zaštite od korozije. Sa druge strane grupe koje otpuštaju elektrone poput -CH₃ povećavaju negativno naelektrisanje kao i efikasnosti zaštite od korozije. Pri čemu -CH₃ grupa u para (1,4) položaju ima veći induktivni efekat nego -CH₃ grupa u meta (1,3) položaju. Dakle, redosled efikasnost za supstituisane piridine je prikazan na slici 7 [149].



Slika 7. Redosled efikasnosti inhibicije korozije za različite supstituisane piridine.

Nobe i saradnici [150,151] su pokazali da je u slučaju supstituisanih cikličnih organskih molekula efikasnost inhibitora u linearnoj zavisnosti sa Hamet-ovom konstantom, δ (Hammett). Hamet-ova konstanta predstavlja elektrofilnu konstantu supstituenta koja ukazuje na proširenu delokalizaciju. Ova konstanta ukazuje da li grupa ima sposobnost da prima (pozitivna vrednost δ) ili donira elektrone (negativna vrednost δ) [146]. Hamet-ova konstanta je slična Taft-ovoj konstanti, pri čemu se Hamet-ova konstanta primenjuje samo na ciklične molekule.

U slučaju primene supstituisanih benzoevih kiselina u kiselim rastvorima kao inhibitora korozije brzina korozije opada sa porastom sposobnosti supstituenata u prstenu da doniraju elektrone odnosno sa smanjenjem vrednosti δ . Slično ponašanje je primećeno kod benzotriazola gde takođe dolazi do porasta efikasnosti inhibicije u prisustvu elektron-donorskih grupa. Pored elektronske konfiguracije na efikasnost inhibitora utiče i prostorna konfiguracija molekula. Istraživanja su pokazala da molekuli polimera, koji se sastoje od većeg broja monomera, koji mogu da se adsorbuju na površini metala, imaju veću efikasnost inhibicije. U poređenju sekundarnih amina otvorenog niza i alicikličnih imina, sličnih molarnih masa i slične površine molekula, pokazano je da su aliciklična jedinjenja efikasniji inhibitori korozije nego njihovi analozi otvorenog niza. Ovaj efekat je najizraženiji kod alicikličnih jedinjenja sa 9 do 12 atoma ugljenika. Veća efikasnost alicikličnih jedinjenja je posledica ugaonog napona u prstenu, pri čemu dolazi do njegovog smanjenja hemisorpcijom jedinjenja na metalnoj površini.

Inhibitori koji se hemisorbuju na površini metala obično sadrže u svojoj strukturi elektron donorske heteroatome N, S, ili O. Efikasnost inhibicije korozije opada sa porastom elektronegativnosti heteroatoma u molekulu inhibitora. Tako su sumporna jedinjenja obično

efikasniji inhibitori korozije nego njihovi azotni analozi jer atom S ima manju elektronegativnost od atoma N, samim tim je bolji donor elektrona od N. Međutim jedinjenja S i Se su slabije rastvorna od odgovarajućih azotnih jedinjenja.

Helatna jedinjenja se najčešće koriste kao inhibitori korozije za zaštitu čelika u industrijskim rashladnim sistemima, zatim cinka i aluminijuma u različitim sredinama [152–154]. Veliko interesovanje za helatne inhibitore proizilazi iz potrebe da se inhibitori na bazi hromata zamene manje toksičnim jedinjenjima. Helatna jedinjenja su organski molekuli sa najmanje dve polarne funkcionalne grupe koji mogu da formiraju kompleksne molekule sa pojedinim metalnim jonima. Funkcionalne grupe mogu biti osnovne poput amino grupe ($-NH_2$), koja može da formira vezu doniranjem slobodnog elektronskog para, ili grupe poput karboksilne grupe ($-COOH$), koja formira koordinativnu vezu. Do helacije može doći interakcijom metalnih jona prisutnih u oksidnom filmu ili reakcijom metalnih katjona koji nastaju rastvaranjem metala pri čemu nastaje helatni kompleks velike molarne mase i niske rastvorljivosti koji se taloži na površini metala i formira barijerni film. Primeri helatnih agenasa su merkapto-acetatna kiselina, 8-hidroksihinolin i etilendiaminotetrasirćetna kiselina (EDTA).

2.6.6. Korišćenje inhibitora u sprečavanju lokalizovane korozije

Tačkasta korozija, kao i naponska korozija se mogu ublažiti korišćenjem inhibitora korozije. U slučaju tačkaste korozije upotreba inhibitora utiče na povećanje potencijala tačkaste korozije, dok kada je reč o koroziji u pukotinama inhibitor obično utiče na smanjenje brzine propagacije nastalih pukotina, smanjujući gustinu struje između unutrašnjosti pukotine metala i metala van pukotine. U slučaju naponske korozije, inhibitori mogu odložiti vreme pojave prslina povećanjem vremena potrebnog da se inicira formiranje prslina i smanjenjem brzine rasta postojećih prslina [3]. Sulfati povećavaju potencijal tačkaste korozije nerđajućeg čelika u rastvoru hlorida, dok inhibitori na bazi soli kapronske kiseline i hromata, sa povećanjem koncentracije, utiču na povećanje potencijala Fe [96,100,155]. Benzotriazoli (BTA) su poznati kao efikasni inhibitori korozije nerđajućeg čelika u rastvoru HCl [156].

2.6.7. Novi tipovi inhibitora korozije

U cilju očuvanja životne sredine, razvoj novih ekološki prihvatljivih inhibitora korozije usmeren je ka prirodnim biološkim, netoksičnim biorazgradivim molekulima. Početkom 20-tog veka melasa, biljna ulja, skrob, katran i ulja su takođe korišćeni u cilju zaštite metala od korozije [157,158]. Poslednjih godina, različiti organski molekuli, poput α -amino kiselina, koje predstavljaju komponente prirodnih proizvoda, a samim tim su i ekološki prihvatljive, se sve češće koriste kao inhibitori korozije [159–161]. Amino kiseline su molekularne jedinice koje čine proteine, gradivne blokove bioloških sistema. Pored toga što su netoksične i ne zagađuju okolinu, amino kiseline su pogodni inhibitori korozije jer sadrže i amino i karboksilnu funkcionalnu grupu koje se lako adsorbuju na metalnu površinu. Korišćenje amino kiselina i drugih prirodnih proizvoda, poput peptida, katehola, polisaharida i vitamina za zaštitu metala od korozije je predmet mnogih istraživanja [162–164]. Pored prirodnih molekula koriste se biljni ekstrakti, flavonoidi, alkaloidi, zatim tanini izdvojeni iz kore drveta, prirodna ulja, kao i životinski proteini [165–168].

2.6.8. Površinski aktivne supstance i formiranje površinskih filmova na metalima

Inhibitori korozije su najčešće po svojoj strukturi površinski aktivne amfifilne supstance. Površinski aktivne materije (PAM) su supstance koje se u niskoj koncentraciji adsorbuju na površini ili međufaznoj oblasti sistema, pri čemu menjaju slobodnu (površinsku) i međupovršinsku energiju, odnosno površinski ili međupovršinski napon. Hidrofobni regioni su najčešće zasićeni ili nezasićeni ugljovodonični lanci ili, ređe, sistemi sa heterocikličnim ili aromatičnim prstenovima. Hidrofilni regioni (polarne glave), zavisno od prirode hidrofilne grupe, mogu biti u formi anjona, katjona, cviterjona (amfoliti) ili nejonski, pa se tako sve PAM dele na: anjonske, katjonske, cviterjonske (amfoterne) i nejonske PAM.

Amfifilni inhibitori korozije se na površini polarnih rastvarača orijentišu tako da je polarna grupa molekula uronjena u tečnost, a nepolarni ugljovodonični lanac usmeren ka gasovitoj fazi, odnosno ka vazduhu. Pri niskim koncentracijama PAM će se postavljati na površini/međufazi i molekuli se adsorbuju na površini rastvora sve dok se ne postigne

zasićenje površine. Pri daljem povećanju koncentracije, amfifilni molekuli će formirati agregate približno sfernog oblika. U unutrašnjosti sfere su hidrofobni lanci koji su na taj način ponovo izolovani od vode. Polarne grupe amfifilnih molekula su na površini sfere i u kontaktu su sa jonima prisutnim u rastvoru i molekulima vode. Ovakvi agregati se nazivaju micidele, a koncentracija pri kojoj dolazi do formiranja micela naziva se kritična micelarna koncentracija (CMC). Micidele se mogu formirati i u nepolarnom rastvaraču, ali će u tom slučaju orijentacija amfifilnih molekula biti drugačija. Polarne hidrofilne grupe će biti u unutrašnjosti aglomerata, a nepolarni ugljovodonični lanci na površini i u kontaktu sa nepolarnim molekulima rastvarača.

Spontano formiranje micela u vodenom rastvoru površinski aktivne supstance objašnjava se hidrofobnim efektom. Termodinamička razmatranja formiranja micela pokazuju da je promena entalpije kao i promena entropije za njihovo formiranje pozitivna. Eksperimenti pokazuju da je sam prenos molekula ugljovodonika iz nepolarnog rastvarača u vodu najčešće egzoterman ($\Delta H < 0$). Činjenica da ne dolazi do spontanog rastvaranja ugljovodonika u vodi ($\Delta G > 0$) znači da je promena entropije ovog procesa negativna ($\Delta S < 0$). Uzrok smanjenja entropije koja sprečava rastvaranje ugljovodonika u vodi je formiranje solvatnog kaveza oko hidrofobnog molekula. To dovodi do smanjenja entropije sistema, jer se molekuli vode nalaze u manje neuređenoj konfiguraciji nego u čistoj vodi. Međutim, kada se više molekula ugljovodonika grupiše u klastere dolazi do oslobađanja izvesnog broja molekula vode koji mogu da se slobodno kreću, pri čemu dolazi do smanjenja stepena uređenosti rastvarača, odnosno neto povećanje entropije sistema. Usled povećanja entropije dolazi do spontane asocijacije nepolarnih molekula u polarnom rastvaraču. Opisani efekat naziva se hidrofobni efekat. Izvestan doprinos povećanju entropije sistema predstavlja i to što nepolarni lanci u unutrašnjosti micela imaju znatno veću slobodu kretanja nego kada se kao pojedinačni molekuli nalaze u kavezu od orijentisanih molekula vode.

Broj molekula koji čine jednu micelu je karakterističan za svaku površinski aktivnu supstancu, pa stoga povećanje koncentracije u rastvoru ne dovodi do rasta micela već do povećavanja njihovog broja. Broj molekula u miceli se naziva agregacioni broj. On zavisi od osobina amfifilnog molekula, temperature, prisustva drugih supstanci u rastvoru itd.

Kada se porede amfifilni molekuli sa homologim ugljovodoničnim nizom, zapaža se da sa povećanjem broja C atoma agregacioni broj raste. Smanjenje hidrofilnosti polarne grupe, npr. usled povećanja koncentracije elektrolita, dovešće do povećanja agregacionog broja, jer će se tako smanjiti odbojne interakcije između polarnih grupa i omogućiti njihovo gušće pakovanje. Kritična micelarna koncentracija veoma zavisi od karakteristika amfifilnog molekula.

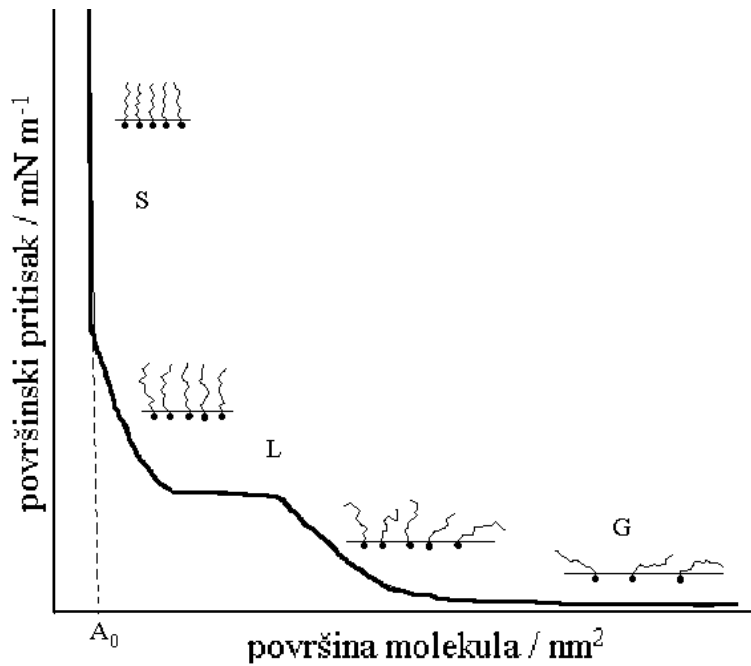
Sa povećanjem temperature rastvorljivost većine jonskih površinski aktivnih supstanci kontinualno raste da bi pri nekoj temperaturi rastvorljivost počela još brže da raste, što se zapaža kao prelom na krivoj zavisnosti koncentracije površinski aktivne supstance od temperature. Temperatura preloma naziva se Kraftova temperatura (Krafft). Iznad Kraftove temperature usled naglog povećanja rastvorljivosti dostiže se CMC, kada micelle postaju termodinamički povoljniji oblik od pojedinačnih molekula. Vrednost Kraftove temperature zavisi od dužine hidrofobnog lanca i od prirode polarne grupe. Nejonske površinski aktivne supstance ne pokazuju Kraftovu temperaturu. Kod njih povećanje temperature može dovesti do formiranja velikih agregata koji se izdvajaju kao posebna faza, što dovodi do zamućenja rastvora. Karakteristična temperatura na kojoj se to događa naziva se tačka zamućenja.

Supstance koje su nerastvorne u vodi, kao što su npr. masti, alifatični i aromatični ugljovodonici i mnoge druge organske supstance, mogu da se rastvore u micelarnom rastvoru površinski aktivne supstance i formiraju termodinamički stabilan izotropan rastvor. Ova pojava se zove solubilizacija. S obzirom da do solubilizacije dolazi samo iznad CMC, zaključeno je da se u vodi nerastvorna supstanca, u stvari, rastvara i deponuje u miceli. S obzirom da se unutrašnjost micelle može shvatiti kao mala kap tečnog ugljovodonika, nepolarni molekuli će se naći u unutrašnjosti micelle. Ako solubilizovani molekul sadrži polarnu grupu, nalaziće se u omotaču micelle i to orijentisan tako da polarna grupa bude usmerena ka polarnoj grupi micelle, odnosno ka rastvaraču. Ako pak sadrži dve polarne grupe, nalaziće se na površini micelle kao most između dve polarne grupe molekula koji grade micelu. Utvrđeno je da količina solubilizovane supstance raste sa povećanjem koncentracije površinski aktivni supstance, odnosno sa povećanjem broja micela u rastvoru. Ako se uporedi sposobnost solubilizacije različitih tipova površinski aktivnih molekula sa

istim ugljovodoničnih nizom, zapaža se sledeći redosled: nejonski > katjonski > anjonski. Ovo se objašnjava time da su micelle nejonskih površinski aktivnih molekula rastresitije (manje gusto pakovane), pa solubizovani molekul može da se uključi u strukturu micelle, a da je bitno ne naruši.

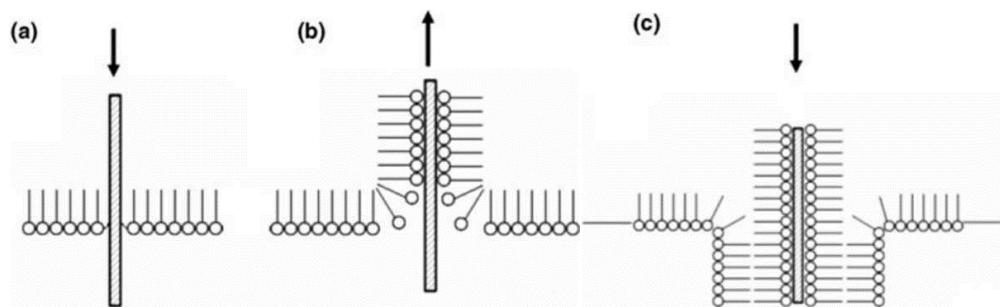
2.6.9. Samouređeni monoslojevi kao inhibitori korozije

Samouređeni monoslojevi raznih jedinjenja pokazali su se kao dobar način zaštite površine metala od korozije. Glavna karakteristika je mali utrošak hemikalija za postizanje visoke efikasnosti. Samouređeni monoslojevi i Lengmir-Bladžetovi filmovi predstavljaju novi pristup zaštiti od korozije upotrebom inhibitora. U slučaju samouređenih monoslojeva kao što i samo ime kaže reč je o jednom molekulskom sloju inhibitora, dok se Lengmir-Bladžetovi filmovi sastoje od jednog do nekoliko monoslojeva molekula inhibitora. Čine ih orijentisani nerastvorni monoslojevi, poput stearinske kiseline, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$, koja sadrži površinski aktivnu polarnu grupu, $-\text{COOH}$, i nepolarni ugljovodonični niz, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}$. Film se formira prvo rastvaranjem jedinjenja u pogodnom rastvaraču i zatim izlivanjem na čistu površinu vode. Posle isparavanja rastvarača, polarna grupa stearinske kiseline nalazi se u površini vode, a ugljovodonični niz je orijentisan ka spolja. Film se nalazi u koritu, koje se naziva Lengmirova vaga, jedan kraj je fiksiran, dok se drugi kraj može pomerati. Pomeranjem barijere film se komprimuje i dobija se zavisnost primenjene sile od površine filma, kao što je prikazano na slici 8.



Slika 8. Šema zavisnosti sila-površina u slučaju formiranja monosloja pomoću Lengmirove vage [110].

Sa smanjenjem površine filma molekuli dolaze u međusobni kontakt i film se transformiše iz tečnog u kondenzovano stanje. Kada se metal potopi u formirani kondenzovani film, dolazi do njegovog prenosa na metalnu površinu. Najpre se polarne grupe adsorbuju na metalnoj površini, a ugljovodonični niz je orijentisan ka elektrolitu, normalno na površinu. Naknadnim potapanjima se može uticati na debljinu formiranog filma. Orijentacija novih slojeva je prikazana na slici 9.



Slika 9. Formiranje višemolekulskih slojeva sukcesivnim potapanjem metalnog uzorka [169].

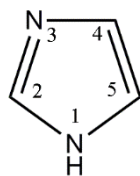
Molekuli katjonskih PAM formiraju micelle sfernog oblika usled postojanja odbojnih sila između naelektrisanih polarnih grupa. Odbojne sile takođe predstavljaju ključni parametar koji određuje maksimalnu gustinu pakovanja molekula inhibitora u adsorbovanom filmu. Na samu površinu, koju molekuli inhibitora zauzimaju na metalnoj površini, može se uticati izborom inhibitora korozije određene molekulske strukture. Bis ciklična jedinjenja, koja se sastoje iz dva ugljovodonična niza, čije su polarne glave povezane, zatim amonijum soli sa više ugljovodoničnih nizova, kao i dodatak drugih PAM može uticati na gustinu pakovanja molekula inhibitora u adsorbovanom filmu.

Lengmir-Bladžetovi filmovi stearinske kiseline deponovani na površini Fe pokazali su kratkoročnu zaštitu od korozije u rastvoru u 0,1 M NaCl, dok se poboljšana efikasnost inhibicije ostvaruje povećanjem broja monoslojeva deponovanih na površini metala [170,171]. Sa druge strane Lengmir-Bladžetovi filmovi dodeciltrietilamonijum-bromida i oktadekanola na površini Fe predstavljaju efikasne inhibitore korozije u prisustvu CO₂ gasa [169].

Sličan pristup podrazumeva upotrebu samouređenih monoslojeva, gde se gusto pakovani uređeni sloj formira adsorpcijom iz organskog rastvarača na metalnoj površini. Metal sa formiranim samouređenim monoslojem se zatim prenosi u odgovarajući elektrolit. Za alkiltiole (opšte formule R-SH) i srodna jedinjenja je takođe pokazano da su efikasni inhibitori korozije Fe i Cu u različitim sredinama. Funkcionalna -SH grupa alkanskog tiola se adsorbuje na površini metala, a ugljovodonični lanac je orijentisan normalno na površinu. Pokazano je da su imidazolinski derivati supstituisani stearinskom kiselinom efikasni inhibitori korozije Fe i zaštitu ostvaruju formiranjem samouređenih monoslojeva na metalnoj površini [172].

2.6.10. Supstituisani imidazolinski derivati kao inhibitori korozije

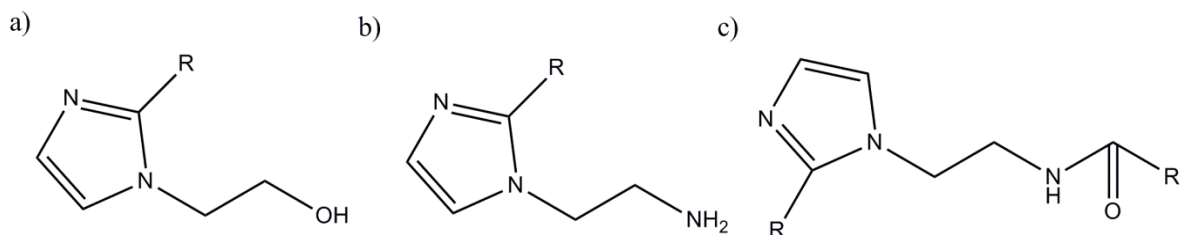
Supstituisani imidazolinski derivati posebnu primenu su našli kao inhibitori korozije niskougljeničnog čelika u industriji nafte i gasa. Imidazol je planarni petočlani heterociklični prsten koji u svom molekulu ima tri ugljenikova atoma i dva azotova atoma u položaju 1 i 3 pa se naziva i 1,3-diazol. Molekulska struktura imidazolovog prstena prikazana je na slici 10.



imidazol

Slika 10. Molekulska struktura imidazolovog prstena.

Sustituisani imidazolinski derivati u položaju 1 mogu sadržati aminoetil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), hidroksietil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), amidoetil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHR}$) ili metil grupu ($-\text{CH}_3$), u položaju 2 alkil ili aril grupe dugog niza (15 do 17 C atoma) i u položaju 3 metil grupu [173] (slika 11). Jovančićević i saradnici [174] su istakli da upravo dužina ugljovodoničnog lanca ima ključnu ulogu u sprečavanju pojave korozije.



Slika 11. Molekulska struktura: a) aminoetil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), b) hidroksietil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) i c) amidoetil ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONHR}$) supstituisanog imidazolinskog derivata.

Supstituisani imidazolinski derivati spadaju u grupu jedinjenja relativno niske toksičnosti, koja nisu štetna za okolnu sredinu, što ih čini pogodnim inhibitorima korozije [175]. Oni se najčešće hemisorbuju na površini metala i na taj način u znatnoj meri usporavaju brzinu korozije metala [176,177]. Pokazano je da dobra inhibitorska svojstva ispoljavaju na atmosfersku koroziju i koroziju u kiseloj sredini.

Teorija o mehanizmu samouređenog monosloja predlaže da se supstituisani imidazolinski derivati adsorbuju na metalnoj površini preko polarne grupe, koja predstavlja donor elektronskog para, Luisovu bazu, dok površina metala predstavlja Luisovu kiselinu, odnosno akceptor elektronskog para [172,178]. Struktura ovog samouređenog sloja zavisi,

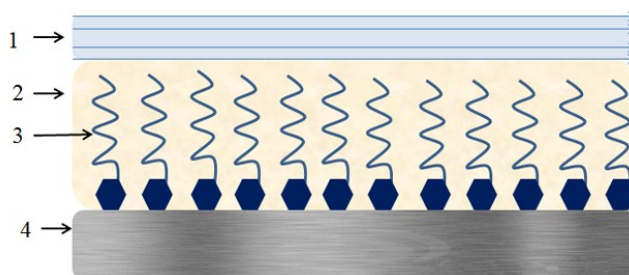
pre svega, od same molekulske strukture polarnog regiona. Raspored molekula u formiranom monosloju određuju veličina i oblik supstituisane imidazolinske polarne grupe, kao i sterne smetnje između polarnih grupa adsorbovanih na metalnoj površini. Nepolarni ugljovodonični nizovi se nalaze pod nekim uglom u odnosu na metalnu površnu i formiraju hidrofobnu difuzionu barijeru prema korozivnoj sredini [172].

Efikasnost inhibitora korozije određuje sama rastvorljivost inhibitora korozije, dužina hidrofobnog ugljovodoničnog lanca, priroda supstituentske grupe, kinetika transporta, brzina procesa adsorpcije, kao i organizovanje molekula i formiranje stabilnog monosloja. Kako se imidazolinski derivati koriste kao inhibitori korozije u industriji nafte i gasa, često se dodaju u dvofazne sisteme voda/ulje, pa značajnu ulogu ima i proces raspodele inhibitora u svakoj od faza. Usled male rastvorljivosti u vodi vreme potrebno da se inhibitor korozije transportuje do površine metala i formira monosloj značajno zavisi od dužine hidrofobnog lanca, što objašnjava nagli pad efikasnosti inhibicije za ugljovodonične lance koji u svojoj strukturi sadrže više od 21 C atoma [178,179]. Pretpostavlja se da je kinetika inhibicije pre svega difuziono kontrolisana a da se formiranje monosloja inhibitora korozije može aproksimirati Lengmirovom adsorpcionom izotermom.

2.6.11. Inhibitori korozije za sprečavanje pojave unutrašnje korozije u cevima

Različite vrste organskih jedinjenja se mogu primeniti u sprečavanju pojave korozije ubrizgavanjem u tečnu fazu cevovoda [180–183].

Prema klasičnom mehanizmu inhibicije molekul inhibitora korozije ostvaruje vezu sa površinom čelika ili produktima korozije na površini preko reaktivne polarne glave (slika 12). Hidrofobni niz privlači film ugljovodonika i tako formirani sloj štiti površinu čelika od korozivne tečne faze [184]. Poznati inhibitori koji formiraju filmove na površini čelika su supstituisani anhidridi sukcinatne kiseline, amin imidazolini, kao i fosfatni estri [181]. Inhibitori se periodično ubrizgavaju u tok tečnosti u cevovodima pri čemu je najvažnija postojanost formiranog filma u uslovima protoka i smicajnog napona koji se javljaju u cevima.



Slika 12. Shema mehanizma formiranja filma inhibitora (1-protočna vodena faza, 2-faza ugljovodonika, 3-molekul inhibitora korozije, 4-površina čelika).

Određeni inhibitori su posebno formulisani da štite čelik od korozije u prisustvu CO_2 . Chokshi i saradnici [33] su pokazali da određeni supstituisani imdazolinski derivati smanjuju brzinu katodne i anodne reakcije, pri čemu prisustvo inhibitora utiče na smanjeno formiranje FeCO_3 na površini čelika. Navodi se da do ovog efekta najverovatnije dolazi usled smanjene koncentracije Fe^{2+} jona na površini čelika, pri čemu u prisustvu inhibitora korozije i formiranog sloja produkata korozije uvek dolazi do smanjenja brzine korozije.

Henry i saradnici [185] su proučavali inhibitor korozije na bazi bis kvaternerne amonijumove soli, pri čemu je pokazano da su ova jedinjenja efikasniji inhibitori korozije od mono kvaternernih amonijumovih soli. Autori su povećanu efikasnost jedinjenja objasnili interakcijom metalnih katjona koji nastaju rastvaranjem metala sa molekulima inhibitora, pri čemu nastaje helatni kompleks velike molarne mase i niske rastvorljivosti koji se taloži na površini metala i formira barijerni film.

Tsui i saradnici [186] su proučavali koroziju u prisustvu CO_2 kao i formiranje proizvoda korozije na unutrašnjoj površini cevi za transport nafte i gasa. Pokazali su da prisustvo korozionih produkata može uticati na efikasnost inhibitora korozije.

Wong i saradnici [187] su proučavali adsorpciju kvaternernih amonijum soli na površini prekrivenoj sa FeCO_3 i pokazali su da ispitivani inhibitori korozije utiču pozitivno na taloženje karbonata na površini čelika, a samim tim utiču i na poboljšanje zaštitnih svojstava formiranog sloja. Formirani kristali karbonata su u prisustvu inhibitora korozije bili sitniji, pri čemu je pokazano da je brzina korozije najmanja kada je koncentracija Fe^{2+} jona u rastvoru veća od 100 ppm_v, a koncentracija ispitivanog inhibitora 50 ppm_v. Wong i

saradnici su takođe ispitivali interakciju između FeCO_3 i tri tipa inhibitora: kvaternerne amonijumove soli, imidazolinskog derivata i fosfatnog estera. Pokazano je da se u prisustvu kvaternernih amonijumovih soli formira FeCO_3 u vidu gusto pakovanih sitnijih kristala. Merena vrednost impedancije je bila dvostruko veća u poređenju sa FeCO_3 na čeliku bez dodatog inhibitora. Sa druge strane kada se u sistem dodaju 50 ppm_v imidazolinskog derivata i 100 ppm_v Fe^{2+} jona dolazi do formiranja filma značajno veće otpornosti. Ovi rezultati ukazuju na sinergističko dejstvo imidazolinskog derivata i Fe^{2+} jona, koji zajedno formiraju film koji smanjuje brzinu korozije i povećava vrednost otpornosti elektrolita u porama prevlake. Imidazolinski derivat sprečava rast FeCO_3 , a autori tvrde da dolazi do formiranja kompleksa između Fe^{2+} jona i imidazolinskog inhibitora.

Inhibitori za sprečavanje korozije u prisustvu H_2S sa ili bez CO_2 moraju biti efikasni u uslovima formiranja FeS filma ili mešovityh korozionih produkata koje čine FeS i FeCO_3 . [174,188].

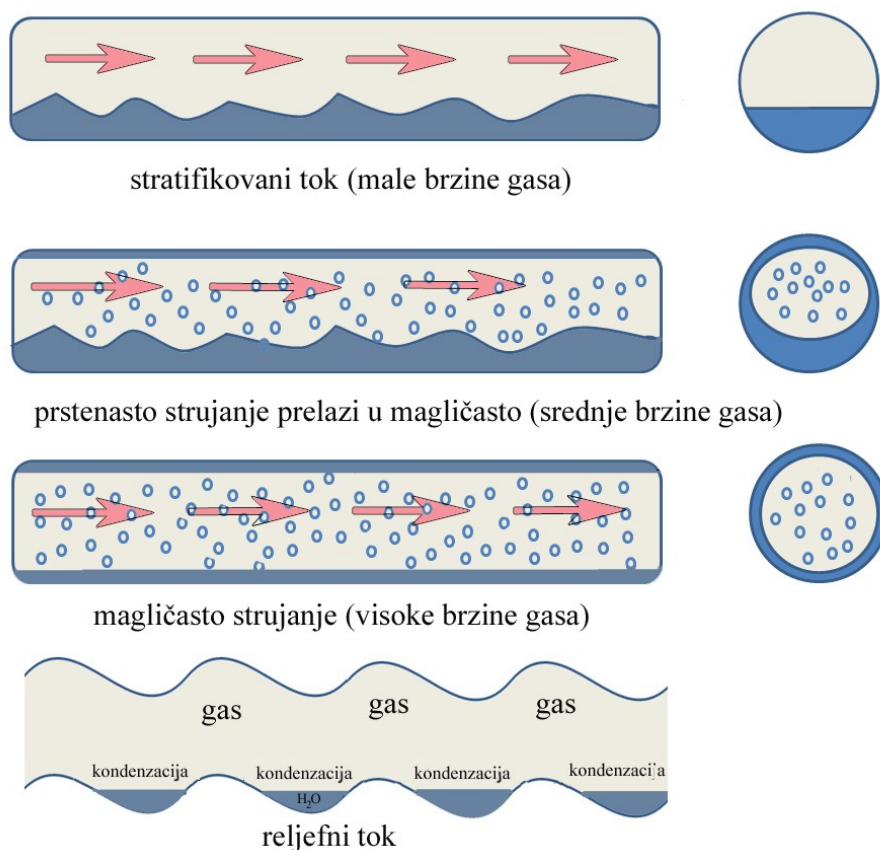
U industriji nafte i gasa se primenjuju smeše različitih jedinjenja, čiji je sastav zaštićen i nije javno dostupan. Ove smeše su najčešće formulisane za specifične uslove i sadrže nekoliko površinski aktivnih jedinjenja, zatim polarne ili nepolarne rastvarače pri čemu inhibitorska smeša može biti rastvorljiva u vodi ili ulju, zatim isparljiva ili se može dobro dispergovati u bilo kojoj od ove tri faze.

2.7. METODE ZAŠTITE OD KOROZIJE U USLOVIMA KONDENZACIJE

Konvencionalne metode inhibicije, poput ubrizgavanja inhibitora korozije nisu efikasne jer uslovi toka fluida onemogućavaju inhibitor da formira zaštitni sloj u delovima cevi gde dolazi do kondenzacije. U cilju sprečavanja korozije neophodno je razviti nove metode nanošenja inhibitora na unutrašnju površinu cevi. Iako neke metode zaštite od korozije u uslovima kondenzacije mogu biti efikasne, dokazano je da su one izuzetno skupe.

Postoje dve glavna pristupa kad je reč o zaštiti od korozije u uslovima kondenzacije. Prvi pristup je smanjenje brzine kondenzacije vode i postiže se postavljanjem toplotne izolacije kao i nanošenjem zaštitnih premaza. Drugi pristup se zasniva na transportu inhibitora korozije do delova cevi izloženih koroziji u uslovima kondenzacije.

Kontinualno ili periodično injektiranje inhibitora podrazumeva ubrizgavanje inhibitora korozije u cevi za transport nafte i gasa. Inhibitor se iz rezervoara izvlači uz pomoć crpke i na pogodnim lokacijama, kao što su pumpne stanice, pomoću pumpe dalje injektira u tok fluida u cevi. U uslovima trubulentnog toka ostvaruje se potpuna pokrivenost unutrašnje površine cevi od 360°. Međutim, nedostaci ove metode se pre svega odnose na promene u režimu toka od mesta ubrizgavanja inhibitora. Neki od režima toka koji se javljaju u cevima su dati na slici 13.



Slika 13. Vrste višefaznog toka u cevima za transport nafte i gasa.

Chen i saradnici [189] su razvili mehanističko-hemijsko-disperzioni model koji omogućava optimizaciju uslova injektiranja inhibitora korozije u cevi, kao i eventualnu procenu minimalne neophodne koncentracije inhibitora u tečnoj fazi da bi se ostvarila maksimalna efikasnost inhibicije korozije. Model uzima u obzir raspodelu faza ulje/voda/gas u cevi, brzinu protoka, koncentraciju i raspodelu inhibitora u međufaznoj

oblasti voda/ulje kao i procese adsorpcije i desorpcije inhibitora i formiranje hidrofobnog filma na zidu cevi.

Freeman i saradnici [190] su opisali metodu injektiranja inhibitora u cev pod visokim pritiskom kroz mlaznicu. Prilikom ekspanzije inhibitor prelazi u dvokomponentni fluid odnosno mešavinu gasa i tečnosti i na taj način dospeva u obe faze u cevi. Inhibitori koji se primenjuju su najčešće rastvorljivi u vodi. Uslovi toka u cevi treba da omoguće transport inhibitora iz tečne faze do svih delova cevi.

Erickson i saradnici [191] su ispitivali mogućnost transporta kapljica vode iz tečne faze sa dna cevi zajedno sa inhibitorom korozije povećanjem brzine protoka gasa. Međutim, u navedenim uslovima ostvaren je transport manje od 1 vol. % kapljica do vrha cevovoda, pri čemu je koncentracija inhibitora bila zanemarljiva usled mešanja sa kondenzovanom vodom.

Isparljivi inhibitori korozije (eng. VCI) predstavljaju obećavajuću metodu inhibicije korozije u uslovima kondenzacije. Kada se dodaju u tečnu fazu isparljivi inhibitori korozije deluju kao neutralizatori ili formiraju zaštitni film na unutrašnjoj površini cevi. Ovi inhibitori isparavaju i adsorbuju se na svim površinama koje se nalaze u datom prostoru. Inhibitori gasovite faze se koriste za zaštitu metalnih površina u skladištenju ili transportu, kao i u zaštiti elektronskih materijala, kao što su kondenzatori. Isparljivi inhibitori su dostupni bilo u tečnom ili čvrstom stanju često kao deo konvencionalnih inhibitorских smeša. Napon pare isparljivih inhibitora mora biti dovoljno visok da bi se obezbedila dovoljna koncentracija inhibitora u zatvorenom prostoru, ali i dovoljno niska da bi se ostvarila što duža zaštita. Čvrsti isparljivi inhibitori imaju napon pare u opsegu 10^{-4} Pa do 10^{-2} Pa. Inhibitor najpre isparava, a zatim se iz parne faze adsorbuje na metalnu površinu. Mehanizam inhibicije isparljivih inhibitora je sličan mehanizmu inhibicije koja se ostvaruje iz vodenih rastvora uz formiranje veze sa metalnom površinom ili oksidnim filmom na površini. Isparljivi inhibitori su najefikasniji na visokim vrednostima relativne vlažnosti vazduha kada dolazi do kondenzacije isparljivog inhibitora i formiranja zaštitnog sloja na metalnoj površini. Martin i saradnici [192] su testirali primarne, sekundarne i tercijarne amine kao isparljive inhibitore. Mikšić i saradnici [193] su ispitivali zaštitna svojstva smeša na bazi azola i etinola, pri čemu je u prisustvu nekih smeša na bazi etinola i onih koji sadrže

sumpor došlo do pojave lokalizovane korozije. Kako su inhibitori korozije nestabilna jedinjenja, ravnoteža se uspostavlja između tečne faze, gasovite faze i kondenzovane tečnosti na vrhu [194]. Sa druge strane se nameće izazov pronalaženja ispraljivog hemijskog jedinjenja koje će obezbediti efikasnu zaštitu od korozije, pri čemu je poznato da su inhibitori korozije obično kompleksna organska jedinjenja dugog niza dok su ispraljiva jedinjenja molekuli male molarne mase [195]. Korišćenje ispraljivih jedinjenja može biti sporno iz bezbednosnih razloga, zbog njihove potencijalne zapaljivosti.

Schmitt i saradnici [196] su ispitivali uticaj određenih hemijskih jedinjenja koja bi omogućila rasprostiranje filma inhibitora preko cele unutrašnje površine cevi. Autori tvrde da pažljivo formulisana smeša inhibitora korozije i sredstava za njihovo rasprostiranje može da obezbedi optimalnu zaštitu od korozije čak i u uslovima visoke brzine kondenzacije. Agenti za rasprostiranje su površinski aktivne materije poput perfluorovanih organskih jedinjenja, koja smanjuju površinski napon tečne faze i pri veoma niskim koncentracijama.

Kako konvencionalno ubrizgavanje inhibitora nije moguće u određenim uslovima i ne utiče efikasno na smanjenje brzine korozije u uslovima kondenzacije, mnoge inovativne tehnike su razvijane sa ciljem da se izvrši prenos inhibitora korozije do delova cevi izloženih ovom tipu korozije.

Gunaltun i saradnici [55] su primenili šaržni tretman za sprečavanje pojave korozije u uslovima kondenzacije. Inhibitor korozije je ubrizgan između dva polimerna klipa koja se potiskuju duž cevi protokom fluida (eng. pigs). Sprovedeno istraživanje imalo je za cilj da se identifikuje potrebna brzina kretanja ovog sistema, učestalost tretmana, kao i optimalna koncentracija inhibitora. Nedostaci ove metode inhibicije su pre svega prekid proizvodnje, a samim tim i otežana realizacija neophodne učestalosti tretmana. Van Gelder i saradnici [197] su pokazali da smeša inhibitora, u koncentraciji od 5 vol %, treba da ostvari kontakt od najmanje 10 s sa površinom cevi, kao i da prisustvo ugljovodonika u cevi može smanjiti efikasnost inhibitora korozije. Kontaktno vreme omogućava inhibitoru korozije da se rasporedi na površini cevi, adsorbuje i ostvari fizičke ili hemijske veze sa metalom ili korozionim produktima na površini. Optimizacija ove metode je vršena merenjem uticaja različitih parametara na debljinu adsorbovanog sloja inhibitora kao što su: vrsta inhibitora,

kontaktno vreme, vrste rastvarača, stepen razblaženja, kao i smicajni napon u cevima. Pokazano je da je stepen pokrivenosti površine cevi važniji pokazatelj efikasnosti inhibitora od same debljine adsorbovanog sloja [198]. Glasgow i saradnici [199] su istakli da inhibitori korozije zapravo imaju ulogu da formiraju zaštitni sloj, odnosno barijeru prema korozivnoj sredini. Pokazano je da inhibitori rastvorljivi u ulju imaju bolja zaštitna svojstva od onih koji se rastvaraju u vodi. U slučaju dugotrajne upotrebe naftne bušotine dolazi do njenog iscrpljivanja i povećanja udela vode, pa je samim tim otežana primena inhibitora korozije rastvorljivih u ulju. De Marco i saradnici [200] su ispitivali adsorpciju 16 različitih inhibitora korozije. Pokazano je da se inhibitori na bazi anhidrida sukcininske kiseline hemisorbuju na površini niskougljeničnog čelika formiranjem Fe (II) / Fe (III) dikarboksilatnog kompleksa. Autori su istakli da inhibitori korozije najveće efikasnosti zapravo privlače sloj ugljovodonika koji povećava hidrofobnost adsorbovanog sloja inhibitora korozije i trajanje njegovih zaštitnih svojstava.

Drugu metodu zaštite od korozije (eng. V-jet pig) čini sistem mlaznica koje na principu diferencijalnog pritiska i Venturi efekta pod uglom od 45° raspršuju tečnu fazu sa dna cevi, koja sadrži inhibitor (slika 14).



Slika 14. V-jet pig (PPSA seminar 2013, Pigging Products & Services Association).

Na ovaj način raspršeni oblak inhibitora pokriva celokupnu unutrašnjost cevi. Ova metoda efikasno kontroliše koroziju u uslovima kondenzacije ali zahteva instalaciju posebne opreme za lansiranje i prihvatanje sistema za raspršivanje inhibitora i kao u prethodnom slučaju sprovođenje ove metode zahteva usporavanje i eventualni prekid proizvodnje [190]. Pokazano je da je ispitivani sistem za raspršivanje inhibitora efikasniji

ukoliko se primeni u kombinaciji sa sistemom za čišćenje cevi koji služi za uklanjanje produkata korozije i omogućava inhibitoru korozije da lakše ostvari kontakt sa površinom metala. Shouse i saradnici [201] su testirali unapređeni sistem dvostepenog nanošenja dve inhibitorske smeše. Sistem se sastoji iz kombinovanog šaržnog i sistema za raspršivanje, koji omogućava ostvarivanje potpune pokrivenosti unutrašnje površine cevi. Najpre se nanosi prva komponenta koja se vezuje za površinu metala, nakon čega se nanosi druga komponenta smeše, koja se vezuje za prvu komponentu i na taj način omogućava zaštitu cevi. U prisustvu dvokomponentne smeše dolazi do značajne redukcije brzine korozije u poređenju sa konvencionalnim inhibitorima, kao i do smanjenog taloženja voska na unutrašnjoj površini cevi za transport sirove nafte.

Jedna od metoda za zaštitu od korozije u uslovima kondenzacije podrazumeva upotrebu gelirane tečnosti ili ulja kao nosača inhibitora korozije. Polimerna jedinjenja kao što su galaktomanani, hidroksimetil celuloza i ksantan imaju osobine tečnosti ali su veoma viskozni i mogu se primenjivati u kombinaciji sa šaržnim sistemima, kao i sa sistemima za čišćenje cevi. U geliranu tečnost se dodaje inhibitor korozije, čija kompatibilnost sa gelom mora biti testirana pre upotrebe [202]. Gel se prilagođava unutrašnjoj površini cevi i omogućava ostvarivanje kontakta uz smanjenu mogućnost zaglavljivanja u cevi [203]. Uzu i saradnici [204] navode da inhibitor u koncentraciji od 20 vol. % u gelu može efikasno da se primeni za nanošenje inhibitora na unutrašnju površinu cevi. Nedostatak ove metode jeste neophodnost dezintegriranja gela na kraju tretmana dodatkom sredstava za razbijanje gela.

Monoetilen-glikol se obično ubrizgava u cevovode kako bi se sprečilo formiranje metan hidrata (klatrat metana), koji kada prisutan u značajnim količinama smanjuje parcijalni pritisak vodene pare u gasovitoj fazi, dovodi do smanjene kondenzacije vodene pare, a samim tim i utiče na brzinu korozije u uslovima kondenzacije. Pokazano je da se sadržaj glikola u gasovitoj fazi smanjuje u prisustvu ugljovodonika u kondenzatu, što dovodi do povećanja korozije u uslovima kondenzacije [205].

U ovoj disertaciji biće ispitivana nova metoda inhibicije korozije, koja se zasniva na ubrizgavanju inhibitora korozije u penu kao nosač sa ciljem da se obezbedi ravnomerno nanošenje inhibitora u uslovima kondenzacije. Potiskom gasa u cevi se ostvaruje kretanje

pene pri čemu se na unutrašnju površinu cevi nanosi sloj inhibitora korozije, nakon čega se pena postepeno dezintegriše. Prednost metode je mogućnost periodičnog injektiranja pene u cevovod bez neophodnosti obustavljanja proizvodnje. Metoda će biti ispitana u ćeliji, kao i u sistemu sa višefaznim tokom za simulaciju operativnih uslova koji se sreću u praksi. U cilju daljeg ispitivanja i verifikacije ove metode neophodno je i njeno testiranje u realnim industrijskim uslovima.

2.8. PENE

Pene su disperzni sistemi gde je gasovita faza dispegovana u tečnoj ili čvrstoj fazi i veći deo ukupne zapremine zauzima gasovita faza. Geometrijska, hidrodinamička i reološka svojstva čine ovu višefaznu smešu pogodnom za primene u različitim procesima, kao i u dizajnu proizvoda u hemijskom inženjerstvu [206].

Velika specifična međufazna površina gas-tečnost čini ovaj sistem posebno atraktivnim za operacije prenosa mase kao što su: flotacija suspendovanih hidrofobnih čestica, eksploatacija nafte iz naftnog peska (mešavina peska i bitumena), kao i odvajanje gasovitih frakcija iz otpadnih voda. Velika specifična površina ograničava relativnu brzinu klizanja između faza i obezbeđuje produženo vreme kontakta između gasa i tečne faze i bolji prenos mase iz tečne u gasovitu fazu, iz gasa u tečnu, kao i iz tečnosti na međufaznu površinu. Pene najčešće imaju veoma nizak zapreminski udeo tečne faze, ali i sposobnost ekspanzije pri čemu količnik ukupne zapremine formirane pene i zapremine tečnosti u peni može biti veoma visok. Usled visokog stepena ekspanzije pene se primenjuju u protivpožarnoj zaštiti [207].

Pod dejstvom smicajnih napona pene se najpre ponašaju kao elastična čvrsta tela, a nakon dostizanja vrednosti graničnog prinosnog napona pene karakterizuje plastično, bingamovsko tečenje. Viskoznost pene opada sa povećanjem brzine smicanja. Pene se primenjuju kao nosači aktivnih komponenti u deteržentima, sredstvima za higijenu i medicinskim preparatima.

Pene se mogu klasifikovati kao suve ili mokre u zavisnosti od udela tečne faze, θ , veličine i geometrijskog oblika mehurova. Udeo gasovite faze, $(1 - \theta)$, se još naziva i kvalitet pene. U idealnom slučaju mehurove mokre pene čine gusto pakovane sfere, dok u

slučaju idealne suve pene mehurovi su zapravo gusto pakovane poliedarske ćelije [208]. Tanak film sitnih mehurova predstavlja mokru penu sa udelom tečne faze većim od 20 %, dok veći mehurovi, u ravnoteži, pod uticajem gravitacije predstavljaju suhu penu. U realnim sistemima pene zapravo predstavljaju sistem koji je po svojim karakteristikama između ova dva granična slučaja [209].

Preraspodela tečnosti ili drenaža pene kao i preraspodela gasa između mehurova ili Ostvaldovo sazrevanje predstavljaju dva osnovna dinamička procesa u peni [210,211].

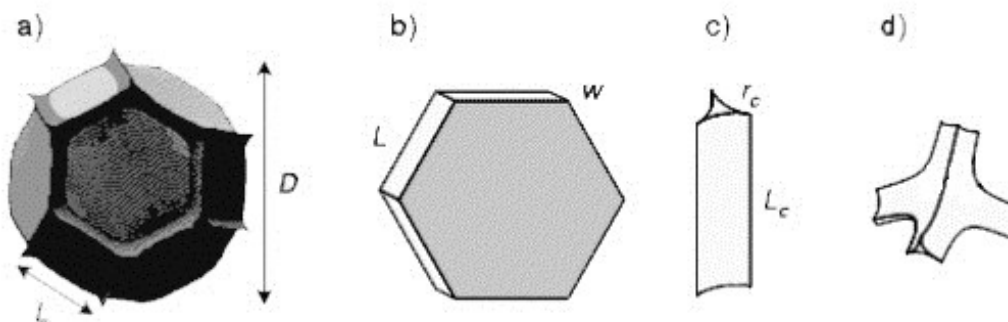
Drenaža tečnosti se odnosi na nepovratni protok tečnosti kroz penu pod uticajem gravitacije, koji dovodi do akumulacije tečnosti u donjim slojevima pene, dok se udeo tečnosti u gornjim slojevima pene smanjuje i mehurovi dobijaju poliedarski oblik i grade tzv. suhu penu. Prilikom drenaže filmovi između mehurova postaju sve tanji i praćeni su koalescencijom i srastanjem mehurova, preraspodelom njihove veličine usled difuzije gasa i finalno kolapsom pene. Do ove pojave dolazi u odsustvu površinski aktivnih materija koje stabilizuju penu. Modeli za preraspodelu tečnosti u peni se mogu predstaviti Darsijevim zakonom koji opisuje protok fluida kroz poroznu sredinu.

$$Q = \frac{K}{\mu} (\nabla p - \rho g) \quad (41)$$

gde je K permeabilnost poroznog medijuma, Q zapreminski protok fluida, ρ je gustina, μ je viskoznost, p je pritisak, a g gravitaciono ubrzanje. Glavna karakteristika permeabilnosti medijuma je konstanta K , koja se određuje eksperimentalno. Osnovna razlika između pene i poroznog medijuma je elastičnost pora pene i njihova zavisnost od brzine protoka fluida, kao i protok same međufazne površine tečnost-gas [208]. Ispitivanje mokrih pena se vrši u uslovima mikrogravitacije jer se navedeni sistemi ne mogu stabilizovati u uslovima gravitacije, usled činjenice da brzina drenaže raste sa povećanjem udela tečne faze.

Suve pene imaju jasno definisana geometrijska svojstva, mogu se matematički opisati i za njih važe određena geometrijska i topološka ograničenja, koja se ne mogu primeniti sa povećanjem udela tečne faze [206]. Idealna suva pena se sastoji iz Kelvinovih mehurova, koji predstavljaju zarubljene oktaedare jednakih ivica dužine, L . Dva susedna

Kelvinova mehura su povezana filmovima ili lamelama koji predstavljaju dvosloj unutar kojeg se nalazi tečna faza. Na preseku tri filma se nalaze Plato-ovi (Plateau) kanali dok se na mestu preseka četiri kanala nalaze čvorovi. Prilikom pražnjenja tečnosti iz ovih kanala dolazi do tanjenja i pucanja opne. Geometrija idealne suve pene prikazana je na slici 15 [212].



Slika 15. Geometrija pene, a) Kelvinov mehur, b) film ili lamela debljine w , c) kanal ili Plato-ova granica transverzalnog radijusa r_c , d) čvor [208].

Sa povećanjem udela tečnosti spajaju se čvorovi, pena postaje geometrijski bliska pakovanju sfera. Realni sistemi se zapravo sastoje od polidisperznih neuređenih mehurova, koji se najčešće aproksimiraju monodisperznim modelima.

Difuzija gasa predstavlja važan dinamički proces, tokom kog pena postiže stanje termodinamičke ravnoteže. U toku ovog procesa manji mehurovi imaju tendenciju da se grupišu i sjedinjavaju u veće i pri tom dolazi do povećanja veličine mehurova dok vrednost srednjeg prečnika mehura ne dostigne ravnotežnu vrednost. Ovaj proces je analogan procesima rasta kristalnog zrna i sazrevanju emulzija i usko je povezan sa preraspodelom tečnosti, kao i sa reološkim i optičkim svojstvima pene [213]. U slučaju veoma mokre pene koju čini suspenzija razdvojenih mehurova sfernog oblika, difuzija gasa u okolnu tečnost je sferno simetrična i može se opisati drugim Fick-ovim zakonom difuzije.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = Dc \quad (42)$$

gde je D molekulski koeficijent difuzije gasa u tečnost.

U slučaju suve pene transport gasa se odvija kroz tanke filmove tečnosti koji razdvajaju mehurove poliedarskog oblika. Transport gasa se sastoji iz prolaza gasa kroz međufazne površine gas-tečnost i difuzije gasa kroz tečnu fazu koja se nalazi između membrana i može se opisati sledećom jednačinom [214]:

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_{teč}} + \frac{2}{k'} \quad (43)$$

gde je k_f permeabilnost celog filma. Permeabilnost tečne faze, $k_{teč}$, i sloja na granici faza, k' , se mogu opisati Henrijevim zakonom. Brzina protoka gasa kroz strane poliedarskog mehura suve pene zavisi od debljine filma, pri čemu pravac protoka određuje razlika pritiska gasa između dva susedna mehura. Razlika pritiska gasa u sfernim mehurovima mokre pene definisana je Laplasovim zakonom, dok je pritisak u poliedarskim mehurovima složena funkcija veličine i oblika mehura i određuje se primenom von Njuman-ovog (von Neumann) pravila. Zakon rasta suvih pena se može opisati sledećom jednačinom [215–217]:

$$\frac{dV_i}{dt} = -k_f \sum_{j=1}^n (P_i - P_j) S_{ij} = -2\sigma k_f \sum_{j=1}^n S_{ij} \left(\frac{1}{R_{1ij}} + \frac{1}{R_{2ij}} \right) \quad (44)$$

gde i, j predstavljaju tanke filmove kroz koje difunduje gas, S_{ij} predstavlja površinu filma, R_{1ij} i R_{2ij} su glavni radijusi zakrivljenosti površine filma, σ je površinski napon, P_i i P_j pritisci u mehurima, k_f je koeficijent permeabilnosti filma, a dV_i/dt brzina promene zapremine mehura. Brzina rasta mehurova suve pene, zavisi od veličine i oblika mehura, dok u slučaju vlažnih pena usled sfernosti mehurova, oblik mehurova nema većeg uticaja na rast pene. Stoga se zakon rasta mokrih pena može predstaviti sledećom jednačinom [216]:

$$\frac{dV}{dt} = V^{\frac{1}{3}} G_v \quad (45)$$

gde konstanta G_v uključuje fizičko-hemijske osobine tečnosti, gasa i surfaktanta i ima jedinicu difuzivnosti, dok je V zapemina mehurova pene. Mehurovi čija je zapremina veća od srednje vrednosti rastu, i vrednost $G_v > 0$, dok se mehurovi sa zapreminom manjom od srednje vrednosti spajaju sa većim mehurovima, i predstavljaju izvore gasa, odnosno karakterizuje ih $G_v < 0$.

Predloženo je više načina da se smanji koalescencija mehurova, njihovo srastanje i disproporcionisanje u procesu starenja pene uticanjem na rastvorljivost gasa, propustljivost filma i mehanička svojstva samog materijala. Gasovi manje rastvorljivosti doprinose osmotskom pritisku i smanjuju brzinu promene radijusa mehurova. U slučaju pena čije membrane imaju smanjenu provodljivost gasa brzina promene prečnika se takođe smanjuje. Pokazano je da su membrane sa dužim hidrofobnim lancima manje propustljive za vazduh a samim tim i otpornije na promenu veličine [218]. Površinski aktivne materije takođe mogu da spreče promenu veličine mehurova tokom dužih vremenskih intervala [219]. Još jedan način stabilizacije membrane jeste ugradnja posebno orijentisanih čestica u membranu čime se postiže visok stepen elastičnosti na principu tzv. pikering (eng. pickering) emulzija, gde prisutne čestice onemogućavaju procese agregacije i destabilizaciju emulzije [220,221]. Sama viskoznost tečne faze utiče na povećanje udela tečnosti i na usporavanje procesa drenaže.

Pene su mešavine gasa i tečnosti stabilizovane površinski aktivnim supstancama adsorbovanim na međufaznoj površini i sastoje se od mehurova gasa dispergovanih u tečnosti. Tečni filmovi razdvajaju dva susedna mehura, dok se na preseku tri filma nalaze kanali ili Plateau-ve granice. Pene pripadaju klasi metastabilnih sistema i karakteristično vreme sazrevanja pena može biti od nekoliko sekundi do nekoliko meseci.

Dva glavna limitirajuća mehanizma u procesu stabilizacije pena su difuzija disperzne (gasovite) faze iz manjih mehurova u veće kroz kontinualnu tečnu fazu usled razlike Laplace-ovih pritisaka (Ostvaldovo sazrevanje), kao i srastanje mehurova usled pucanja tankog tečnog filma koji razdvaja dva susedna mehura. Pokazano je da je ključni

faktor srastanja mehurova i kolapsa pene zapravo udeo tečne faze u peni. Tako do procesa koalescencije dolazi kada vrednost udela tečne faze padne ispod kritične vrednosti (0,05 vol.% do 0,07 vol.%). Drugi faktor koji određuje stabilnost pene je prečnik mehurova u peni. Tako pene manjeg prečnika mehura imaju duže vreme života, usled sporijeg procesa drenaže pene i ostvarivanja kritične koncentracije tečnosti u peni. Širina tečne lamele svake opne je manja od 1 μm , a postepenim oticanjem vode kroz Plato-ove kanale opni ova širina opada i do 20 nm i tada puca. Da bi se očuvala stabilnost pene neophodno je da se spreči oticanje vode iz kanala, kao i elastičnost opni mehurova. Elastičnost predstavlja sposobnost opne da se nakon istežanja regeneriše i sačuva potrebnu debljinu kako ne bi došlo do njenog pucanja [222,223]. Elastičnost opni se povećati uticanjem na viskoznosti tečne faze, dodavanjem elektrolita, glicerola, propilenglikola, zatim ubacivanjem praškastih materija i emulzija koje formiraju fizičke prepreke u Plateau-vim kanalima i sprečavaju oticanje vode, kao i kombinacijom ajonskih i nejonskih površinski aktivnih materija. Reološka svojstva pene, kao što su elastičnost, plastičnost i viskoznost, predstavljaju ključne faktore u proizvodnji, transportu i primeni pene [224].

Kontinuirano ubrizgavanje gasa u rastvor površinski aktivne materije omogućava kontinuiranu proizvodnju pene, koja se još naziva i pneumatskom. Pneumatske pene se mogu generisati na sledeće načine: (i) injekcijom gasa kroz otvore, odnosno prodivavanjem, (ii) mehaničkom agitacijom, (iii) primenom tečnog mlaza velike brzine na principu Ventrujevog efekta (iv) kavitacijom [225–228]. Pneumatske pene mogu biti vertikalne i horizontalne i primenjuju se u kolonama za flotaciju, apsorpciju gasa, procese u hemijskoj industriji, izvorištima nafte, kao i u protivpožarnoj zaštiti. Kako se bušenje u industriji nafte odvija najčešće kroz velike slojeve mulja, peska i stena, pena se primenjuje i u procesu transporta ovih čestica i čvrstog materijala na površinu. U slučaju vertikalne pneumatske pene zanemaruje se trenje pena-zid transportne cevi, bar u slučaju kolona velikih prečnika, jer je sila trenja zanemarljiva u odnosu na težinu pena. Sa druge strane u slučaju horizontalnih pneumatskih pena dolazi do značajnog pada pritiska usled trenja o zid cevi. Prvu savremenu studiju o protoku pene kroz horizontalne cevi sproveli su Lemlich i saradnici [229], koji su merili gradijent pritiska koji nastaje protokom pene stabilizovane surfaktantom EDHA kroz akrilne cevi i pocinkovanog čelika. U slučaju protoka pene u

akrilnim cevima, primećeno je da pene ispoljavaju gotovo idealno klipno strujanje bez pojave napona smicanja i uz pojavu klizanja između pene i filma tečnosti na zidu cevi [230]. Tečnost se odvaja od pene i formira tanak sloj uz zid cevi, pri čemu dolazi do smanjene otpornosti na smicanje i pojave klizanja. Međutim, u slučaju protoka duž horizontalne cevi od pocinkovanog čelika pena pokazuje pseudoplastična svojstva uz smanjenje napona smicanja sa povećanjem brzine smicanja bez pojave klizanja usled hrapavosti površine koja onemogućava formiranje tečnog sloja.

2.8.1. Pene kao nosači inhibitora korozije

Pene se mogu formirati u unutrašnjosti cevi, pri čemu se različita hemijska sredstva poput inhibitora korozije mogu dodati u penu. Za formiranje pene neophodan je izvor tečnosti i gasa (najčešće N_2 , CO_2 , ili gasoviti ugljovodonik), kao i PAM kompatibilan sa tečnom fazom neophodan da stabilizuje penu.

Kvalitet pene se izražava korišćenjem sledeće jednačine [231]:

$$Q = \frac{V_g}{V_g + V_l} \cdot 100 \quad (46)$$

gde je V_g zapremina gasa, a V_l zapremina tečnosti. Suma predstavlja ukupnu zapreminu pene. Kvalitet pene se kreće u opsegu od 52% do 95%. Pri vrednostima većim od 95% pena prelazi u maglu, a gas predstavlja kontinualnu fazu. Pri kvalitetu pene manjem od 52% ne uspostavljaju se interakcije između mehurova, a samim tim pena nije stabilna prilikom dejstva toka fluida ili gravitacije.

Pregled literature o upotrebi pene u industriji nafte i gasa ukazuje na postojanje velikog broja registrovanih patenata, pri čemu ovi patenti uglavnom pokrivaju širok spektar upotrebe pene u nizu procesa u petrohemijskoj industriji kao što su bušenje i priprema izvora za eksploataciju nafte i gasa, zatim u kiselinskom hidrauličkom frakturisanju, u sprečavanju i preusmeravanju gasa. Pene se javljaju kao prateći proizvod eksploatacije teških ulja i u procesu prerade nafte u frakcionim i destilacionim kolonama [232,233]. Pene se mogu formirati na više načina: upotrebom smicajnog napona, direktnim uduvavanjem

gasa u tečnu fazu ili hemijskom reakcijom sredstava koja se dodaju u naftnu bušotinu, pri čemu gas nastaje kao proizvod te reakcije. Iako se fluorojedinjenja tradicionalno koriste kao PAM u ovoj nameni, hidrolizovani keratin je manje toksična alternativa tradicionalnim PAM.

Rezultati pretraživanja zadovoljavaju kriterijume originalnosti ideje injektiranja matrice od pene sa inhibitorom korozije. Prednost korišćenja pene kao nosača u odnosu na gelirane tečnosti je mogućnost potpunog prilagođavanja matrice od pene geometriji cevi i ostvarivanje većeg stepena pokrivenosti njene unutrašnje površine inhibitorom korozije. Kako najveći udeo pene čini gas, implementacija ove metode u zaštiti od korozije bi dovela do dodatnog smanjenja troškova.

Pene se primenjuju za uklanjanje tečnosti iz gasovoda i za sprečavanje njihovog nagomilavanja. Istraživački tim firme Baker-Petrolite je istakao prednost dodavanja inhibitora korozije u sredstvo za razvijanje pene prilikom uklanjanja tečnosti. Dalja istraživanja su obuhvatila ispitivanje svojstava pene i merenje brzine korozije čelika u prisustvu anjonskih, katjonskih i amfoternih PAM u kombinaciji sa različitim kategorijama inhibitora korozije. Autori ističu da je potrebno izabrati pravilnu kombinaciju sredstva za razvijanje pene i inhibitora korozije. Anjonski PAM (npr. soli sulfonatne kiseline) su pokazali najbolje rezultate u testovima stabilnosti pene u prisustvu ugljovodonika i inhibitora korozije. Pokazano je da anjonski PAM nisu kompatibilni sa inhibitorima korozije na bazi kvaternernih amonijum soli, jer u prisustvu PAM dolazi do njihovog taloženja. Do nekompatibilnosti dolazi generalno usled kombinovanja anjonskog sredstva za razvijanje pene i katjonskog inhibitora korozije [234].

Kompanija ConocoPhilips je 2009. godine patentirala postupak za zaštitu od korozije u uslovima kondenzacije ubrizgavanjem inhibitora korozije u matricu od pene [235]. Patentirana metoda obuhvata dodavanje inhibitora korozije i sredstva za razvijanje pene kao i uduvanje gasa kroz dodatnu smešu u cevi. Na kraju procesa u cevi se dodaje antipenušavac kao sredstvo za razbijanje pene. U okviru ove disertacije biće vršena dalja verifikacija i optimizacija ove metode u ćeliji i u sistemu sa višefaznim tokom fluida sa ciljem da se obezbedi ravnomerno nanošenje inhibitora na unutrašnju površinu cevi i sprečavanje pojave korozije u uslovima kondenzacije.

3. CILJ ISTRAŽIVANJA

Cilj ovog istraživanja je zaštita niskougljeničnog čelika API X65 od korozije u prisustvu CO₂ primenom organskog inhibitora korozije, imidazolinskog derivata smeše viših masnih kiselina i dietilentriamina, TOFA/DETA imidazolina, u tečnoj, kao i u gasovitoj fazi u uslovima kondenzacije uz primenu pene (natrijum C14-16 olefin-sulfonat) kao nosača inhibitora. Konvencionalne metode inhibicije, poput ubrizgavanja inhibitora korozije nisu efikasne jer uslovi toka fluida onemogućavaju inhibitor da formira zaštitni sloj u delovima cevi gde dolazi do kondenzacije. U cilju sprečavanja korozije neophodno je razviti nove metode nanošenja inhibitora na unutrašnju površinu cevi. U ovoj disertaciji biće ispitivana nova metoda inhibicije korozije, koja se zasniva na ubrizgavanju inhibitora korozije u penu kao nosač sa ciljem da se obezbedi maksimalan stepen pokrivenosti površine metala zaštitnim filmom inhibitora u uslovima kondenzacije.

U prvom delu doktorske disertacije će se ispitivati uticaj hemijske strukture inhibitora na brzinu korozije, mehanizam interakcije inhibitora sa površinom čelika, efikasnost inhibitora kao i vrste veza koje se uspostavljaju između metalnog supstrata i inhibitora. Predloženi sistem za zaštitu niskougljeničnog čelika od CO₂ korozije biće analiziran različitim tehnikama karakterizacije. Spektroskopija elektrohemijske impedancije će se koristiti za ispitivanje procesa korozije, pri čemu će biti određena otpornost i kapacitivnost filma inhibitora, kapacitivnosti dvojnog sloja, otpornost prenosu naelektrisanja na graničnoj površini metal-elektrolit, kao i stepen pokrivenosti elektrode. Metoda potencijal-vreme biće primenjena za dobijanje kvalitativnih informacija o trajnosti zaštitnog filma inhibitora. Metoda polarizacione krive, kao i metoda linearne polarizacione otpornosti će se primeniti za određivanje korozionog potencijala, gustine struje korozije i brzine korozije. Ciklična voltometrija će biti korišćena za ispitivanje procesa adsorpcije i stabilnosti inhibitora korozije u opsegu korozionog potencijala čelika. Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase kao i određivanje brzine korozije na osnovu električne otpornosti biće primenjeni za praćenje brzine korozije i ukupnog gubitka mase metala u tečnoj i gasovitoj fazi. Kvarcna mikro vaga će biti korišćena za praćenje procesa adsorpcije inhibitora i pene, kao i ispitivanje procesa kondenzacije i brzine korozije u tečnoj i gasovitoj fazi. Ispitivanje morfologije površine metala sa i bez inhibitora vršiće se

primenom skenirajuće elektronske mikroskopije, i metodom mikroskopije atomskih sila. Termodinamički parametri (entalpija adsorpcije, slobodna Gibsova energija adsorpcije, entropija adsorpcije, kao i konstanta ravnoteže adsorpcije) biće određeni u cilju utvrđivanja modela adsorpcione izoterme i definisanja tipa adsorpcije. Mehanizam adsorpcije biće ispitan na inertnom Au supstratu, a potom i na realnom korodirajućem supstratu, Fe i čeliku. Očekuje se da će rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije omogućiti efikasniju zaštitu niskougleničnog čelika API X65 od korozije u prisustvu CO₂ primenom TOFA/DETA imidazolina u tečnoj fazi kao i razvijanje i verifikaciju nove metode nanošenja inhibitora na unutrašnju površinu cevi u uslovima kondenzacije uz primenu pene (natrijum C14-16 olefin-sulfonat) kao nosača inhibitora korozije.

U drugom delu doktorske disertacije nova metoda zaštite čelika od korozije u uslovima kondenzacije će biti ispitana u sistemu sa višefaznim tokom fluida, posebno namenjenom za proučavanje uticaja operativnih parametara na koroziju čelika. Simulacija uslova koji se sreću u realnim sistemima od velikog je značaja za procenu validnosti nove metode inhibicije korozije čelika u uslovima kondenzacije. Sistem sa višefaznim tokom fluida za ispitivanje procesa korozije u uslovima kondenzacije pruža realne uslove poput temperature gasa, brzine toka, parcijalnog pritiska CO₂, brzine kondenzacije. Optimizovaće se faktori koji utiču na formiranje i stabilnost pene (koncentracija površinski aktivne supstance i način formiranja pene) u cilju postizanja maksimalne efikasnosti inhibitora, kao i formiranja pene odgovarajuće stabilnosti. Finalni cilj ove disertacije je razvoj i primena nove metode zaštite niskougleničnog čelika od korozije u uslovima kondenzacije u realnim industrijskim sistemima.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

4.1. MATERIJALI

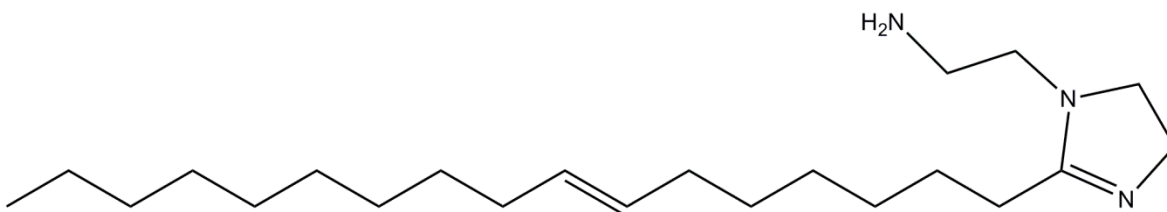
Kao supstrat korišćen je niskouglenični konstrukcioni čelik API X65, *T&M*, SAD (Tabela 2). Za pripremu elektrolita korišćen je NaCl i CH₃COOH, *Sigma-Aldrich*, SAD. Soli Sb₂O₃ i SnCl₂ i koncentrovana HCl su korišćene za pripremu Klarkovog (Clark) rastvora, *Sigma-Aldrich*, SAD. Ispiranje uzoraka vršeno je izopropanolom, *Sigma-Aldrich*, SAD. Upotrebljen je inhibitor, TOFA/DETA imidazolin, *AkzoNobel*, Švedska. Korišćeno je sredstvo za razvijanje pene natrijum C14-16 olefin-sulfonat, *The Chemistry Store*, SAD, podešavanje pH vrednosti vršeno je sa NaHCO₃ i HCl, *Sigma-Aldrich*, SAD. Priprema površine kristala kvarca vršena je sa H₂O₂ i H₂SO₄, *Sigma-Aldrich*, SAD.

Tabela 2. Hemijski sastav X65 čelika (mas. % u odnosu na Fe)

Al	As	B	C	Ca	Co	Cr	Mn	Mo	Ni	Nb
0,032	0,008	0,001	0,13	0,002	0,007	0,14	1,16	0,16	0,36	0,017
P	Pb	S	Sb	Si	Sn	Ta	Ti	V	Zr	Cu
0,009	<0,001	0,009	0,009	0,26	0,007	<0,001	<0,001	0,047	<0,001	0,131

4.1.1. Inhibitor koroziije TOFA/DETA imidazolin

Taloil dietilentriamin imidazolin (TOFA/DETA imidazolin) ili 1-(2-Aminoetil)-2-(8-en-heptadecil)-2-imidazolin je komercijalni inhibitor poznatog sastava (slika 16). Priprema se reakcijom ulja viših masnih kiselina (eng. TOFA), koje čini smeša oleinske i linolne kiseline sa ekvimolarnom količinom dietilentriamina (DETA). TOFA/DETA imidazolin se dobro disperguje u vodi i u baznim sredinama se javlja u svom anjonskom obliku, a u kiselim sredinama je prisutan u obliku katjona, dok u opsegu pH vrednosti od 5 do 9 ima osobine amfoternog PAM. Molarna masa TOFA/DETA imidazolina je 359 g mol⁻¹, gustina i viskoznost na 25°C su 980 kg m⁻³ i 200 mPa s, redom, a sadržaj imidazolina je min. 72 vol. %.



Slika 16. Molekulska struktura TOFA/DETA imidazolina.

4.1.2. Sredstvo za razvijanje pene natrijum C14-16 olefin sulfonat

Sintetički PAM natrijum C14-16 olefin sulfonat je korišćen za formiranje pene i sastoji se iz smeše sulfonatnih soli dugog niza pripremljenih sulfonacijom C14-16 alfa olefina. Natrijum C14-16 olefin sulfonat je anjonski PAM molarne mase 324 g mol^{-1} , rastvorljiv u vodi, komercijalno dostupan u koncentraciji od 40 vol. % u vodi. Gustina i viskoznost vodenog rastvora ovog sredstva za razvijanje pene, merena na 25°C su 880 kg m^{-3} i 500 mPa s redom.

4.1.3. Priprema površine ugljeničnog čelika API X65 za koroziona merenja

Uzorci API X65 čelika, cilindričnog oblika, dimenzija $5,4 \text{ cm}^2$ su korišćeni kao supstrat za elektrohemijaska merenja. Za merenja brzine korozije na osnovu gubitka mase i ispitivanja morfologije površine primenom skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), kao i metode mikroskopije atomskih sila (eng. AFM) korišćeni su uzorci čelika API X65, oblika diska, dimenzija $7,5 \text{ cm}^2$. Mehanička priprema površine čelika vršena je sukcesivnim mokrim poliranjem uzorka sa grubim 240, 320, 400 i 600 brusnim papirom. Nakon poliranja, površina čelika API X65 je odmašćena u izopropilalkoholu u ultrazvučnom kupatilu tokom 5 min i sušena strujom vrućeg vazduha neposredno pred eksperiment u cilju sprečavanja spontane oksidacije površine čelika API X65 na vazduhu.

4.1.4. Priprema površine kristala kvarca za merenja u gasovitoj i tečnoj fazi

Kvarcna mikro vaga korišćena je za merenja u tečnoj i gasovitoj fazi. Za ispitivanje procesa adsorpcije korišćeni su kristali kvarca sa prevlakom od Au, dok su za merenje brzine korozije korišćeni kristali kvarca sa prevlakom od Fe. Kristali kvarca, *Stanford Research Systems*, su AT – sečeni, prečnika $2,54 \text{ cm}$ i osnovne frekvencije 5 MHz .

Pre svakog eksperimenta priprema površine kristala kvarca sa prevlakom od Au je vršena potapanjem kristala tokom 2 min u pirana rastvoru (smeša 30 vol. % H_2O_2 i koncentrovane H_2SO_4 u odnosu 1:3), zatim ispiranjem destilovanom vodom i izopropanolom, i sušenjem u struji azota. Kristali kvarca sa prevlakom od Fe su korišćeni bez dodatne pripreme. Nakon pripreme površine kristali su testirani merenjem osnovne frekvencije u vazduhu.

4.1.5. Priprema površine mernog elementa sonde za merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti

Površina mernog elementa sonde, izrađena od čelika, je tretirana 78 mas. % H_2SO_4 tokom 30 s, potom destilovanom H_2O u trajanju od 10 s, nakon čega je površina polirana sa grubim 600 brusnim papirom i ispirana destilovanom H_2O . Fotografija mernog elementa sonde nakon pripreme prikazana je na slici 17.

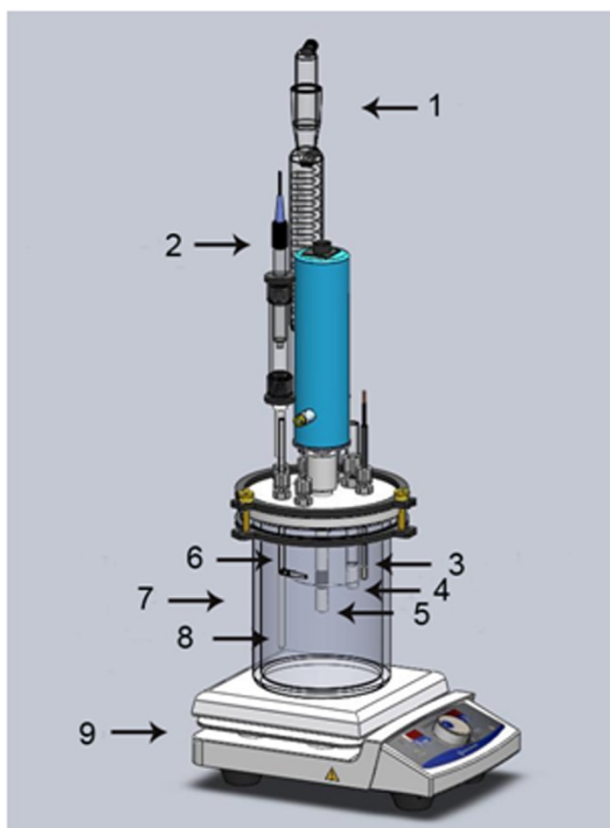


Slika 17. Sonda za merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti (Rohrback Cosascso Systems, SAD).

4.2. METODE KARAKTERIZACIJE U TEČNOJ FAZI

4.2.1. Elektrohemijaska ćelija za merenja u tečnoj fazi

Elektrohemijaska merenja su vršena u elektrohemijaskoj ćeliji sa tri elektrode koja se sastoji od cilindričnog uzorka izrađenog od API X65 čelika kao radne elektrode, Pt žice kao pomoćne elektrode i referentne Ag/AgCl elektrode uvedene preko Luginove kapilare (slika 18). Eksperimenti su izvođeni na atmosferskom pritisku na različitim temperaturama rastvora od 25°C do 70°C . Temperatura rastvora je kontrolisana upotrebom termopara uronjenog u elektrolit i kontrolorom povezanim za magnetnu mešalicu sa grejanjem.



Slika 18. Shema elektrohemijske ćelije (1-kondenzator, 2-referentna elektroda (Ag/AgCl), 3-pomoćna elektroda (Pt), 4- frita, 5-radna elektroda, 6-luginova kapilara, 7-staklena ćelija, 8-termopar, 9-grejač) (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

CO₂ je kontinualno uduvavan kroz 3 mas.% vodeni rastvora NaCl i to oko 1 h pre početka eksperimenta i tokom celog eksperimentalnog postupka u cilju održavanja pozitivnog pritiska CO₂ u ćeliji i sprečavanja ulaska O₂. Dodavanjem soli NaHCO₃ i rastvora HCl pH vrednost rastvora je održavana konstantnom (pH=5).

4.2.2. Metoda potencijal otvorenog kola–vreme

Određivanje zavisnosti potencijala otvorenog kola (E_{pok}) za niskougljenični čelik u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ bez i u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina vršeno je tokom 30 h na temperaturama od 20°C i 70°C,

korišćenjem *Reference 600TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA*, (proizvođač *Gamry Instruments, Inc.*).

4.2.3. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI) je korišćena za određivanje kinetičkih parametara elektrohemijske reakcije korozije niskougleničnog čelika u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl sa i bez inhibitora korozije. Podaci su dobijeni na potencijalu otvorenog kola u opsegu frekvencija od 10 kHz do 10 mHz korišćenjem amplitude naizmeničnog napona od 10 mV. Merenja su vršena korišćenjem *Reference 600TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA*, (proizvođač *Gamry Instruments, Inc.*). Eksperimentalni rezultati su analizirani pomoću računarskog programa, *Gamry Echem Analyst*, za izračunavanje parametara ekvivalentnog električnog kola.

4.2.4. Metoda polarizacione krive

Određivanja vrednosti gustine struje korozije, j_{kor} , sa i bez inhibitora vršena su u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ bez i u prisustvu različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina u opsegu od 50 ppm_v do 90 ppm_v. Podaci su dobijeni polarizovanjem radne elektrode od katodnog potencijala, -0,25 V do anodnog potencijala, +0,25 V oko E_{pok} , linearnom promenom potencijala od 1,0 mV s⁻¹. Merenja su vršena korišćenjem *Reference 600TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA*, (proizvođač *Gamry Instruments, Inc.*).

4.2.5. Metoda linearne polarizacione otpornosti

Metoda linearne polarizacione otpornosti (eng. LPR) je korišćena za određivanje brzine korozije u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ bez i u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina ekstrapolacijom Tafelovih krivih na potencijal otvorenog kola. Polarizacione krive su snimane brzinom promene potencijala od 0,125 mV s⁻¹ tokom 30 h na temperaturama od 20°C i 70°C, posle uspostavljanja konstantnog potencijala otvorenog kola (do 30 min). Merenja polarizacione otpornosti, R_p , su sprovedena polarizacijom radne elektrode ±5 mV oko E_{pok} . Snimanja su vršena

korišćenjem *Reference 600TM Potentiostat/Galvanostat/ZRA*, (proizvođač *Gamry Instruments, Inc.*).

4.2.6. Ciklična voltametrij (CV)

Ciklična voltametrij je korišćena za ispitivanje procesa adsorpcije i stabilnosti inhibitora korozije na površini metala. Merenja su vršena korišćenjem elektrohemijske ćelije sa tri elektrode gde su kao radna i kontra elektroda upotrebljene Pt elektrode (9 mm x 10 mm), a zasićena Ag/AgCl kao referentna elektroda. Kupon napravljen od API X65 čelika (površine 5,4 cm²) je korišćen kao radna elektroda za ispitivanje procesa adsorpcije inhibitora korozije na korodirajuću metalnu površinu. Ciklični voltamogrami na Pt elektrodi su prvo snimljeni u rastvoru 1 M H₂SO₄, koji je prođuvavan azotom, bez i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, a zatim i u 3 mas. % NaCl vodenom rastvoru zasićenom sa CO₂, bez i sa 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Svi eksperimenti su vršeni na temperaturi od 20°C.

Najpre su ciklični voltamogrami snimljeni na Pt elektrodi, kao referentnom sistemu. Priprema površine Pt elektrode vršena je potapanjem u rastvor HNO₃ razblažen vodom u odnosu 1:1, tokom 5 minuta, zatim je ispiranje vršeno destilovanom H₂O. Posle unošenja u rastvor Pt elektroda je kondicionirana na 0,2 V (Ag/AgCl) u toku 60 s. Ciklični voltamogram je sniman bez i sa 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, pri čemu je potencijal elektrode kontinualno cikliziran sa deset uzastopnih ciklusa u granicama potencijala od -0,2 V (Ag/AgCl) do +1,05 V (Ag/AgCl) pri brzini promene potencijala od 100 mV s⁻¹.

Ciklični voltamogrami elektroda od API X65 čelika bez i sa inhibitorom korozije snimljeni su u granicama potencijala od -1,0 V (Ag/AgCl) do -0,6 V (Ag/AgCl), pri brzini promene poencijala od 20 mV s⁻¹, počev od potencijala otvorenog kola, E_{pok} . U svakom eksperimentu, potencijal elektrode je kontinualno cikliziran do uspostavljanja stacionarnog stanja i dobijanja stacionarnog cikličnog voltamograma (tipično 4 ciklusa). Ciklični voltamogrami su dobijeni korišćenjem uređaja *Gamry, Reference 600 potentiostat/galvanostat/ZRA*.

4.2.7. Merenja gubitka mase

Uzorci čelika API X65 su mereni na analitičkoj vagi (preciznost: ± 0.1 mg) pre testova u 3 mas.% NaCl, sa i bez dodatka inhibitora. Uzorci su nakon 24 h izvađeni, očišćeni potapanjem u Klarkov rastvor (Clark) ($20 \text{ g l}^{-1} \text{ Sb}_2\text{O}_3$ u koncentraciji i $60 \text{ g l}^{-1} \text{ SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ u koncentrovanoj HCl), ispirani vodom, zatim izopropanolom, sušeni na vazduhu i potom ponovo mereni. Iz razlike masa, pre i posle izlaganja korozivnoj sredini, određivana je brzina korozije.

4.2.8. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u tečnoj fazi

Za merenje brzine korozije na osnovu promene električne otpornosti u tečnoj fazi korišćena je sonda, *Rohrback Cosascso Systems, SAD*. Merni element sonde od (UNS K03005) ugljeničnog čelika debljine 0,25 mm se nalazi u nosaču napravljenom od epoksi smole. Sonda beleži promene debljine mernog elementa svakih 5 min.

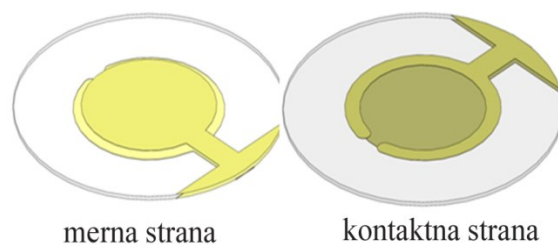
Merenja su vršena u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl sa $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$, na temperaturi od 70°C i $\text{pH}=5$, uz kontinualno uduvavanje CO_2 . Nakon merenja ukupnog gubitka debljine čelika sondom u rastvoru bez inhibitora korozije, 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina je dodato u rastvor. Temperatura tečne i gasovite faze su kontinualno merene tokom eksperimenata.

4.2.9. Praćenje procesa adsorpcije i merenje brzine korozije kvarcnom mikro vagom

Karakterizacija filma inhibitora vršena je korišćenjem kvarcne mikro vage (eng. QCM) *Stanford Research Systems, model KCM200, SAD*. Kvarcna mikro vaga se često koristi za karakterizaciju tankih filmova na površini metala, kao i za simultana *in situ* merenja promene mase na površini, kao i za elektrohemijska merenja procesa korozije. Kvarcna mikro vaga predstavlja maseni piezoelektrični senzor, gde kvarcni kristal ima ulogu pretvarača (transducera), a ulogu receptora senzitivni sloj na površini kristala koji može da adsorbuje molekule, što dovodi do promene mase koja se može meriti promenom frekvencije u električnom oscilatorskom kolu. Uređaj se sastoji od kontrolera, oscilatora, držača kristala i kvarcnog kristala. Pločica kristala je cilindrični disk sa fundamentalnom

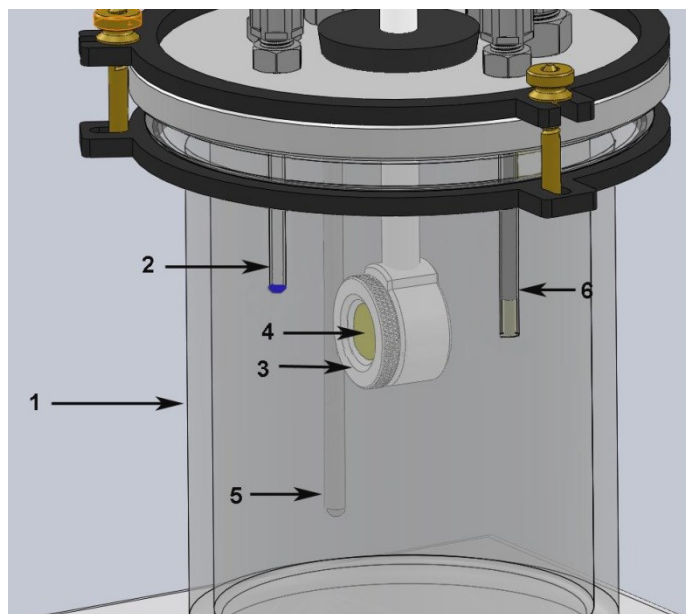
frekvencijom 5 MHz. Oznaka AT označava takav način sečenja kristala koja omogućava da se postigne minimalna temperaturna osetljivost.

Za praćenje procesa adsorpcije korišćeni su kvarcni kristali sa prevlakom od Au, dok je praćenje procesa korozije vršeno sa kvarcnim kristalima sa prevlakom od Fe (slika 19).



Slika 19. Shema kvarcnog kristala sa prevlakom od Au za ispitivanje procesa adsorpcije (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

Shema aparature prikazana je na slici 20.



Slika 20. Shema aparature za ispitivanje adsorpcije inhibitora korozije na površini metala (1 –staklena ćelija, 2 –pH metar, 3 –nosač kristala kvarcne mikro vage, 4 –kristal kvarca, 5 – temperaturna sonda, 6 – frita za CO₂) (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

Eksperimenti su vršeni u 3 mas. % NaCl bez i sa različitim koncentracijama TOFA/DETA imidazolina u opsegu od 50 ppm_v do 90 ppm_v. Rastvori su produvavani CO₂ gasom tokom celog eksperimenta kako bi se održao pozitivan CO₂ parcijalni pritisak u ćeliji, dok je pH vrednost rastvora održavana konstantnom (pH=5). Eksperimenti su vršeni u opsegu temperatura od 20°C do 50°C.

4.2.10. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena kako bi se ispitala morfologija površine uzorka metala. SEM mikrofotografije su snimane nakon 24 h u 3 mas. % NaCl u prisustvu CO₂ gasa na 20°C, i na 70°C pre i nakon dodatka 90 ppm_v inhibitora korozije, TOFA/DETA imidazolina, u tečnu fazu. Ispitivanja su izvedena na elektronskom mikroskopu *JEOL JSM-6390*, SAD.

4.2.11. Metoda mikroskopije atomskih sila

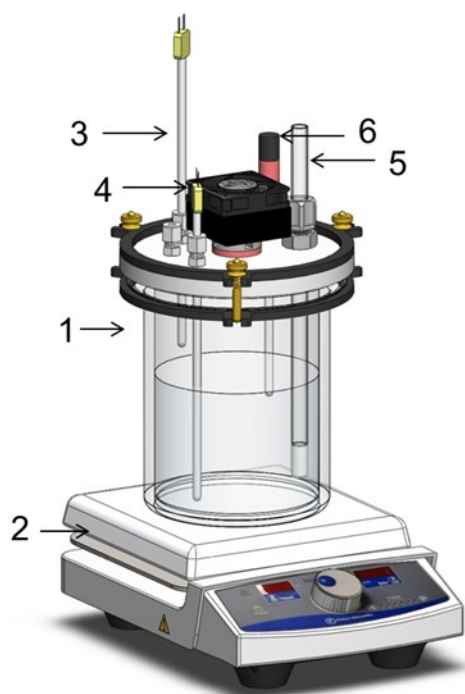
Metoda mikroskopije atomskih sila korišćena je za ispitivanja morfologije površine API X65 čelika nakon 24 h izlaganja u 3 mas. % NaCl u prisustvu CO₂ gasa na temperaturi od 20°C i 70°C pre i nakon dodatka 90 ppm_v inhibitora korozije, TOFA/DETA imidazolina. Ispitivanja su vršena na *NanoScope 3D*, *Veeco*, SAD mikroskopu u kontaktnom modu i ambijentalnim uslovima.

4.3. METODE KARAKTERIZACIJE U GASOVITOJ FAZI

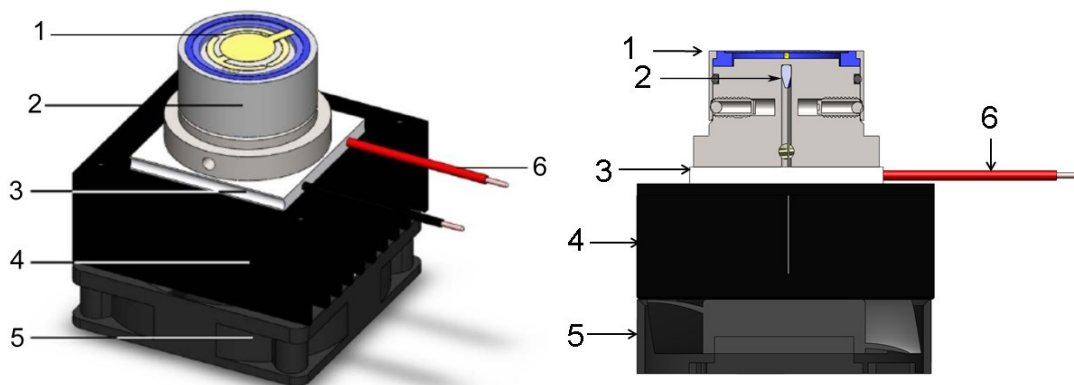
4.3.1. Ispitivanje procesa kondenzacije, procesa adsorpcije, i merenje brzine korozije u gasovitoj fazi korišćenjem kvarcne mikro vage

Kvarcna mikro vaga, *Stanford Research Systems*, model *KCM200*, SAD posebno prilagođena za merenja u gasovitoj fazi u realnom vremenu (slika 21) korišćena je za testiranje nove metode inhibicije korozije niskougleničnog čelika u uslovima kondenzacije. Praćeni su procesi kondenzacije, adsorpcije, merena je brzina korozije i efikasnost zaštite od korozije u uslovima kondenzacije. Nosač kristala kvarcne mikro vage je posebno konstruisan za merenja u uslovima kondenzacije. Kristalni oscilator je postavljen na poklopac ćelije zajedno sa Peltierovim elementom i odvodnikom toplote sa ventilatorom za brže hlađenje (slika 22). Peltierov element je toplotna pumpa, koja je korišćena za grejanje i

hlađenje površine kristala. Smer prenosa toplote kroz Peltierov element zavisi od smera struje i temperaturnog gradijenta. Peltierov element je povezan sa digitalnim PID (proporcionalno-integralno-diferencijalni) temperaturnim kontrolerom. Nosač kristala je konstruisan tako da obezbeđuje optimalan termodinamički kontakt, a termistor je postavljen uz samu površinu kristala, kako bi se obezbedilo adekvatno zagrevanje i hlađenje kristala. Kontaktne opruge u držaču kristala su postavljene tako da obezbeđuju dovoljan kontakt sa površinom kristala, a da pri tom ne remete njegove oscilacije.



Slika 21. Shema ćelije za ispitivanje procesa korozije u uslovima kondenzacije primenom kvarcne mikro vage (1-staklena ćelija, 2-grejač, 3-termopar, 4-Peltierov element, 5-frita, 6-pH metar) (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).



Slika 22. Shema nosača kristala kvarcne mikro vage (1- kristal kvarca, 2-držač kristala sa termistorom, 3-Peltierov element, 4-odvodnik toplote, 5-ventilator, 6-žice za povezivanje Peltierovog elementa za digitalni PID temperaturni kontroler) (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

Ispitivanje je vršeno naizmeničnim zagrevanjem i hlađenjem kristala kvarca tokom eksperimenta. Snižavanjem temperature kristala Peltierovim uređajem do tačke rose indukovana je proces kondenzacije, a sušenjem se ostvaruje neophodni uslov za merenje. Prilikom adsorpcije neravnomernog sloja kondenzata velike debljine kristal gubi osetljivost i merenja u ovim okolnostima nisu moguća, a sušenjem kristala se ponovo uspostavlja osetljivost mernog sistema.

Rastvor 3 mas. % NaCl je prođuvavan CO₂ gasom tokom celog eksperimenta kako bi se održao pozitivan CO₂ parcijalni pritisak u ćeliji, dok je pH vrednost rastvora održavana konstantnom (pH=4). Eksperimenti su vršeni na atmosferskom pritisku i temperaturi od 40°C u tečnoj fazi, dok je temperatura u gasovitoj fazi bila oko 35°C. Nosač kristala je postavljen u gasovitoj fazi staklene ćelije koja sadrži 3 mas. % NaCl zasićen sa CO₂. Upotrebom Peltierovog elementa temperatura kristala je podešena na temperaturu od 60°C u cilju dobijanja vrednosti promene frekvencije/mase potpuno suve kristalne površine kao referentne tačke.

Za praćenje procesa kondenzacije i adsorpcije korišćeni su kristali kvarca sa prevlakom od Au. Proces kondenzacije je kvalitativno praćen u prisustvu CH₃COOH (1 mas. % i 5 mas. %) i monoetilen glikola (MEG) u koncentraciji od 70 mas. %. Ispitivana

je adsorpcija pene, natrijum C14-16 olefin sulfonat, u koncentraciji od 10 vol. % sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Nakon kontakta sa penom kristal je ponovo zagrejan na temperaturu od 60°C. Debljina adsorbovanog sloja određena je iz razlike u masi suvog kristala pre i posle procesa adsorpcije. Sa druge strane, brzina korozije u gasovitoj fazi, pre i nakon kontakta sa penom koja je sadržala 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, je merena korišćenjem kristala kvarca sa prevlakom od Fe.

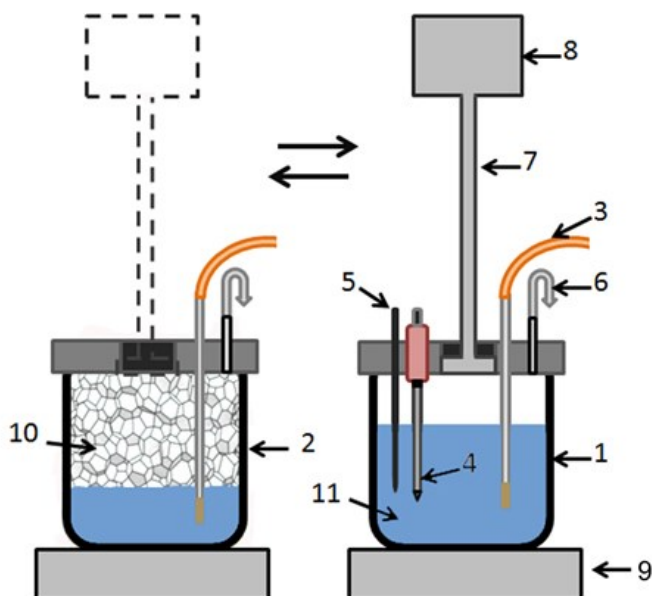
4.3.2. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u gasovitoj fazi

Eksperimentalnu postavku čine dve staklene ćelije, čiji šematski prikaz je dat na slici 23. U ćeliji za merenje brzine korozije nalazio se 3 mas. % rastvor NaCl zasićen sa CO₂ sa 0,02 mol dm⁻³ CH₃COOH. Temperatura rastvora u ćeliji za merenje brzine korozije (70°C), kao i pH vrednost (4) su održavani konstantnim. Temperatura je kontrolisana i neprekidno merena u tečnoj i gasovitoj fazi upotrebom termopara uronjenog u elektrolit i kontrolorom povezanim za magnetnu mešalicu sa grejanjem. Ćelija za razvijanje pene sadržala je sredstvo za razvijanje pene, natrijum C14-16 olefin sulfonat, koncentracije 20 vol. % sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

Za merenje brzine korozije na osnovu promene električne otpornosti u gasovitoj fazi korišćena je sonda, *Rohrback Cosascso Systems, SAD*. Merni element sonde od (UNS K03005) ugljeničnog čelika debljine 0,25 mm se nalazi u nosaču napravljenom od epoksi smole. Sonda beleži promene debljine mernog elementa svakih 5 min.

CO₂ gas je neprekidno prođuvavan kroz elektrolit 1 h pre početka eksperimenta i tokom celog eksperimentalnog postupka. Kada su u ćeliji za merenje brzine korozije dostignuti željeni radni uslovi sonda je postavljena u gasovitu fazu ćelije, tako da se merni element sonde nalazio u istoj ravni sa unutrašnjom površinom poklopca od nerđajućeg čelika na ćeliji za merenje brzine korozije. Proces kondenzacije na poklopcu ćelije i na sondi održavan je neprekidnim hlađenjem sonde tokom celog eksperimenta. Postavljanjem kondenzatora na mesto izlaza gasa iz ćelije za merenje brzine korozije smanjen je gubitak vodene pare usled isparavanja. Pena je formirana u drugoj ćeliji uduvavanjem CO₂ gasa kroz fritu uronjenu u rastvor sredstva za razvijanje pene. Kada je u ćeliji formirana postojana i stabilna pena sonda iz ćelije za merenje brzine korozije je postavljena u ćeliju

za formiranje pene. Nakon kontakta sa penom, sonda je vraćena u gasovitu fazu ćelije za merenje brzine korozije, gde je nastavljeno merenje brzine korozije u uslovima kondenzacije.



Slika 23. Shema ćelije za razvijanje pene i ćelije za merenje brzine korozije (1-ćelija za merenje brzine korozije, 2-ćelija za razvijanje pene, 3-frita za CO₂ gas, 4-pH metar, 5-termometar, 6-odvod CO₂ gasa, 7-sonda, 8-transmitser, 9-magnetna mešalica sa grejanjem, 10-pena, 11-rastvor 3 mas. % NaCl).

4.4. PRIMENA NOVE METODE INHIBICIJE KOROZIJE U USLOVIMA VIŠEFAZNOG TOKA FLUIDA

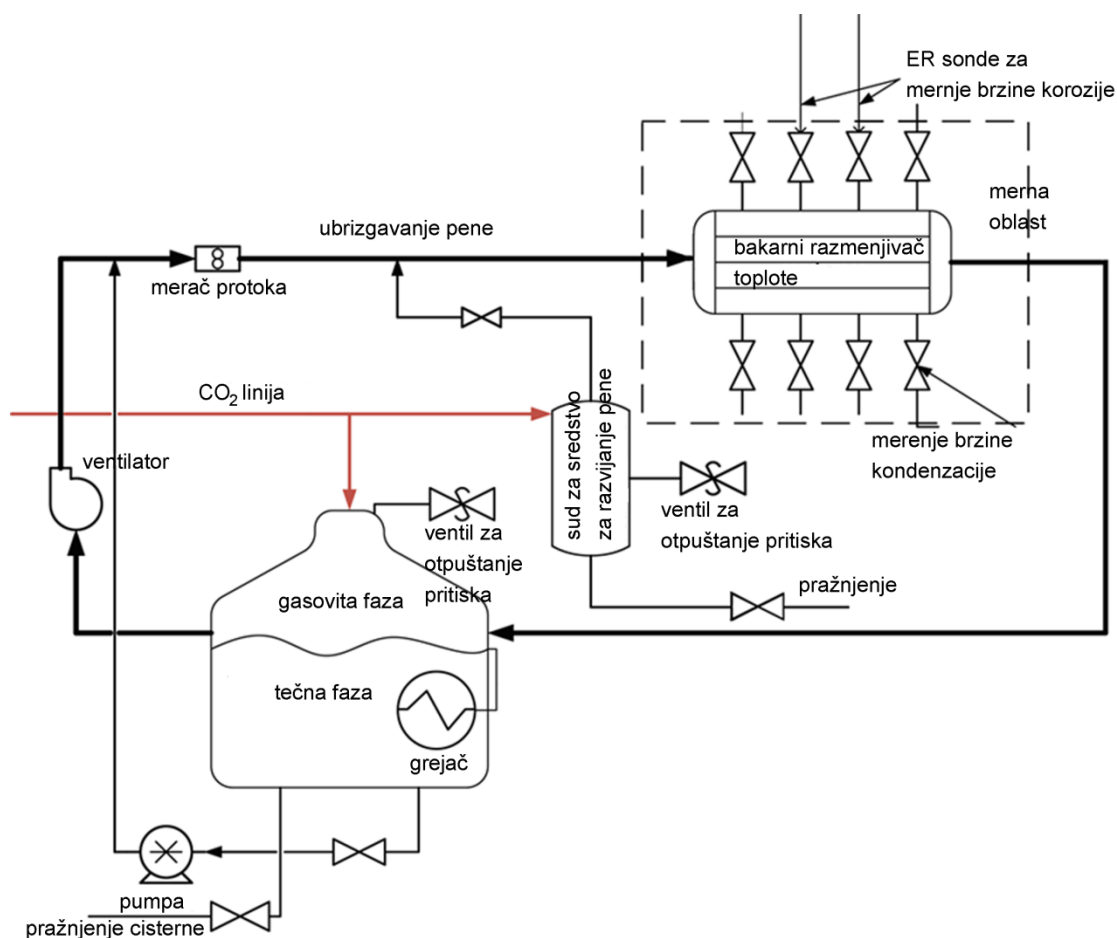
Simulacija uslova koji se sreću u praksi od velikog je značaja za procenu validnosti nove metode inhibicije korozije čelika u uslovima kondenzacije. Laboratorijski sistem sa višefaznim tokom fluida pruža realne uslove koji se javljaju u cevovodima za transport nafte i gasa poput temperature gasa, brzine toka, parcijalnog pritiska CO₂, brzine kondenzacije.

Testovi u hidrodinamičkim uslovima su izvođeni sa ciljem ispitivanja stabilnosti pene (natrijum C14-16 olefin sulfonat) kao funkcije različitih brzina toka gasa i različitih

koncentracija sredstva za razvijanje pene. Brzina korozije je merena u uslovima kondenzacije primenom sonde, *Rohrback Cosascso Systems, SAD*.

4.4.1. Sistem sa višefaznim tokom fluida za ispitivanje uticaja operativnih parametara na koroziju čelika u uslovima kondenzacije

Sva merenja su vršena u postrojenju posebno konstruisanom za proučavanje efekata operativnih parametara na koroziju niskougleničnog čelika u uslovima kondenzacije. Postrojenje je izrađeno od nerđajućeg čelika 316 (UNS S31600), dužine 25 m, horizontalne orijentacije, sa unutrašnjim prečnikom 10,1 cm. Šematski prikaz postrojenja dat je na slici 24.

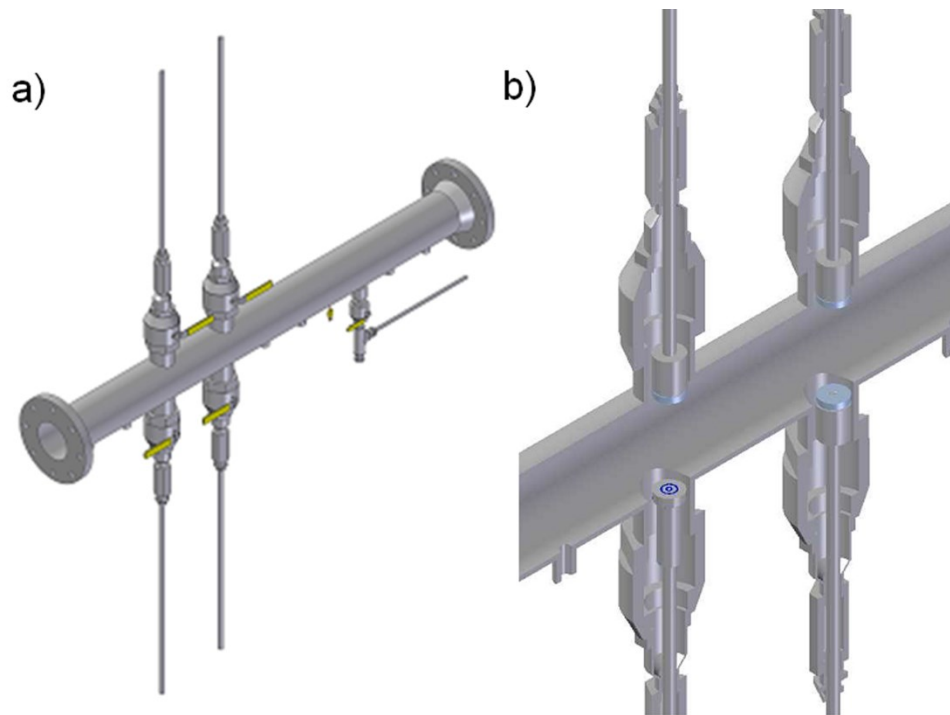


Slika 24. Shema postrojenja za ispitivanje korozije u uslovima višefaznog toka.

Rezervoar je napunjen sa destilovanom vodom i $0,02 \text{ mol dm}^{-3} \text{ CH}_3\text{COOH}$, dok je smeša CO_2 gasa i vodene pare cirkulisana kroz postrojenje. Sistem je potpuno toplotno izolovan od okolne sredine u cilju smanjenja toplotne disipacije. Hlađenje gasovite faze u oblasti testiranja je ostvareno bakarnim razmenjivačem toplote, koji je namotan oko cevi. Brzina kondenzacije je regulisana protokom vode kroz razmenjivač toplote.

Temperatura tečne faze je merena u rezervoaru, kao i između ulaza i izlaza u razmenjivač toplote. Termoparovi su postavljeni u oblasti testiranja u cilju merenja temperature gasovite faze. Ventilator i pumpa su korišćeni za recirkulaciju gasa i tečnosti, redom, dok je CO_2 gas uduvavan u sistem pod određenim pritiskom. Električni grejači su korišćeni za grejanje tečne faze do radne temperature (80°C), pri čemu je u gasovitoj fazi postignuta temperatura od 60°C . Temperatura je kontrolisana primenom PID regulatora. Nije zabeleženo značajnije oscilovanje pH vrednosti sistema, koja je se kretala od 3,5 do 4. Pritisak je otpuštan iz sistema dok nije dostignuta koncentracija kiseonika u tečnoj fazi manja od 50 ppb.

Testiranje je vršeno pri površinskoj brzini gasa u opsegu od $0,3 \text{ m s}^{-1}$ do 5 m s^{-1} dok površinska brzina tečnosti nije prelazila vrednost od $0,01 \text{ m s}^{-1}$. Nakon uspostavljanja željenih radnih uslova sonde za merenje gubitka mase su uvedene pod pritiskom u oblast testiranja, kao i boroskop, uređaj koji je korišćen za kontinualnu vizuelnu kontrolu i beleženje video snimaka. Sonde beleže promenu debljine mernog elementa na osnovu promene njegove otpornosti. Korišćene su sonde proizvođača Rohrback Cosascso Systems, SAD, sa mernim elementom napravljenim od UNS K03005 ugljeničnog čelika debljine 0,25 mm. Šema oblasti testiranja predstavljena je na slici 25.



Slika 25. Shema oblasti testiranja u postrojenju za ispitivanje korozije u uslovima kondenzacije: a) pogled sa strane, b) poprečni presek (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

4.4.2. Formiranje i optimizacija pene

Korišćene su dve metode prilikom pripreme pene. Pena je formirana pneumatskim postupkom u statičkim uslovima, a potom i u uslovima protoka gasa. Stabilnost i konzistencija pene su praćeni snimanjem video zapisa toka pene kroz sistem korišćenjem boroskopa, povezanog sa digitalnom kamerom. Boroskop je postavljen u gasovitu fazu u cilju praćenja postupka distribucije pene u poprečnom preseku cevovoda (slika 26). Testirane su različite koncentracije sredstva za razvijanje pene u osegu koncentracija od 5 vol. % do 40 vol. %.



Slika 26. Boroskop za snimanje (1-90°C ogledalo, 2-prsten za podešavanje vidnog polja, 3-prsten za podešavanje fokusa, 4-konektor za kameru) (autor: Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio).

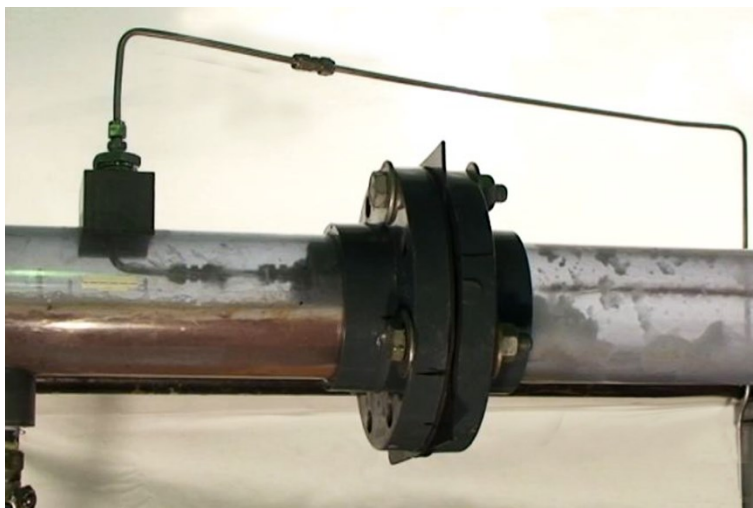
4.4.3. Formiranje pene u statičkim uslovima

Pena je formirana postupkom uduvavanja CO₂ gasa tokom 2,5 min kroz fritu uronjenu u rastvor sredstva za razvijanje pene (natrijum C14-16 olefin sulfonat) u odvojenom rezervoaru. Formirana pena je potom prebačena iz rezervoara pene u postrojenje preko konektora unutrašnjeg prečnika 2,54 cm. Klip pene je zbog svoje nedovoljne stabilnosti formiran pri statičkim uslovima (protok gasa i tečnosti u trenutku ubrizgavanja pene u sistem su bili obustavljeni). Formirani klip pene se zatim potiskuje ka oblasti testiranja ponovnim uključivanjem pumpe i ventilatora.

4.4.4. Formiranje pene u protočnim uslovima

Najpre je novi postupak ubrizgavanja pene ispitan u transparentnom PVC postrojenju pre njegove primene u sistemu od nerđajućeg čelika (slika 27).

Pena je direktno ubrizgavana u postrojenje iz posude pod pritiskom (200 kPa) od nerđajućeg čelika u kojoj se nalazio natrijum C14-16 olefin sulfonat preko konektora unutrašnjeg prečnika 0,64 cm i mlaznice. Klip pene unutar cevi je formiran protokom CO₂ gasa kroz pore tanke mreže postavljene između dve prirubnice unutar postrojenja za ispitivanje korozije u uslovima kondenzacije. Pena je formirana u uslovima protoka gasa i tečnosti u sistemu.



Slika 27. Oblast ubrizgavanja pene u PVC postrojenje za ispitivanje korozije u uslovima kondenzacije.

4.4.5. Merenje brzine korozije u gasovitoj fazi metodom električne otpornosti

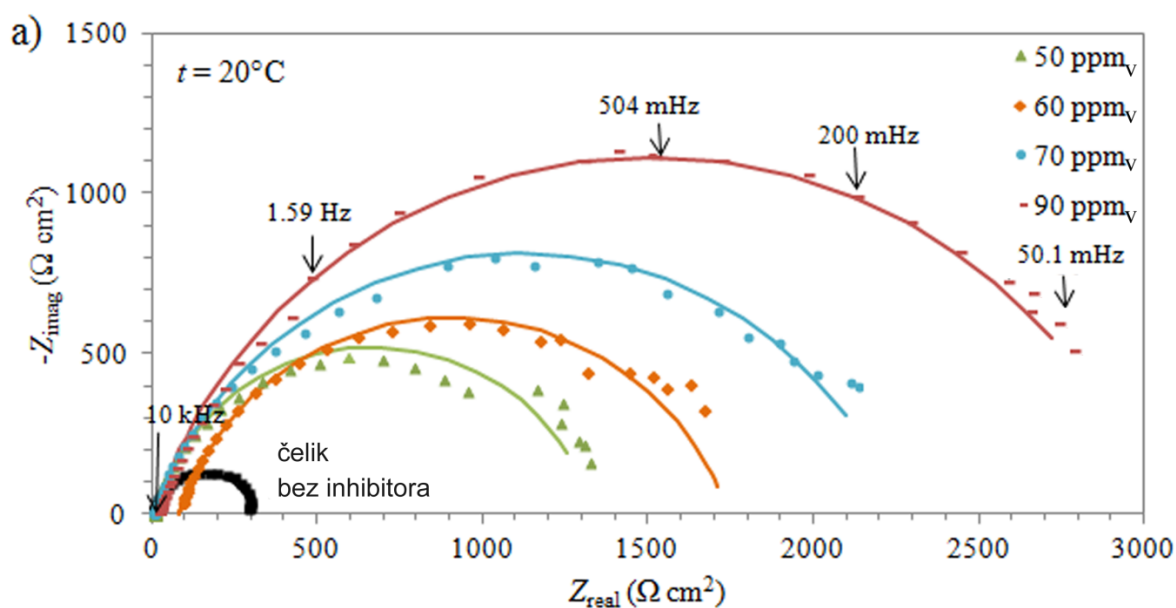
Brzina korozije je merena korišćenjem sonde za merenje gubitka mase na osnovu električne otpornosti. Sonde su nakon pripreme površine mernog elementa i uspostavljanja stabilnih radnih uslova (temperatura, pritisak, i protok) postavljene u gasovitu fazu sistema sa višefaznim tokom fluida, tako da se površina mernog elementa nalazila u istoj ravni sa zidom cevi, direktno izložena kondenzaciji u cevi. Nakon merenja brzine korozije u uslovima kondenzacije, klip pene se kroz sistem kretao protokom CO₂ gasa do oblasti testiranja gde su postavljene sonde za merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti. Natrijum C14-16 olefin sulfonat u koncentraciji od 10 vol. % bez i sa različitim koncentracijama TOFA/DETA imidazolina u opsegu od 1000 ppm_v do 20000 ppm_v je korišćen za pripremu pene. Nakon kontakta mernog elementa sonde sa penom, merenje brzine korozije je nastavljeno kako bi se odredila efikasnost zaštite od korozije primenom pene kao nosača inhibitora korozije.

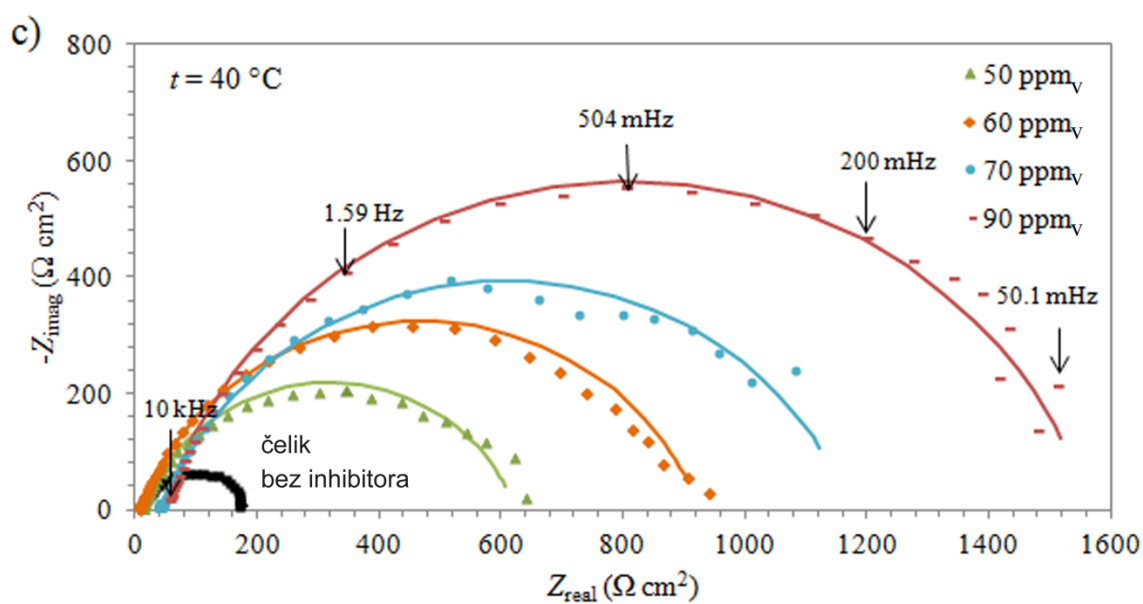
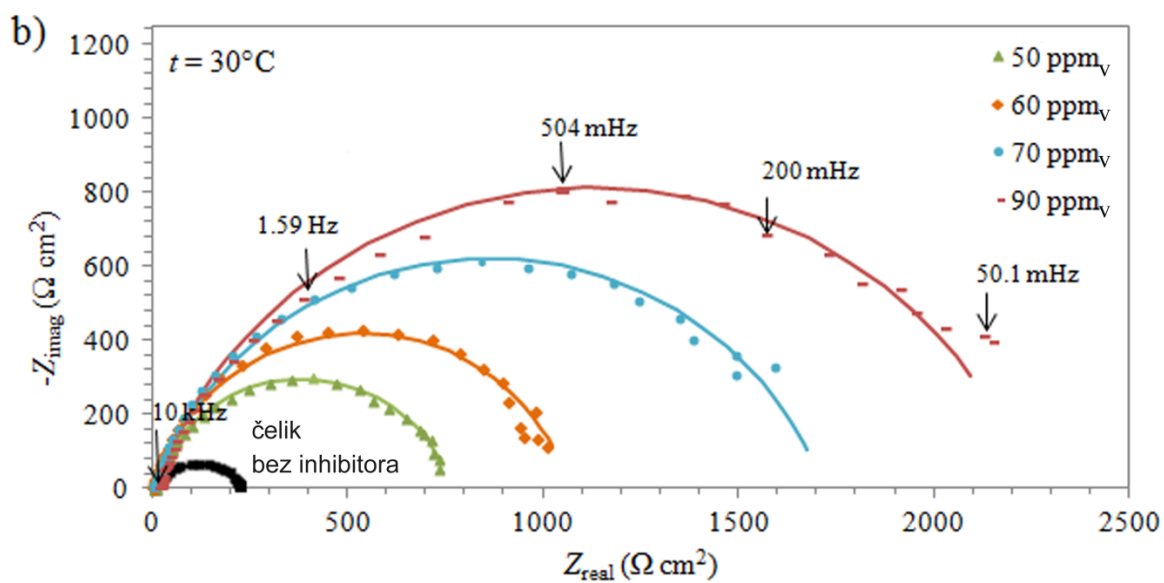
5. REZULTATI I DISKUSIJA

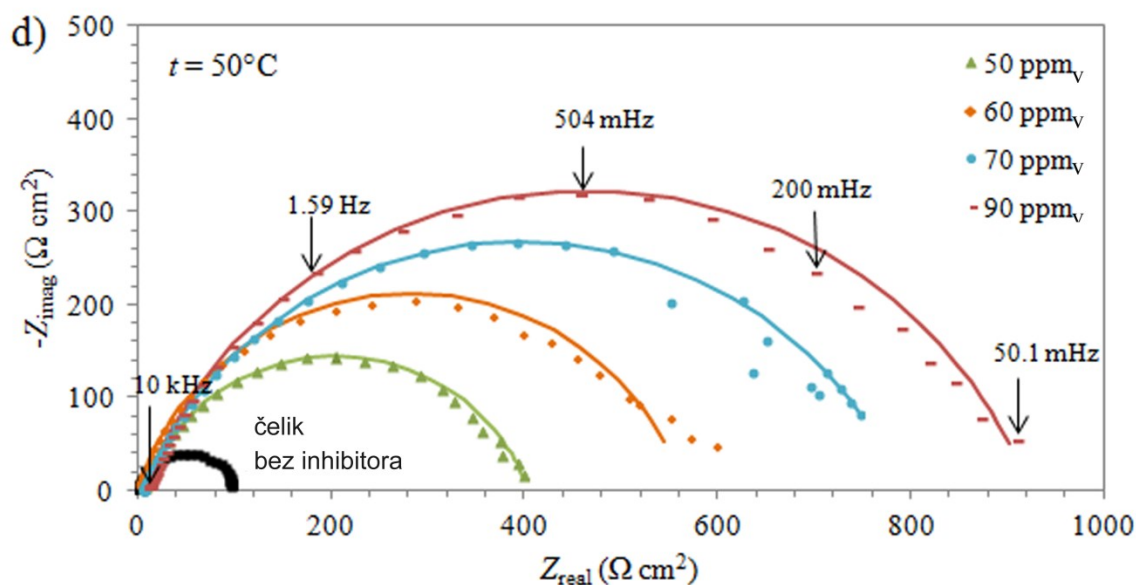
5.1. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA U TEČNOJ FAZI

5.1.1. Spektroskopija elektrohemijske impedancije (SEI)

Analiza elektrohemijske impedancije vršena je u širokom opsegu frekvencija ulaznog signala u cilju ispitivanja mehanizma reakcije na niskougličničnom čeliku bez i u prisustvu TOFA/DETA imidazolina u rastvoru. Na slici 28 su prikazani Najkvistovi dijagrami čelika u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ sa i bez TOFA/DETA imidazolina u opsegu koncentracija od 50 ppm_v do 90 ppm_v na različitim temperaturama (od 20°C do 50°C) posle 30 min merenja potencijala otvorenog kola.



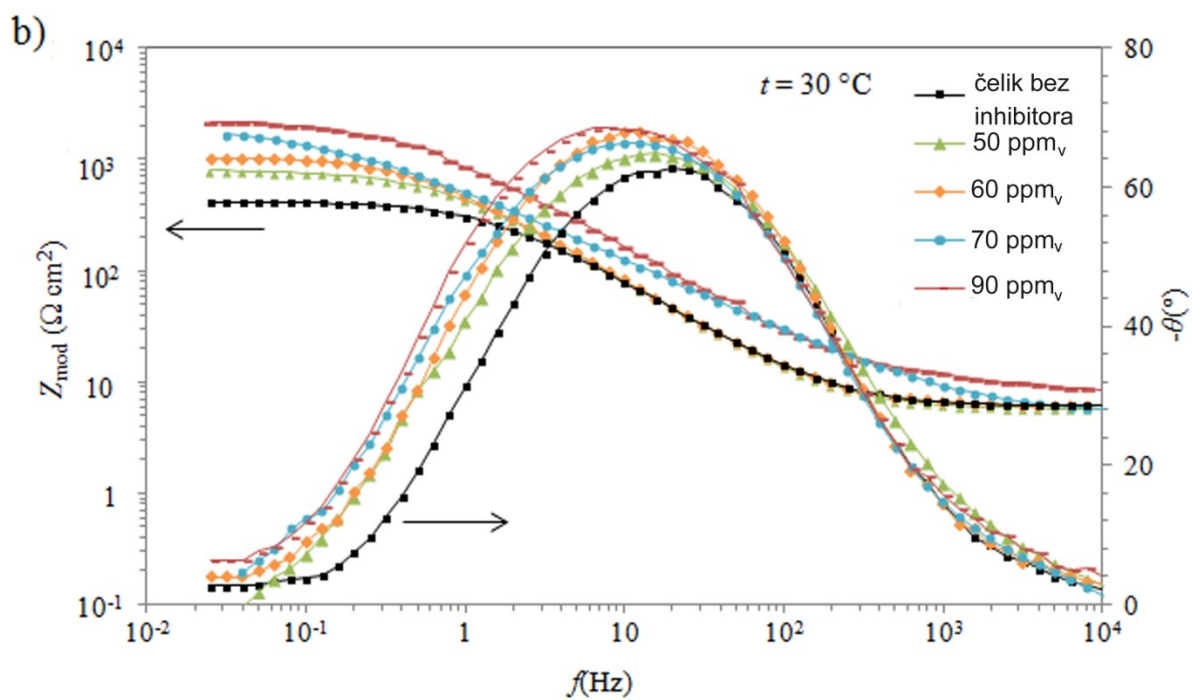
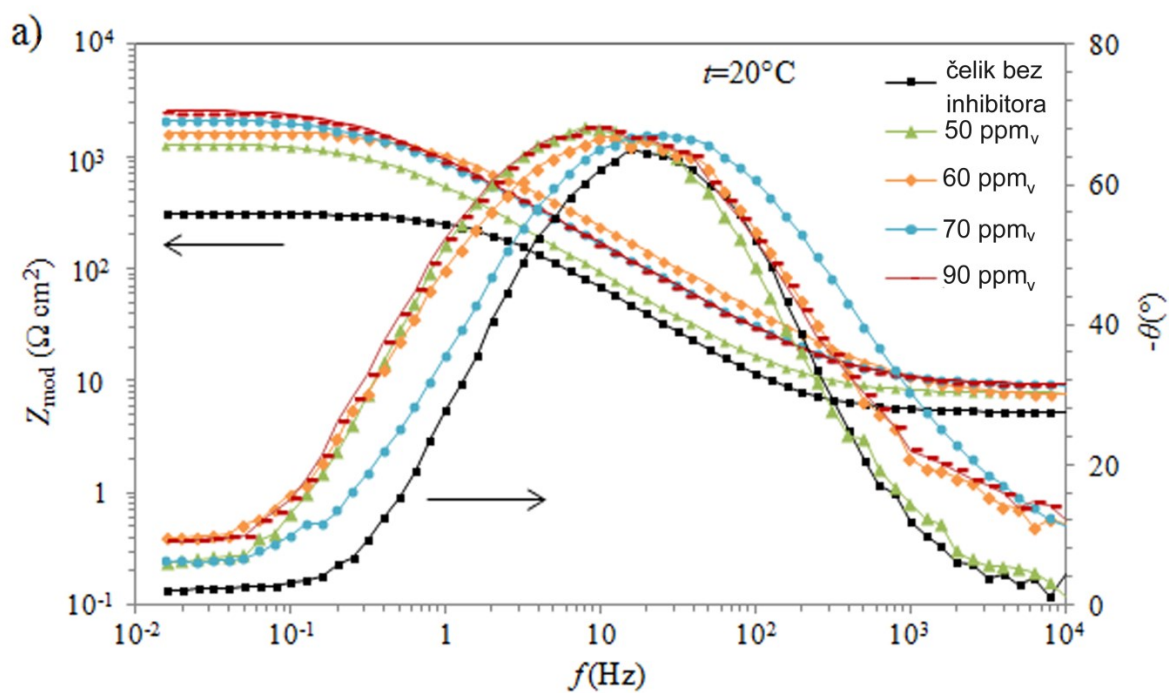


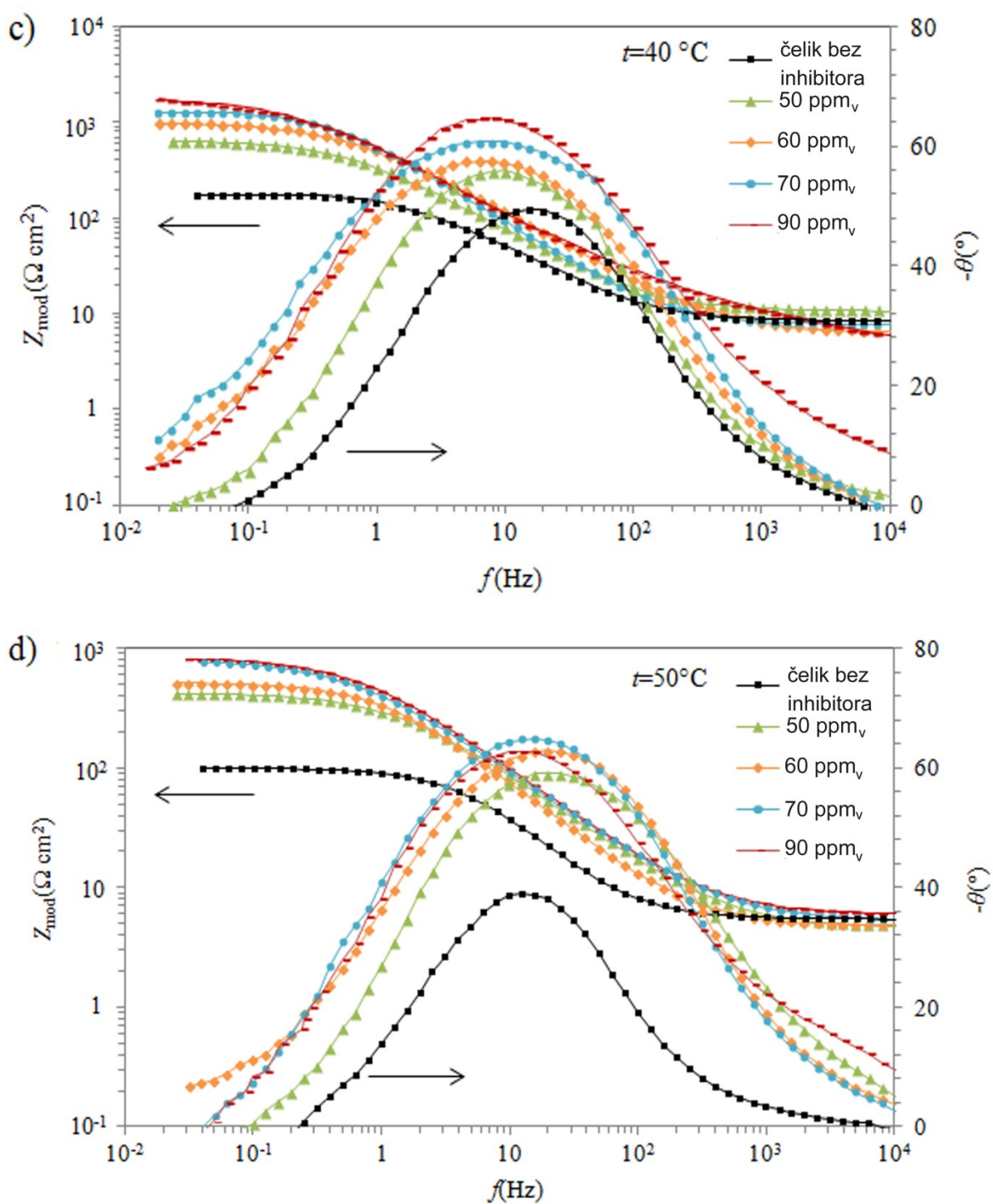


Slika 28. Impedansni dijagrami u kompleksnoj ravni za čelik u 3 mas.% NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina, na temperaturama: a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 50°C.

Poređenjem dijagrama u kompleksnoj ravni pri različitim frekvencijama može se uočiti da se vrednost impedancije značajno povećava sa dodatkom TOFA/DETA imidazolina i zavisi od njegove koncentracije u rastvoru što potvrđuje inhibiciju procesa korozije na čeliku.

Na slici 29 su prikazani Bodeovi dijagrami čelika u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ sa i bez TOFA/DETA imidazolina u opsegu koncentracija od 50 ppm_v do 90 ppm_v na različitim temperaturama (od 20°C do 50°C) posle 30 min merenja potencijala otvorenog kola.

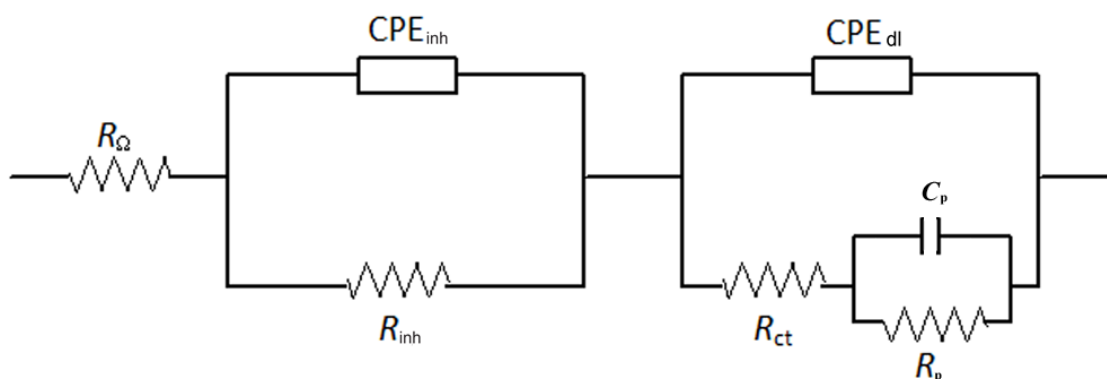




Slika 29. Bodeovi dijagrami za čelik u 3 mas. % NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina, na temperaturama: a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 50°C.

Iz dijagrama u Bodeovoj ravni može se uočiti da ovaj sistem ima jednu vremensku konstantu (slika 29), a unutar srednjeg domena frekvencija u impedanciji ove konfiguracije ne dominira potpuno kapacitivnost, pri čemu fazni ugao dostiže najnižu vrednost oko -70° umesto -90° . Porast apsolutne vrednosti faznog ugla kao i povećanje širine pika sa povećanjem koncentracije TOFA/DETA imidazolina ukazuju na kapacitivni odgovor sistema usled adsorpcije sloja inhibitora.

Očekivano je da će dijagram u kompleksnoj ravni odgovarati ekvivalentnom kolu prikazanom na slici 30 i biti predstavljen sa dva polukruga, pri čemu bi manji polukrug, pri visokim frekvencijama, odgovarao samom zaštitnom sloju inhibitora, dok bi veći polukrug, pri nižim frekvencijama, odgovarao elektrohemijskoj reakciji na graničnoj površini metal/elektrolit.

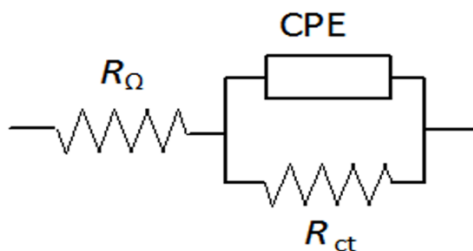


Slika 30. Ekvivaletno električno kolo.

gde je R_Ω je otpornost elektrolita, a R_{inh} i CPE_{inh} su otpornost filma inhibitora i kapacitivnost filma inhibitora, redom. R_{ct} je otpornost prenosu naelektrisanja kroz dvojni sloj, CPE_{dl} je element sa konstantnim faznim uglom, koji predstavlja sve elektrohemijske fenomene na graničnoj površini metal-elektrolit, tj. kapacitivnost električnog dvojnog sloja, C_{dl} , i difuzione procese [236]. R_p i C_p su otpornost i kapacitivnost vezana za adsorpciju reakcionog intermedijera anodne polureakcije, redom.

U slučaju dijagrama u kompleksnoj ravni može se primetiti polukrug sa spuštenim centrom. Smatra se da je polukrug sa spuštenim centrom indikacija izražene heterogenosti površine radne elektrode ili promene nekog od svojstava površine radne elektrode (lokalne

debljine prevlake, adhezije između prevlake i metala, poroznosti, hrapavosti). Kako se u slučaju Najkvistovih dijagrama javlja samo jedan polukrug, može se zaključiti da je reakcija koja kontroliše brzinu korozije, anodna reakcija, kinetičku kontrolisana. Takođe se na osnovu dobijenih dijagrama može zaključiti da je otpornost sloja inhibitora, R_{inh} , mnogo manja od otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit, R_{ct} , pa se dve vremenske konstante ne mogu uočiti najverovatnije usled preklapanja polukruga koji odgovara sloju inhibitora i onog koji je rezultat prenosa naelektrisanja. Sa druge strane dijagrami u Bodeovoj ravni (slika 29a-d) na višim koncentracijama inhibitora pokazuju izvesno odstupanje na frekvenciji bliskoj 10 kHz, što nesumnjivo ukazuje na postojanje tankog sloja TOFA/DETA imidazolina na površini elektrode. Jedno moguće objašnjenje je formiranje monosloja TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika [237]. Podaci prikupljeni metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije analizirani korišćenjem jednostavnog ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 31.



Slika 31. Ekvivaletno električno kolo.

CPE se koristi u modelu da bi se kompenzovala nehomogenost sistema, hrapavost površine, adsorpcija inhibitora, poroznost formiranog sloja i definisan je kroz dva parametra, Y_0 i n . Impedancija CPE je predstavljena sledećom jednačinom [69,238,239]:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} \cdot (j\omega)^{-n} \quad (47)$$

gde je $j = (-1)^{1/2}$, $\omega = 2\pi f$ je frekvencija u rad s^{-1} i f je frekvencija u Hz. Ako su vrednosti n od 0,8 – 1, impedancija CPE može biti jednaka kapacitivnosti:

$$Z_{\text{CPE}} = (j\omega C)^{-n} \quad (48)$$

i u ovom slučaju Y_0 daje čistu kapacitivnost (C). Pri proceni pouzdanosti fita primenjena su sledeća tri kriterijuma: vizuelna procena adekvatnosti fita na Najkvistovim i Bodeovim dijagramima, niska vrednost procenjene greške procedure fitovanja (eng. goodness of fit) i niska vrednost relativne greške za svaki element kola [240]. Za podatke analizirane pomoću ekvivalentnog električnog kola prikazanog na slici 31 dobijena je niska vrednost procenjene greške procedure fitovanja ($<10^{-4}$) i relativna greška pri određivanju parametara električnog kola manja od 5%. Može se zaključiti da odabrano ekvivalentno električno kolo dovoljno precizno opisuje ispitivani sistem. Vrednost stepena pokrivenosti površine metala, θ , i efikasnost inhibicije, η , određene su korišćenjem sledećih jednačina:

$$\theta = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \quad (49)$$

$$\eta(\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (50)$$

gde su R_{ct} i R_{ct}^0 otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit u prisustvu i bez inhibitora u rastvoru, redom. Vrednosti otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit, kapacitivnosti dvojnog sloja, C_{dl} i stepena inhibicije određene iz impedansnih dijagrama u kompleksnoj ravni fitovanjem parametara ekvivalentnog kola prikazanog na slici 31, date su u tabeli 3.

Tabela 3. Vrednosti R_{ct} , C_{dl} , θ , i η , dobijene iz SEI merenja za čelik u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl bez i u prisustvu različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od 20°C do 50°C

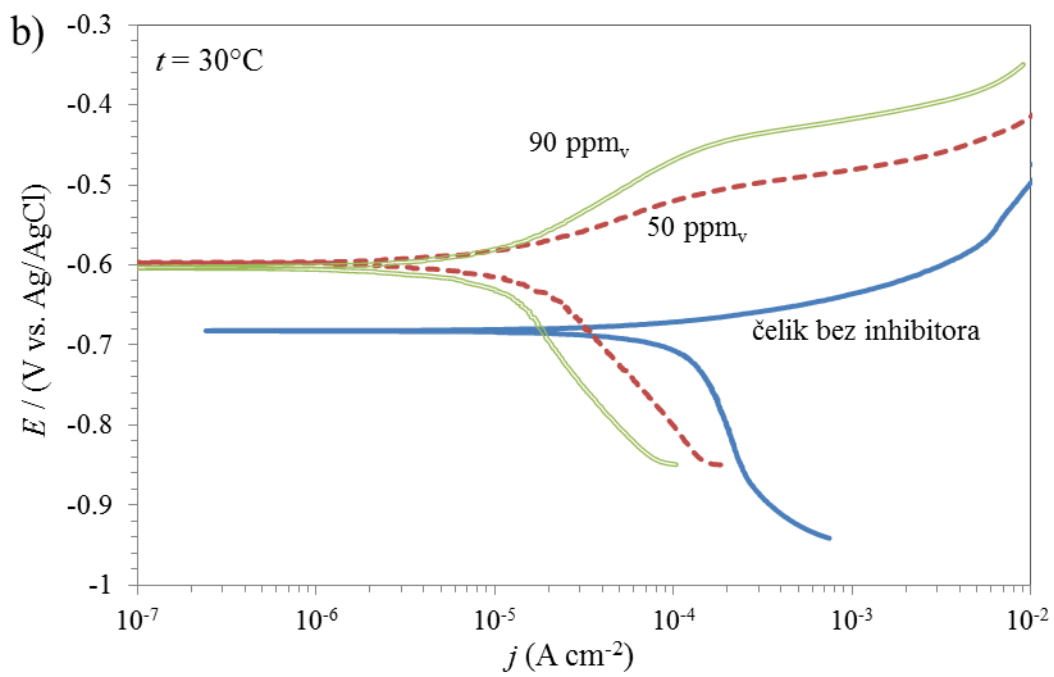
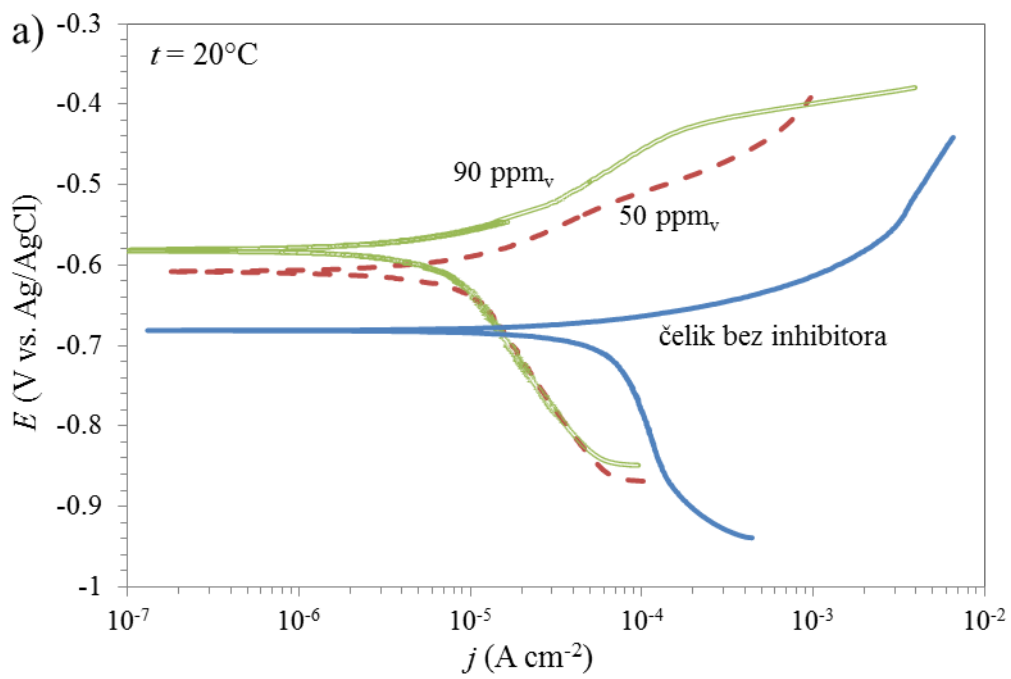
t (C°)	c_{inh} (ppm _v)	R_{ct} (Ω cm ²)	θ	η (%)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	n
20	0	307	-	-	374	0,877
	50	1326	0,769	76,9	355	0,847
	60	1659	0,815	81,5	328	0,809
	70	2239	0,863	86,3	219	0,799
	90	3005	0,897	89,7	203	0,811
30	0	219	-	-	724	0,837
	50	761	0,712	71,2	449	0,838
	60	1059	0,794	79,4	355	0,850
	70	1752	0,875	87,5	326	0,764
	90	2215	0,901	90,1	218	0,810
40	0	177	-	-	715	0,792
	50	624	0,717	71,7	522	0,794
	60	935	0,811	81,1	354	0,799
	70	1122	0,843	84,3	332	0,784
	90	1521	0,883	88,3	317	0,813
50	0	98	-	-	716	0,842
	50	399	0,752	75,2	596	0,795
	60	566	0,825	82,5	531	0,816
	70	785	0,874	87,4	452	0,763
	90	916	0,891	89,1	340	0,880

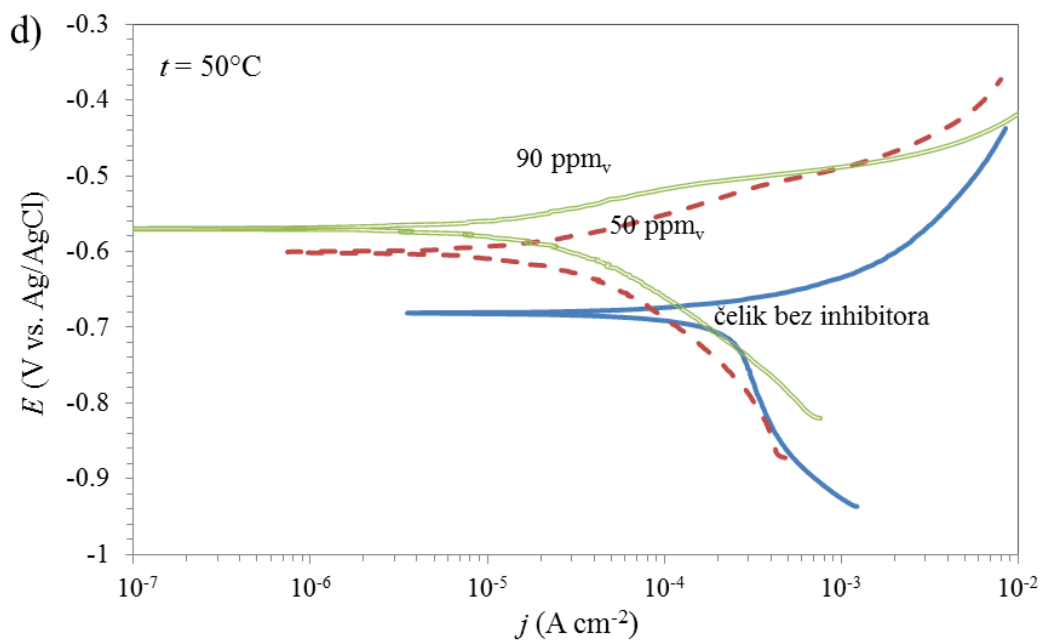
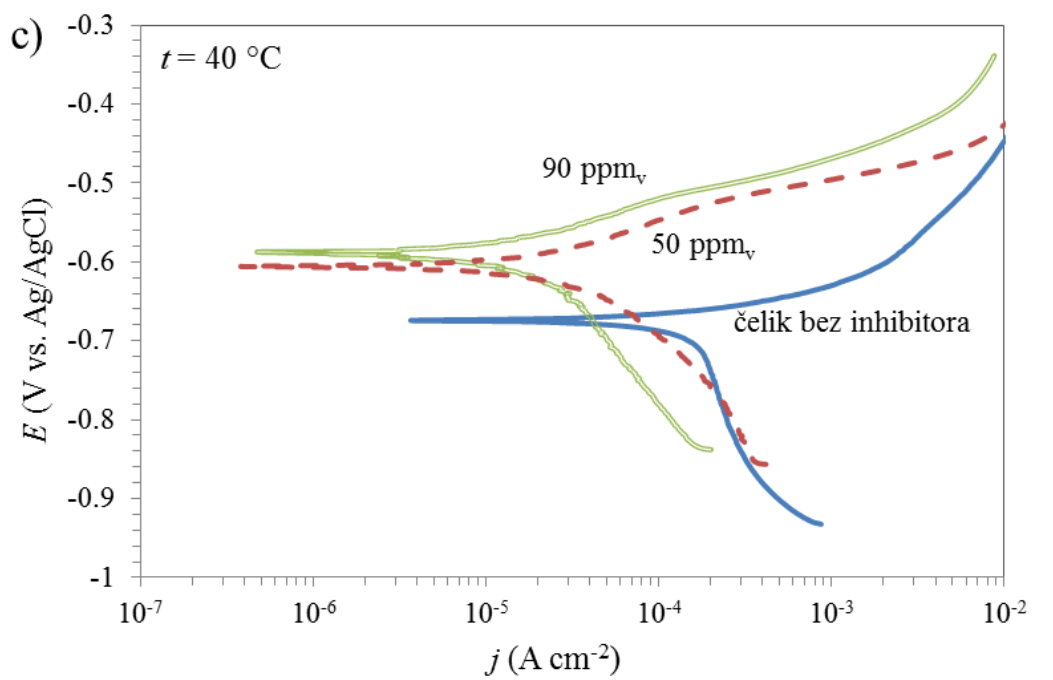
Kao što se može videti u tabeli 3 vrednosti R_{ct} rastu, dok vrednosti C_{dl} opadaju sa porastom koncentracije TOFA/DETA imidazolina usled zamene molekula vode na površini metala, molekulima inhibitora. Efikasnost inhibicije η (%) TOFA/DETA imidazolina raste sa porastom koncentracije od 20 ppm_v do 90 ppm_v do vrednosti od 90 %. Opadanje vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja sa porastom koncentracije inhibitora posledica je smanjenja vrednosti lokalne dielektrične konstante usled formiranja zaštitnog filma TOFA/DETA imidazolina na površini čelika. Debljina zaštitnog sloja raste sa povećanjem koncentracije inhibitora i za posledicu ima smanjenje vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja. Sa druge strane vrednosti otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit opadaju, dok vrednosti kapacitivnosti rastu sa porastom temperature usled ubrzavanja elektrohemijskih reakcija, posledično sa porastom temperature raste i brzina korozije.

Na osnovu rezultata dobijenih primenom SEI pokazano je da je TOFA/DETA imidazolin efikasan inhibitor korozije niskougleničnog čelika, čak i na povišenoj temperaturi.

5.1.2. Metoda polarizacionih krivih

Polarizacione krive snimljene na niskougleničnom čeliku u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ bez i u prisustvu različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina na različitim temperaturama u opsegu od 20°C do 50°C prikazane su na slici 32. IR-korekcija je vršena na osnovu merenja impedancije, kako bi se smanjilo odstupanje od Tafelovog ponašanja na višim vrednostima gustina struja.





Slika 32. Polarizacione krive za čelik u 3 mas.% NaCl bez inhibitora i u prisustvu različitih koncentracija inhibitora, TOFA/DETA imidazolina, na temperaturama: a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C, d) 50°C.

Kao što se može videti na slici 32 gustina struje korozije niskougljeničnog čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora korozije određena je graničnom gustinom struje katodne reakcije, koja je karakteristična za koroziju čelika u prisustvu CO₂ [241]. Opšte je prihvaćeno da je mehanizam korozije niskougljeničnog čelika u prisustvu CO₂ pod mešovitom aktivaciono-difuzionom kontrolom [242]. Granična gustina struje katodne reakcije se objašnjava superpozicijom gustine struje redukcije H⁺ jona iz rastvora kao i gustine struje direktne redukcije nedisosovanih H₂CO₃ molekula. U literaturi se može pronaći da je na pH 5 reakcija direktne redukcije nedisosovanih H₂CO₃ molekula glavna katodna reakcija, dok je doprinos reakcije redukcije H⁺ jona katodnoj gustini struje manje značajan. Reakcija redukcije H₂CO₃ je ograničena sporim formiranjem H₂CO₃ iz rastvorenog CO₂ [243,244]. Na potencijalima pozitivnijim od -0,85 V (Ag/AgCl), na polarizacionim krivama se može primetiti promena nagiba katodne polarizacione krive, koja odgovara reakciji redukcije H₂O. Sa druge strane na anodno rastvaranje Fe utiče prisustvo CO₂ pri čemu proizvodi rastvaranja CO₂ imaju ulogu hemijskih liganda i katalizuju rastvaranje Fe [241].

Na osnovu slike 32 može se uočiti da se vrednost korozionog potencijala, E_{kor} , pomera ka pozitivnijim vrednostima, dok gustina struje katodne i anodne reakcije opada sa porastom koncentracije TOFA/DETA imidazolina u opsegu od 50 ppm_v do 90 ppm_v, a posledično se i gustina struje korozije, j_{kor} , niskougljeničnog čelika smanjuje. Sa porastom temperature, j_{kor} raste zbog porasta brzine elektrohemijskih i hemijskih reakcija sa i bez inhibitora korozije u rastvoru. Na osnovu polarizacionih krivih evidentno je da TOFA/DETA imidazolin smanjuje brzine anodne i katodne parcijalne reakcije, odnosno deluje kao mešoviti inhibitor korozije, sa većim uticajem na parcijalnu anodnu reakciju. Pretpostavka je da TOFA/DETA imidazolin deluje na koroziju adsorpcijom pretežno na anodna mesta na površini čelika pri čemu formira barijeru koja sprečava dalje rastvaranje čelika. U prisustvu TOFA/DETA imidazolina izostaje granična gustina struje katodne reakcije, a korozija niskougljeničnog čelika postaje anodno kontrolisana. Na osnovu metode polarizacione krive pokazano je da se dejstvo inhibitora korozije pored adsorpcije i blokiranja aktivnih mesta na površini čelika vezuje i za značajne promene samog mehanizma anodne i katodne reakcije. Promena nagiba polarizacionih krivih je dokaz da

TOFA/DETA imidazolin utiče na jednu ili više reakcija koje se odvijaju na površini elektrode.

Na prenapetostima većim od -0,5 V (Ag/AgCl), na polarizacionim krivama se može primetiti promena nagiba anodne polarizacione krive i nešto brži porast anodne gustine struje sa promenom potencijala. Pri višim anodnim potencijalima dolazi do promene uslova adsorpcije i smanjenja vrednosti Tafelovog nagiba anodnih polarizacionih krivih. Ova oblast polarizacionih krivih prethodno je primećena u slučaju elektroda od Fe i može se objasniti desorpcijom molekula inhibitora adsorbovanih na površini metala, kao i smanjenjem stepena pokrivenosti površine elektrode inhibitorom korozije sa povećanjem anodnog potencijala [76,245,246]. Katodna polarizaciona kriva snimljena u prisustvu inhibitora korozije pokazuje bolje definisanu Tafelovu zavisnost, dok anodna polarizaciona kriva, na većim prenapetostima, odstupa od Tafelovog ponašanja. U literaturi se najčešće može naći određivanje j_{kor} primenom grafičke ekstrapolacije linearnog dela katodne polarizacione krive i početnog linearnog dela anodne polarizacione krive na korozioni potencijal. Važi pravilo da se gustina struje korozije može odrediti ekstrapolacijom bilo katodne ili anodne Tafelove prave na korozioni potencijal [110,247].

Potencijal korozije, E_{kor} , gustina struje korozije, j_{kor} , brzina korozije, v_{kor} , efikasnost inhibicije, η (%), anodna i katodna Tafelova konstanta, b_a i b_k , redom, čelika u 3 mas.% NaCl bez i sa TOFA/DETA imidazolinom, određeni grafički iz katodnih i anodnih polarizacionih krivih, navedeni su u tabeli 4. Vrednosti brzine korozije su određene iz sledeće jednačine:

$$v_{kor} = \frac{M}{n\rho F} j_{kor} \quad (51)$$

gde je M molarna masa Fe ($55,845 \text{ g mol}^{-1}$), ρ je gustina ($7,874 \text{ g cm}^{-3}$), n je broj elektrona koji učestvuju u reakciji rastvaranja, F je Faradejeva konstanta ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$).

Pod pretpostavkom da je korozija niskougleničnog čelika, u odsustvu inhibitora, uniformna vrednosti η (%) određene su primenom sledeće jednačine:

$$\eta(\%) = \frac{j_{kor}^0 - j_{kor}}{j_{kor}^0} \times 100 \quad (52)$$

gde su j_{kor}^0 i j_{kor} gustine struja korozije bez i u prisustvu TOFA/DETA imidazolina.

Tabela 4. Kinetički parametri određeni iz polarizacionih krivih na niskougleničnom čeliku na različitim temperaturama u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO₂ bez i sa različitim koncentracijama TOFA/DETA imidazolina

t (°C)	c (ppm _v)	b_a (mV dek ⁻¹)	$-b_k$ (mV dek ⁻¹)	j_{kor} (10 ⁴ A cm ⁻²)	E_{kor} (mV)	θ	η (%)
20	-	39	590	0,64	-679	-	-
	50	80	306	0,084	-608	0,87	87
	90	110	280	0,066	-582	0,90	90
30	-	40	443	1,10	-683	-	-
	50	70	250	0,146	-603	0,87	87
	90	114	278	0,087	-602	0,92	92
40	-	40	454	1,47	-674	-	-
	50	68	190	0,250	-606	0,83	83
	90	64	273	0,140	-587	0,90	90
50	-	39	490	2,10	-681	-	-
	50	60	174	0,245	-601	0,89	89
	90	47	165	0,175	-570	0,92	92

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 4 može se primetiti da j_{kor} , a samim tim i v_{kor} niskougleničnog čelika u 3 mas. % NaCl značajno opadaju sa povećanjem koncentracije TOFA/DETA imidazolina u rastvoru, što dovodi do povećanja η do 92 %. Vrednost j_{kor} raste sa porastom temperature, usled ubrzanja elektrohemijskih reakcija, na povišenim temperaturama, dok sama temperatura nema značajan efekat na efikasnost inhibitora korozije. Pomeranje vrednosti E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima potencijala u prisustvu TOFA/DETA imidazolina u rastvoru ukazuje da ispitivano jedinjenje predstavlja anodni

inhibitor korozije. Gustina struje korozije čelika na 20°C, bez dodatog inhibitora, (0,64 A m⁻²) je oko 10 puta veća u odnosu na vrednost gustine struje korozije u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (0,07 A m⁻²) na istoj temperaturi. Iz vrednosti gustine struje korozije određena je i v_{kor} primenom jednačine (51) na 20°C. Vrednost brzine korozije na 20°C opada od 0,75 mm god⁻¹, za sistem bez inhibitora, na 0,08 mm god⁻¹ dodatkom 90 ppm_v inhibitora korozije, kao i od 2,43 mm god⁻¹ za sistem bez inhibitora na 0,20 mm god⁻¹ u prisustvu 90 ppm_v inhibitora korozije na 50°C. Vrednosti E_{kor} se pomeraju ka pozitivnijim vrednostima (-0,57 V), u prisustvu inhibitora korozije, u odnosu na sistem bez inhibitora (-0,68 V) na različitim temperaturama. Pomeranje E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima sa dodatkom inhibitora TOFA/DETA imidazolina ukazuje na činjenicu da ovaj inhibitor utiče, pre svega, na brzinu reakcije rastvaranja metala, odnosno da ima izraženije anodno dejstvo [248].

U slučaju CO₂ korozije čelika, bez i u prisustvu inhibitora korozije u rastvoru, određivanje Tafelovih konstanti nije jednostavno i zbog složenosti polarizacionih krivih mnogi autori se odlučuju za korišćenje empirijske vrednosti konstante B, koja se može predstaviti sledećom jednačinom:

$$B = \frac{b_a b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad (53)$$

gde su, b_a i b_k , anodna i katodna Tafelova konstanta, redom. Tako se za koroziju čelika u prisustvu CO₂ u literaturi mogu pronaći vrednosti konstante B oko 20 mV ± 5 mV [243].

Na osnovu katodne polarizacione krive snimljene u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂, bez inhibitora, može se приметiti da je katodna reakcija difuziono kontrolisana (veoma velika vrednost Tafelove konstante za katodnu reakciju, b_k). Katodna polarizaciona kriva, u sistemu bez inhibitora, na prenapetostima većim od 60 mV u odnosu na E_{kor} , teži ka graničnoj gustini struje, na osnovu čega se može zaključiti da mehanizam katodne reakcije zavisi od potencijala [244]. Difuziono kontrolisana oblast između -50 mV i -100 mV u odnosu na E_{kor} se javlja najverovatnije usled smanjenja koncentracije H⁺ i H₂CO₃ u rastvoru. U prisustvu TOFA/DETA imidazolina vrednost b_k značajno opada, ali i

dalje zadržava vrednost (-200 mV dek^{-1} do -300 mV dek^{-1}) koja je veća u odnosu na literaturnu vrednost b_k (-100 mV dek^{-1} do -120 mV dek^{-1}) za aktivaciono kontrolisanu reakciju izdvajanja H_2 pri vrednostima pH od 4 do 6 (jednačina (7)) [241]. Na anodnoj polarizacionoj krivoj može se uočiti porast vrednosti Tafelove konstante anodne reakcije, b_a , u prisustvu inhibitora korozije, u odnosu na sistem bez dodatog inhibitora, kao i pojava dva Tafelova regiona na anodnoj polarizacionoj krivoj. Vrednost b_a određena je na vrednostima potencijala od 50 mV do 60 mV u odnosu na E_{kor} . U literaturi se može pronaći mnogo predloženih reakcionih puteva za anodnu i katodnu reakciju korozije čelika u prisustvu CO_2 , pri čemu se navodi da mehanizam anodne reakcije zavisi od pH vrednosti rastvora [249,250]. Tako se za vrednosti pH između 4 i 5 anodna reakcija nalazi pod mešovitom kontrolom, a vrednosti b_a od 40 mV dek^{-1} do 60 mV dek^{-1} odgovaraju aktivaciono kontrolisanoj reakciji rastvaranja Fe (jednačina (6)). Kao što se može primetiti u tabeli 4, ova vrednost odgovara eksperimentalno određenoj vrednosti b_a čelika bez dodatog inhibitora korozije. Vrednost b_a od oko 75 mV dek^{-1} , određena u prisustvu TOFA/DETA imidazolina, takođe odgovara literaturnim vrednostima b_a za inhibiranu CO_2 koroziju čelika [251]. Pri višim anodnim potencijalima dolazi do promene uslova adsorpcije i smanjenja vrednosti b_a , najverovatnije usled desorpcije molekula inhibitora adsorbovanih na površini metala sa povećanjem anodnog potencijala.

Uticaj temperature na gustinu struje korozije se može dalje analizirati korišćenjem Arenijusove jednačine [252,253]. Energija aktivacije je energija koja se mora dovesti metalu kako bi atomi metala na metalnoj površini napustili metal i prešli u jonski oblik. Temperaturna zavisnost brzine elektrohemijske korozije je kompleksna funkcija temperaturne zavisnosti anodne i katodne polureakcije, pa nije u potpunosti ispravno primeniti Arenijusovu jednačinu za određivanje energije aktivacije korozije. Međutim potrebno je napomenuti da, saglasno Arenijusovoj jednačini, procesi sa većom energijom aktivacije povećavaju svoju brzinu sa porastom temperature više nego procesi koji imaju manju energiju aktivacije. Energije aktivacije za proces korozije bez i u prisustvu inhibitora su izračunate korišćenjem sledeće jednačine:

$$\log \frac{j_{\text{kor}(2)}}{j_{\text{kor}(1)}} = \frac{E_a}{2,303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (54)$$

gde su $j_{\text{kor}(1)}$ i $j_{\text{kor}(2)}$ gustine struja korozije pri temperaturama od 20°C i 50°C, redom. Izračunate energije aktivacije u odsustvu i prisustvu 50 ppm_v, odnosno 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina su 30,4 kJ mol⁻¹, 29,8 kJ mol⁻¹ i 26,7 kJ mol⁻¹, redom. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin pripada grupi inhibitora korozije u čijem prisustvu sa povećanjem temperature rastvora raste vrednost η , dok se vrednost E_a procesa ne menja značajno, odnosno dolazi do njenog neznatnog smanjenja. Smanjenje energije aktivacije u prisustvu inhibitora je prema nekim autorima pokazatelj hemisorpcije inhibitora korozije na površini niskougledičnog čelika [254]. Prema nekim autorima smanjenje E_a u prisustvu inhibitora, kao i niže vrednosti predeksponencijalnog faktora ukazuju na smanjenje broja aktivnih mesta, na površini metala, koja učestvuju u procesu korozije [132]. Može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin sa povećanjem koncentracije u rastvoru deluje blokiranjem aktivnih mesta na površini metala i smanjuje vrednosti E_a procesa korozije.

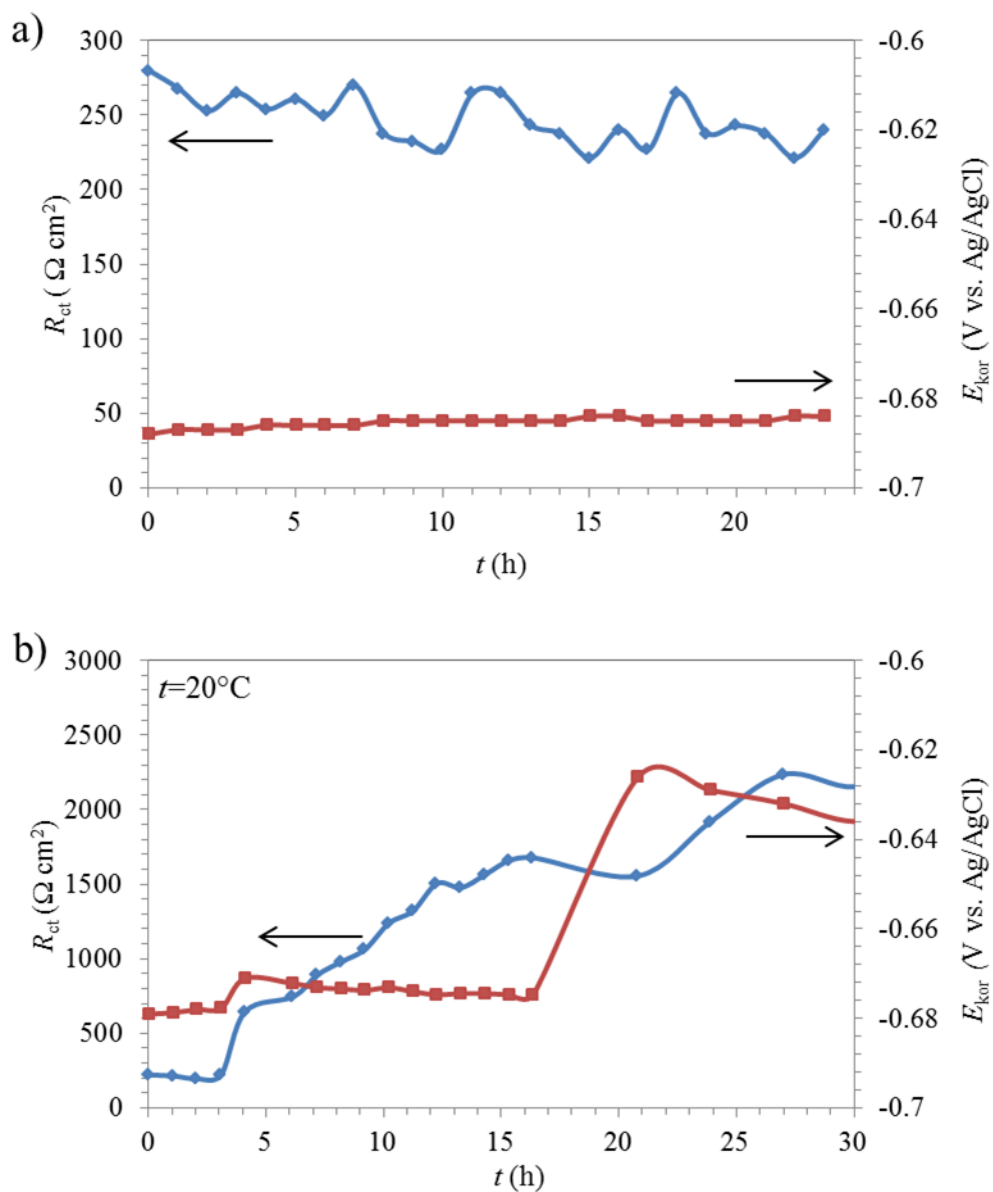
Smanjenje j_{kor} i porast E_{kor} potvrđuju da je TOFA/DETA imidazolin dobar inhibitor za koroziju čelika pod dejstvom CO₂ pri pH vrednosti 5 u tečnoj fazi na različitim temperaturama u opsegu od 20°C do 50°C. Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima dobijenim metodom spektroskopije elektrohemijske impedancije. Velika stabilnost ovog zaštitnog sistema objašnjava se upravo adsorpcijom TOFA/DETA imidazolina na površini čelika.

5.1.3. Metoda potencijal-vreme i metoda polarizacione otpornosti

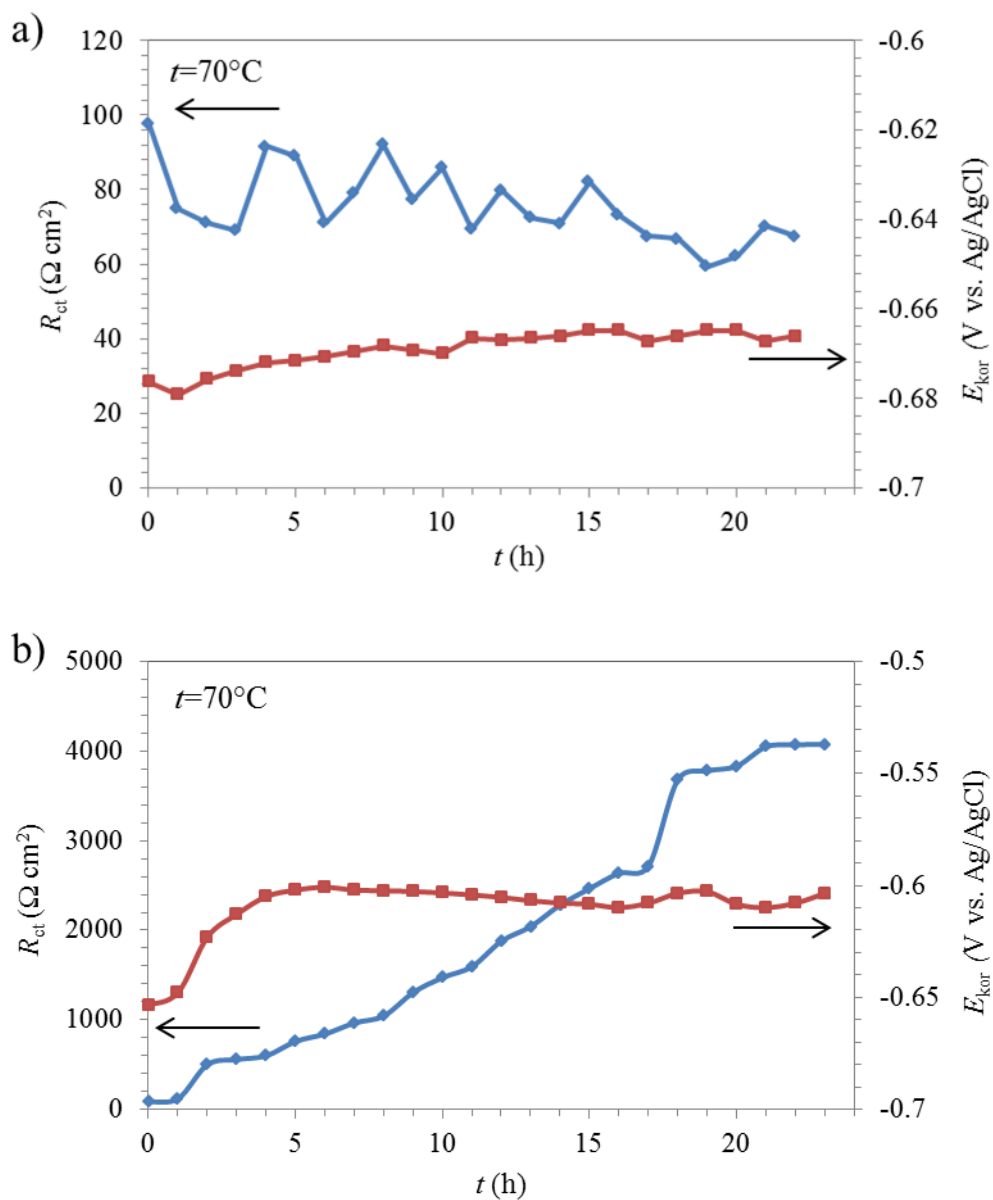
Brzina korozije merena je primenom metode polarizacione otpornosti tokom 24 h. Polarizaciona otpornost čelika, R_{ct} , određena je kao nagib krive potencijal-gustina struje na potencijalu otvorenog kola, odnosno korozionom potencijalu, kao što je to prikazano u jednačini:

$$R_{ct} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{E \rightarrow E_{kor}} \quad (55)$$

Na slikama 33 i 34 su prikazane zavisnosti polarizacione otpornosti čelika, odnosno otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit, R_{ct} , i potencijala otvorenog kola, odnosno korozionog potencijala E_{kor} , bez i u prisustvu TOFA/DETA imidazolina od vremena delovanja 3 mas. % NaCl na temperaturi od 20°C i 70°C, redom. Merenja su vršena tokom 24 h u prisustvu CO₂ koji je uduvavan tokom celog eksperimenta, pri pH vrednosti 5. U 3 mas. % rastvoru NaCl bez inhibitora na temperaturi od 20°C (slika 33a) vrednost E_{kor} je stabilna tokom 24 h i iznosi oko -0,69 V, dok je izmerena vrednost R_{ct} oko 250 Ω cm². Nakon dodavanja TOFA/DETA imidazolina u koncentraciji od 90 ppm_v (slika 33b), uočen je rast R_{ct} čelika, kao i pomeranje vrednosti E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima potencijala. Sa slike 33b se takođe može videti da zaštitna svojstva inhibitora korozije rastu sa porastom vremena izlaganja. Na povišenoj temperaturi (70°C) izmerena vrednost R_{ct} , od oko 80 Ω cm², ukazuje na povećanje brzine korozije sa porastom temperature (slika 34a). Dodatkom TOFA/DETA imidazolina u koncentraciji od 90 ppm_v u 3 mas.% NaCl na temperaturi od 70°C dolazi do povećanja vrednosti R_{ct} više od 40 puta u odnosu na sistem bez inhibitora, dok izmerena vrednost E_{kor} iznosi oko -0,60 V (slika 33b). Povećanje vrednosti R_{ct} ukazuje na stabilnost ovog zaštitnog sistema tokom dužeg vremena izlaganja sredini, koja se objašnjava adsorpcijom filma inhibitora na površini čelika. Može se primetiti da se R_{ct} povećava sa porastom vremena izlaganja, dok sama temperatura nema značajnog efekta na zaštitna svojstva TOFA/DETA imidazolina.



Slika 33. Vrednost polarizacione otpornosti, R_{ct} , i potencijala otvorenog kola, E_{kor} , čelika od vremena delovanja 3 mas. % NaCl, na temperaturi od 20°C: a) bez inhibitora i b) u prisustvu 90 ppm_v inhibitora, TOFA/DETA imidazolina.



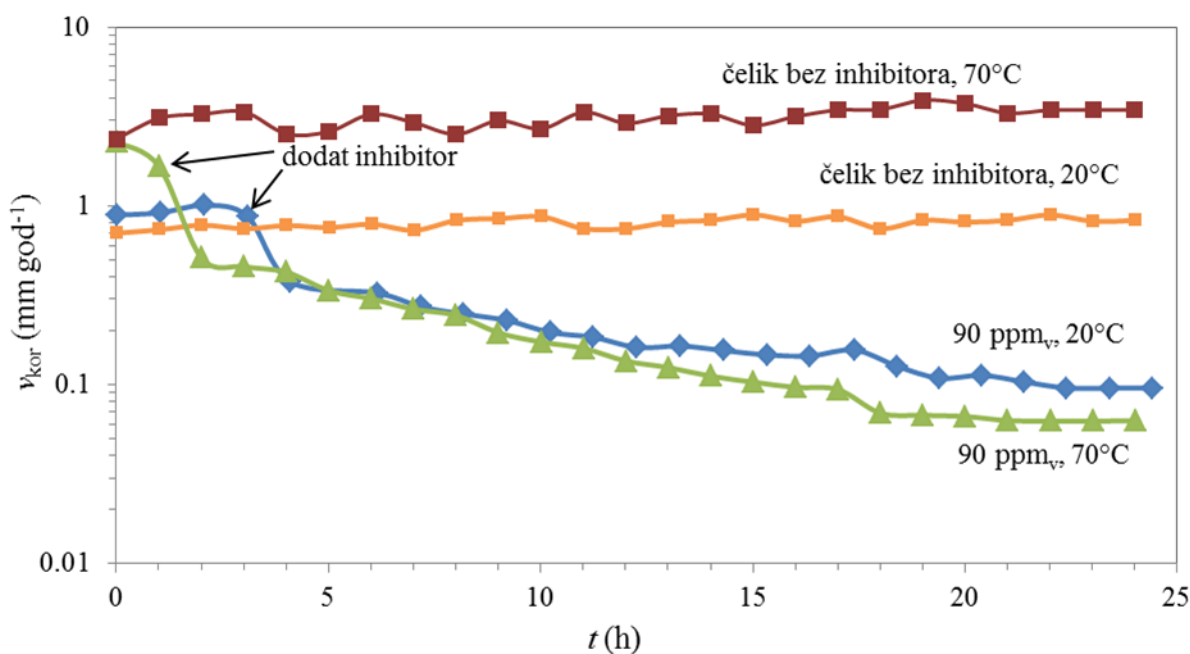
Slika 34. Vrednost polarizacione otpornosti, R_{ct} , i potencijala otvorenog kola, E_{kor} , čelika od vremena delovanja 3 mas.% NaCl, na temperaturi od 70°C : a) bez inhibitora i b) u prisustvu 90 ppm_v inhibitora, TOFA/DETA imidazolina.

Vrednost gustine struje korozije je određena iz Štern-Gerijeve (Stern–Geary) jednačine:

$$j_{kor} = \frac{b_a b_k}{2.303(b_a + b_k) R_{ct}} \quad (56)$$

gde su b_a i b_k anodna i katodna Tafelova konstanta, redom, određene iz polarizacionih krivih. Vrednost brzine korozije je zatim izračunata korišćenjem jednačine (51).

Na slici 35. prikazana je zavisnost brzine korozije čelika od vremena delovanja 3 mas. % vodenog rastvora NaCl sa i bez inhibitora dobijena metodom polarizacione otpornosti merene na temperaturi od 20°C i 70°C. U slučaju čelika u 3 mas.% NaCl, bez dodatog inhibitora, određena je vrednost konstante $B=17$ mV ($b_a=40$ mV, b_k teži beskonačnosti) i $B=20$ mV, za temperature od 20°C i 70°C, redom. U prisustvu inhibitora krozije korišćena je vrednost $B=21$ mV.



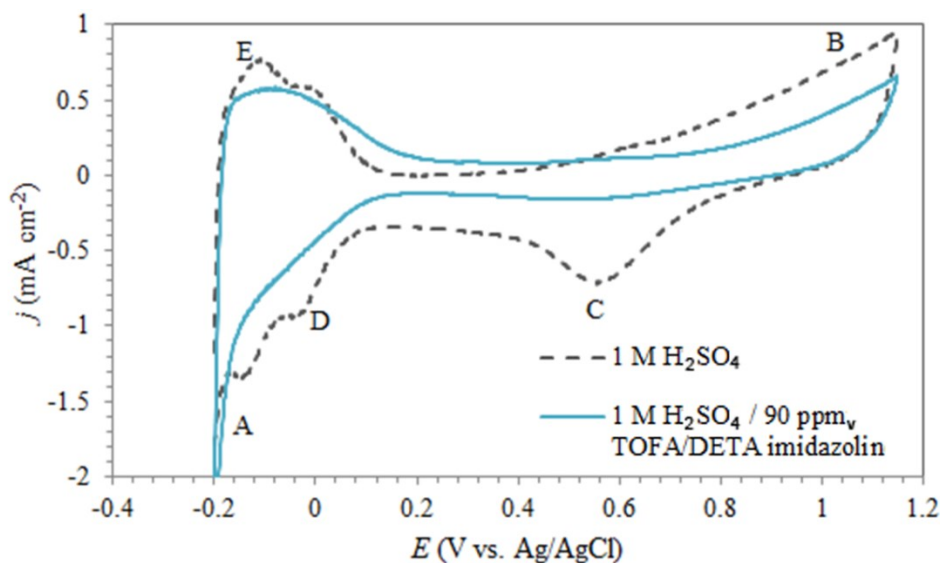
Slika 35. Brzina korozije čelika, v_{kor} , bez inhibitora i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina od vremena delovanja 3 mas.% NaCl, na temperaturi od 20°C i 70°C.

Može se uočiti da je brzina korozije niskougleničnog čelika u 3 mas. % NaCl, pH 5, na 20°C smanjena od vrednosti 0,8 mm god⁻¹ na vrednost 0,1 mm god⁻¹ kada je u sistem dodato 90 ppm_v inhibitora korozije TOFA/DETA imidazolina. Brzina korozije čelika je

takođe redukovana od vrednosti 2,5 mm god⁻¹ na vrednost od oko 0,06 mm god⁻¹ dodavanjem 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na 70°C. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin deluje kao anodni inhibitor u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂, pri čemu se vrednosti brzine korozije smanjuju više od 10 puta na obe temperature, 20°C i 70°C, kao i da su zaštitna svojstva inhibitora stabilna tokom dužeg vremena izlaganja sredini.

5.1.4. Ciklična voltametrija

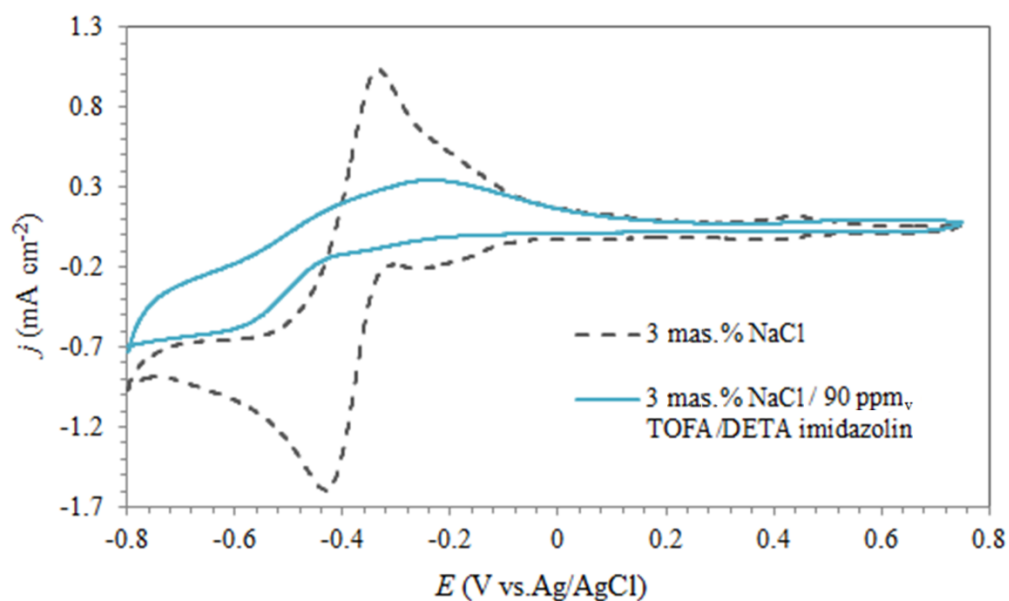
Stabilnost i zaštitna svojstva TOFA/DETA imidazolina su dalje ispitivani cikličnom voltametrijom. Ciklični voltamogrami su prvo snimljeni na radnoj elektrodi od Pt u rastvoru 1M H₂SO₄ kao referentnom sistemu poznatih karakteristika, a zatim i u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ u cilju ispitivanja procesa adsorpcije inhibitora korozije. Radna elektroda od Pt je korišćena u cilju ispitivanja šireg opsega potencijala, kao i za ispitivanje uticaja TOFA/DETA imidazolina na reakciju izdvajanja H₂. Na slici 36 su prikazani ciklični voltamogrami Pt elektrode u 1M H₂SO₄ rastvoru bez i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Merenja su vršena pri brzini promene potencijala od 100 mV s⁻¹.



Slika 36. Ciklični voltamogrami snimljeni na Pt elektrodi u 1 M H₂SO₄ bez i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, 100 mV s⁻¹.

Potencijal elektrode je cikliziran od -0,2 V (Ag/AgCl) do 1,2 V (Ag/AgCl) do uspostavljanja statičnih cikličnih voltamograma. Dijagram snimljen u 1 M H₂SO₄, bez inhibitora, predstavlja tipičan ciklični voltamogram polikristalne Pt elektrode u kiseloj sredini [255,256]. Nakon dvoslojne oblasti u opsegu potencijala od 0,60 V do 1,15 V (B) prema Ag/AgCl dolazi do oksidacije površine Pt elektrode i izdvajanja kiseonika. Široki katodni pik na oko 0,55 V (C) prema Ag/AgCl odgovara redukciji oksidnih vrsta na Pt elektrodi. Reversni pikovi katodni (D) kao i anodni (E) u opsegu potencijala od -0,20 V do 0,10 V odgovaraju procesima adsorpcije i desorpcije vodonika na površini Pt elektrode [257]. Ciklični voltamogram snimljen u prisustvu TOFA/DETA imidazolina u 1 M H₂SO₄ ima isti oblik i potencijal pikova ali dolazi do smanjenja njihovog intenziteta, odnosno smanjenja količine naelektrisanja u prisustvu inhibitora. Ovakav oblik voltamograma dobijen u rastvoru sa TOFA/DETA imidazolinom može se dovesti u vezu sa adsorpcijom inhibitora na površini Pt elektrode. Kao što se može videti na slici 36 prisustvo TOFA/DETA imidazolina dovodi do slabljenja pikova na Pt elektrodi i smanjenja količine adsorbovanih oksidnih vrsta usled adsorpcije molekula inhibitora na aktivnim mestima elektrode.

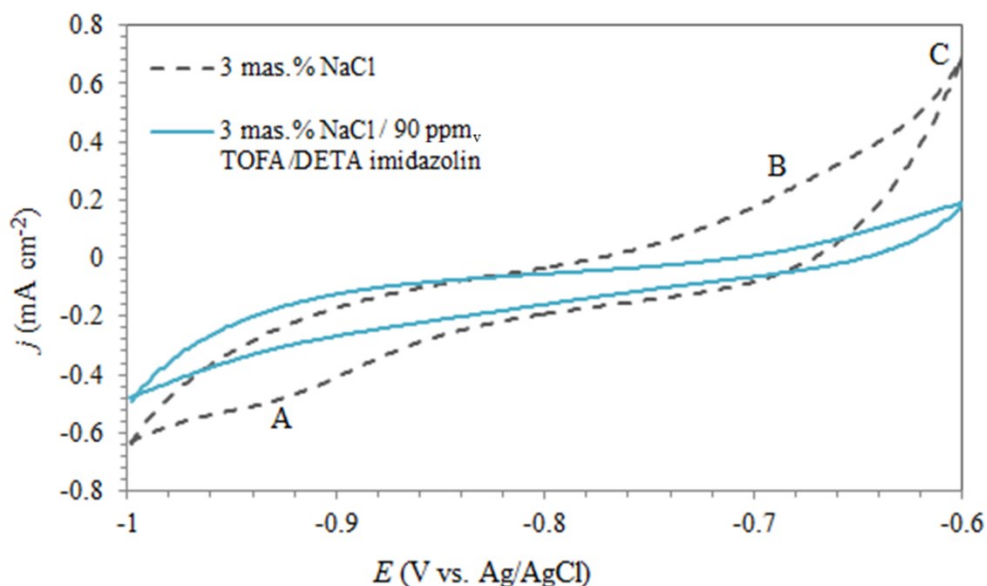
Na slici 37 prikazani su ciklični voltamogrami na Pt elektrodi snimljeni u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez i sa 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.



Slika 37. Ciklični voltamogrami snimljeni na Pt elektrodi u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO_2 bez i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, 100 mV s^{-1}

Katodni pikovi u opsegu potencijala od -0,42 V do -0,2 V najverovatnije odgovaraju procesima adsorpcije vodonika na površini Pt elektrode u prisustvu CO_2 u rastvoru. Prema nekim autorima [258] na površini Pt dolazi do interakcije molekula CO_2 sa hemisorbovanim vodonikom, pri čemu nastaje aktivirani CO_2 koji dalje u procesu redukcije, na površini elektrode, formira čvrsto vezane hemisorbovane vrste. Ove hemisorbovane čestice se vrlo sporo desorbuju daljom redukcijom i mogu se ukloniti samo u procesu anodne oksidacije. Ciklični voltamogram zabeležen u prisustvu TOFA/DETA imidazolina predstavljaju pikovi znatno manje količine naelektrisanja, potvrđujući na taj način adsorpciju inhibitora na površini Pt elektrode.

Na slici 38 su prikazani ciklični voltamogrami niskougleničnog čelika u 3 mas. % NaCl rastvoru bez i sa 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.



Slika 38. Ciklični voltamogrami snimljeni na čeliku u 3 mas.% NaCl bez i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, 20 mV s⁻¹.

Kao što se može videti voltamogram za elektrodu od niskougljeničnog čelika u 3 mas. % rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora korozije karakterizuje slabo izražen anodni pik (B) na vrednosti potencijala od oko -0.65 V prema Ag/AgCl koji odgovara oksidaciji površine čelika [259]. Povećanje anodne gustine struje sa povećanjem potencijala (C) ukazuje na proces aktivnog rastvaranja čelika. Sa druge strane pik (A) detektovan na potencijalu od oko -0.94 V na katodnom delu voltamograma se pripisuje redukciji formiranog oksida Fe [260]. Prisustvo 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina smanjuje vrednost gustine struje na celom toku voltamograma u poređenju sa vrednostima dobijenim na čeliku bez dodatog inhibitora. Može se uočiti smanjenje količine adsorbovanih oksidnih vrsta usled adsorpcije molekula inhibitora na površini elektrode. U prisustvu TOFA/DETA imidazolina u rastvoru, na cikličnom voltamogramu nisu primećene dodatne reakcije, pa se na osnovu toga može zaključiti da je smanjenje intenziteta pikova najverovatnije rezultat fizičke adsorpcije inhibitora korozije na površini niskougljeničnog čelika. Može se primetiti da TOFA/DETA imidazolin više utiče na reakciju rastvaranja metala u odnosu na reakciju izdvajanja H₂, odnosno ima izraženije anodno dejstvo, što je u

skladu sa rezultatima dobijenim metodom polarizacione krive. Formirani sloj inhibitora predstavlja barijeru prenosu mase i naelektrisanja. Na osnovu slike 38, može zaključiti da je TOFA/DETA imidazolin stabilan u opsegu korozionog potencijala niskougljeničnog čelika i da ne dolazi do njegovog raspadanja pri datoj brzini promene potencijala.

5.1.5. Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase

Gravimetrijska metoda određivanja gubitka mase je korišćena da bi se odredila brzina korozije niskougljeničnog čelika u 3 mas. % NaCl rastvoru sa i bez TOFA/DETA imidazolina u koncentraciji od 90 ppm_v na 20°C i na 70°C. Merenja su vršena u prisustvu CO₂ koji je uduvavan tokom celog eksperimenta, pH vrednost je bila 5. Mase uzoraka čelika su merene pre testova u tečnoj fazi. Posle 24 h, uzorci su vađeni iz sistema, sušeni i potom ponovo mereni. Gubitak mase ΔW , kao i brzina korozije v_{kor} izračunati su iz sledećih jednačina:

$$\Delta W = W_1 - W_2 \quad (57)$$

$$v_{kor} = \frac{\Delta W}{t \rho S} \quad (58)$$

gde su W_1 i W_2 prosečne mase uzoraka pre i posle izlaganja 3 mas. % NaCl sa i bez TOFA/DETA imidazolina, redom, v_{kor} , je brzina korozije, S površina uzorka, ρ je gustina Fe i t je vreme izlaganja. Dobijeni rezultati korišćeni su za određivanje efikasnosti inhibicije, η , koja je određena korišćenjem sledeće jednačine:

$$\eta = \frac{v_{kor}^0 - v_{kor}}{v_{kor}^0} \cdot 100\% \quad (59)$$

gde su v_{kor} i v_{kor}^0 brzine korozije sa i bez TOFA/DETA imidazolina, redom. Vrednosti izmerenih gubitaka mase i izračunatih brzina korozije prikazani su u tabeli 5.

Tabela 5. Vrednosti brzine korozije, v_{kor} , u 3 mas.% NaCl sa i bez inhibitora TOFA/DETA imidazolina kao i vrednosti efikasnosti inhibicije, η , računane preko gubitka mase.

Rastvor	ΔW (mg)	v_{kor} (mm god ⁻¹)	η (%)
3 mas. % NaCl, 20°C	0,0182	1,05	-
3 mas. % NaCl, $c_{inh}=90$ ppm _v , 20°C	0,0003	0,017	98,4
3 mas. % NaCl, 70°C	0,0780	4,53	-
3 mas. % NaCl, $c_{inh}=90$ ppm _v , 70°C	0,0045	0,26	94,3

Može se videti u tabeli 5 da brzina korozije naglo opada sa dodatkom inhibitora TOFA/DETA imidazolina na obe temperature usled formiranja zaštitnog filma inhibitora na površini čelika. Brzine korozije prikazane u tabeli 5 su u saglasnosti sa brzinama korozije koje su dobijene metodom linearne polarizacije otpornosti. Iz dobijenih rezultata se može zaključiti da je brzina korozije veća na povišenoj temperaturi, kao i da inhibitor TOFA/DETA imidazolin znatno smanjuje brzinu korozije u odnosu na sistem bez inhibitora, dok η dostiže vrednost od oko 98% [261].

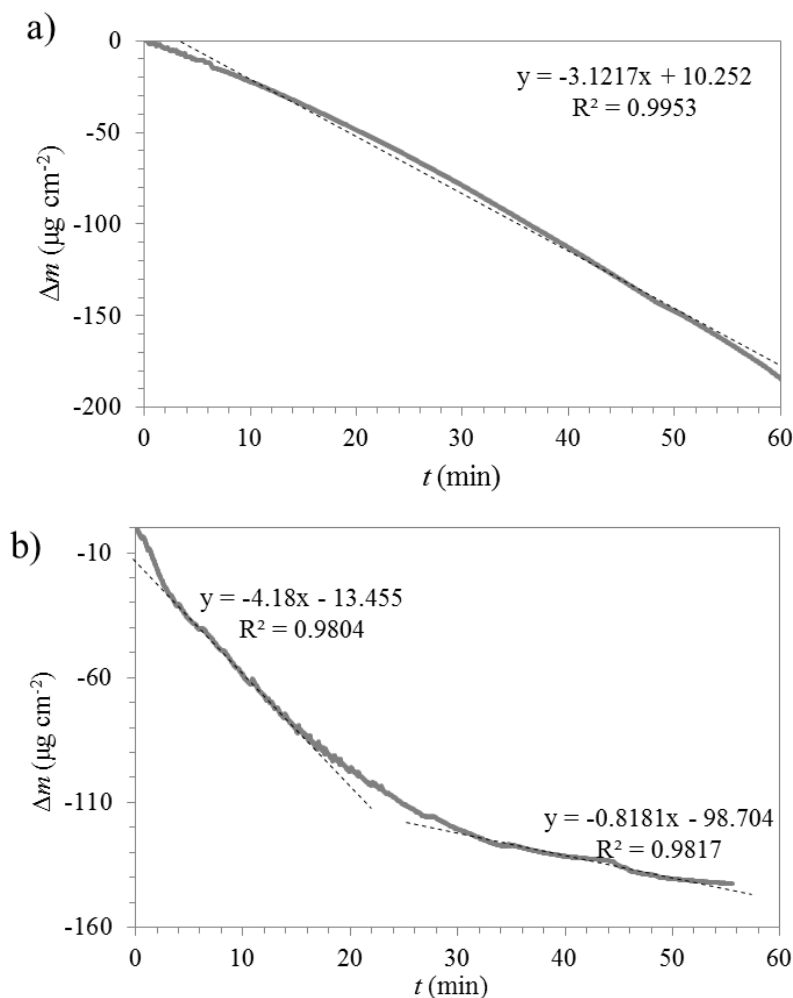
5.1.6. Merenje brzine korozije primenom kvarcne mikro vage u tečnoj fazi

Adsorpcija inhibitora i formiranje zaštitnog sloja na površini metala je merena na površini kristala kvarca sa prevlakom od Fe primenom kvarcne mikro vage. Kvarcna mikro vaga je uređaj koji se koristi za praćenje veoma malih promena frekvencije sa izazvanom promenom mase piezoelektričog kvarc kristala u realnom vremenu. Kvarc osciluje na rezonantnoj frekvenciji koja zavisi od debljine i mase filma koji je deponovan na taj kristal. Promenu frekvencije oscilovanja, za istu pobudu, uređaj pretvara u debljinu. Priraštaj mase i promena rezonantne frekvencije je opisana Sorbrijevom (Sauerbrey) jednačinom [262]:

$$\Delta f = -\frac{2f_0^2}{\sqrt{\mu_q \rho_q}} \Delta m \quad (60)$$

gde su Δf promena frekvencije, Δm promena mase po jedinici površine, f_0 rezonantna frekvencija u osnovnom modu, μ_q moduo smicanja kvarc kristala, ρ_q gustina kvarc kristala.

Na slici 39 je prikazana vremenska zavisnost promene mase kristala kvarca sa prevlakom od Fe u rastvoru 3 mas. % NaCl, zasićenom sa CO₂, pH=5 na 20°C, bez i sa 90 ppm_v od TOFA/DETA imidazolina u toku 1 h.



Slika 39. Vremenska zavisnost promene mase, Δm , merena kvarcnom mikro vagon u rastvoru 3 mas. % NaCl, zasićenom sa CO₂, pH 5, 20°C: a) bez, b) u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

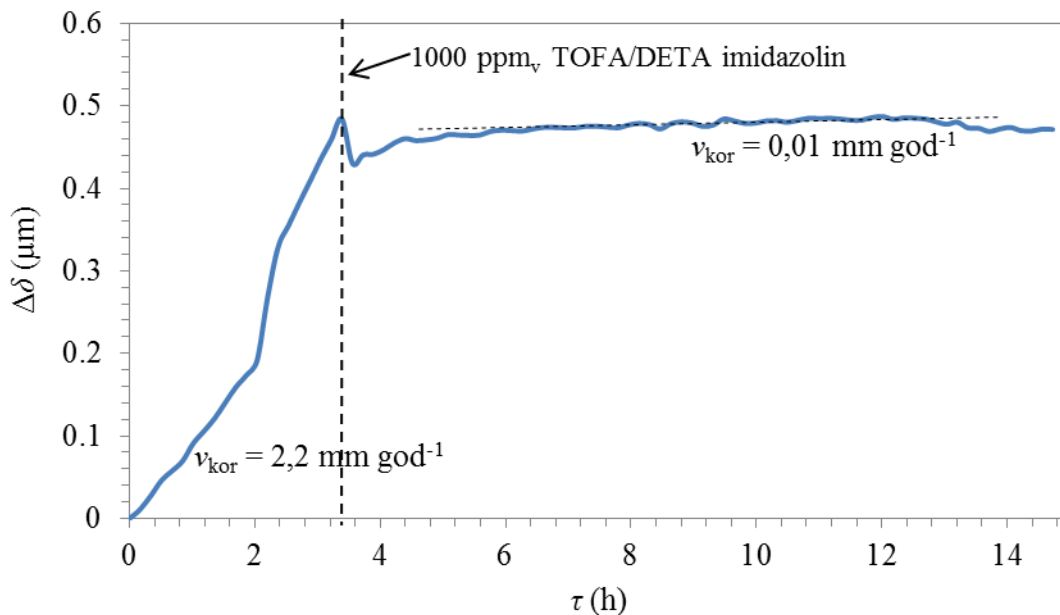
Smanjenje mase kristala kvarca sa prevlakom od Fe nakon 1 h izlaganja 3 mas. % rastvoru NaCl, bez dodatog inhibitora, iznosilo je 180 $\mu\text{g cm}^{-2}$, usled procesa rastvaranja

Fe. Vrednost brzine korozije određena je metodom linearne regresije. Promena mase sa vremenom izlaganja sredini je linearana sa nagibom od $-3,12 \mu\text{g cm}^{-2} \text{min}^{-1}$ (slika 39a). Određena vrednost nagiba odgovara brzini korozije od $2,1 \text{ mm god}^{-1}$.

Kao što se može videti na slici 39b, prvih 20 min izlaganja elektrode u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina odgovara brzini korozije od $2,8 \text{ mm god}^{-1}$. Nakon početnog vremena brzina korozije merena kvarcnom mikro vagom se smanjuje na $0,54 \text{ mm god}^{-1}$, usled procesa adsorpcije inhibitora na površini Fe. Do promene mase dolazi usled korozije Fe i procesa zamene molekula H_2O adsorbovanih na površini molekulima TOFA/DETA imidazolina. Početni gubitak mase se može objasniti upravo reakcijom izmene molekula vode molekulima TOFA/DETA imidazolina na međufaznoj površini metal/elektrolit [263].

5.1.7. Merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti u tečnoj fazi

Na slici 40 prikazana je zavisnost gubitka debljine metala, meren sondom za merenje brzine korozije na osnovu električne otpornosti, u tečnoj fazi od vremena u 3 mas. \% vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO_2 , temperature 70°C , pH vrednosti 5, sa $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ CH_3COOH . Kao što se može videti na slici 40 smanjenje mase čelika je konstantno za sistem bez inhibitora. Nakon ubrizgavanja inhibitora gubitak mase metala postaje gotovo zanemarljiv i vrednosti ostaju gotovo nepromenjene tokom vremenskog perioda do 15 h.



Slika 40. Gubitak debljine čelika sa vremenom delovanja 3 mas.% NaCl bez i u prisustvu 1000 ppm_v inhibitora TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od 70°C.

Brzina korozije je računata kao vrednost nagiba pravolinijskog dela krive zavisnosti gubitka debljine metala od vremena. Tako da je u toku prvih 3 h merenja, u 3 mas.% NaCl bez inhibitora, prosečna brzina korozije iznosila oko 2,2 mm god⁻¹. Sa dodatkom 1000 ppm_v inhibitora TOFA/DETA imidazolina, brzina korozije pada na vrednost od 0,01 mm god⁻¹. Rezultati pokazuju da je inhibitor TOFA/DETA imidazolin imao efekat na brzinu korozije u tečnoj fazi, što se može objasniti uspostavljanjem interakcija između metalnog supstrata i inhibitora. Na osnovu dobijenih rezultata merenja vršenih u tečnoj fazi potvrđeno je da je inhibitor TOFA/DETA imidazolin dobar i efikasan inhibitor za koroziju niskougljeničnog čelika u rastvoru 3 mas.% NaCl zasićenom sa CO₂ [195].

5.2. ENERGETSKE PROMENE PRI ADSORPCIJI TOFA/DETA IMIDAZOLINA NA POVRŠINI METALA

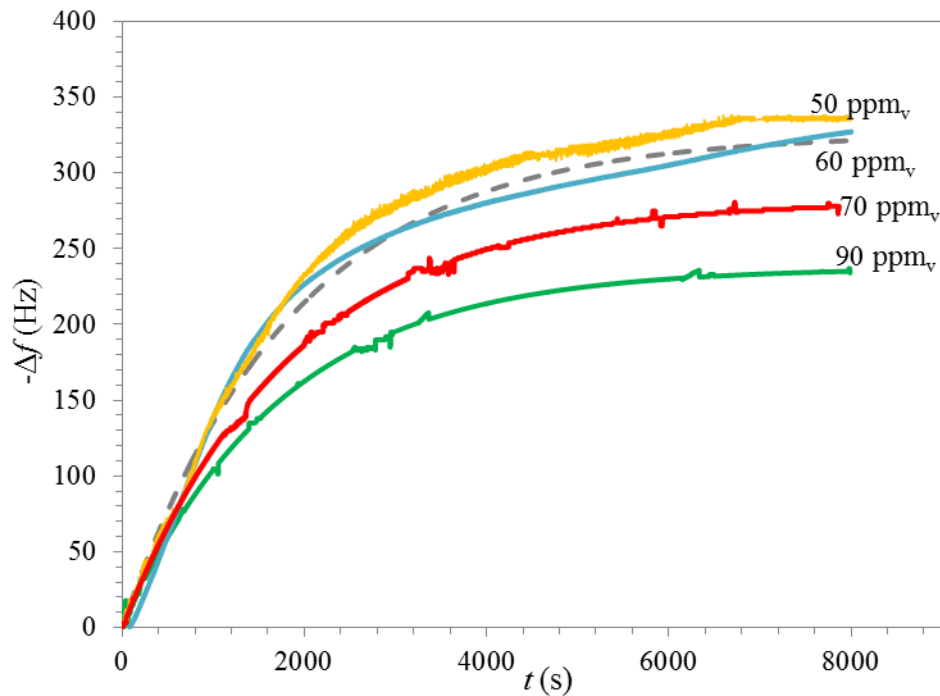
5.2.1. Ispitivanje adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na inertnom supstratu

Cilj ovog dela istraživanja bio je ispitivanje mehanizma i kinetike adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na inertnom metalnom supstratu iz 3 mas. % vodenog rastvora

NaCl zasićenog sa CO₂ korišćenjem kvarcne mikro vage. Mala reaktivnost i površinska hrapavost kao i afinitet prema nukleofilnim molekulima čini kvarcne kristale sa prevlakom od Au pogodnim referentnim sistemom za ispitivanje uticaja temperature i koncentracije inhibitora na proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina. Kako se dobijeni rezultati ne mogu u potpunosti primeniti na metalni supstrat podložan koroziji, dalja ispitivanja procesa adsorpcije su vršena na površini niskougljeničnog čelika.

Kvarcna mikro vaga je uređaj koji se koristi za merenje promene frekvencije izazvane malim promenama mase adsorbovane na površini kristala kvarca. U ovom istraživanju promena frekvencije kvarcne mikro vage, Δf , kontinualno je beležena nakon dodavanja TOFA/DETA imidazolina u 3 mas. % NaCl u opsegu koncentracija od 50 ppm_v do 90 ppm_v, što je blisko određenoj CMC vrednosti TOFA/DETA imidazolina (65 ppm_v). Smanjenje promene frekvencije i eksponencijalni rast mase ukazuje na adsorpciju sloja inhibitora na površini kvarcnog kristala sa prevlakom od Au. Nakon dodatka TOFA/DETA imidazolina u rastvor, u sistemu se uspostavlja ravnoteža. Pretpostavka je da se molekul TOFA/DETA imidazolina adsorbuje na površini Au preko slobodnog elektronskog para na atomu N kao i π -elektrona imidazolovog prstena.

Dobijeni eksperimentalni podaci (slika 41) pokazuju da se proces adsorpcije pri koncentracijama bliskim CMC vrednosti može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom. Pretpostavlja se da plato krive odgovara procesu formiranja monosloja TOFA/DETA imidazolina na kvarcnom kristalu sa prevlakom od Au. Monoslojevi ugljovodonika nerastvornih u vodi se formiraju kada se njihov ugljovodonični lanac sastoji od najmanje 12 atoma ugljenika [264]. U tečnoj fazi su n-alkil lanci orijentisani upravno na površinu vode, dok je hidrofilna grupa uronjena u tečnu fazu [265]. Napolarni ugljovodonični nizovi se adsorbuju pod nekim uglom u odnosu na metalnu površnu i imaju ulogu hidrofobne difuzione barijere prema korozivnoj sredini [172].



Slika 41. Promene frekvencije, Δf , merena kvarcnom mikro vagom za adsorpciju različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina iz rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 na površini Au, pH 5, 20°C (puna linija – eksperimentalna kriva, isprekidana linija – fitovana kriva za koncentraciju od 60 ppm_v TOFA/DETA imidazolina).

Dobijeni eksperimentalni podaci su fitovani prema Lengmirovom modelu adsorpcije, pošto se Lengmirova izoterma zasniva na pretpostavci da je proces adsorpcije ograničen na formiranje jednog monosloja, stoga promena frekvencije sa vremenom direktno opisuje formiranje monosloja TOFA/DETA imidazolina [266,267]. Kako promena frekvencije zapravo zavisi od stepena pokrivenosti površine, koji je definisan kao udeo zauzetih mesta na površini, brzina adsorpcije se može opisati pomoću sledeće jednačine:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a(1-\theta)c - k_d\theta \quad (61)$$

gde je θ stepen pokrivenosti površine, c koncentracija inhibitora, k_a i k_d su konstante adsorpcije i desorpcije, redom. Integraljenjem ove jednačine dobija se vremenska zavisnost formiranja monosloja na površini metala:

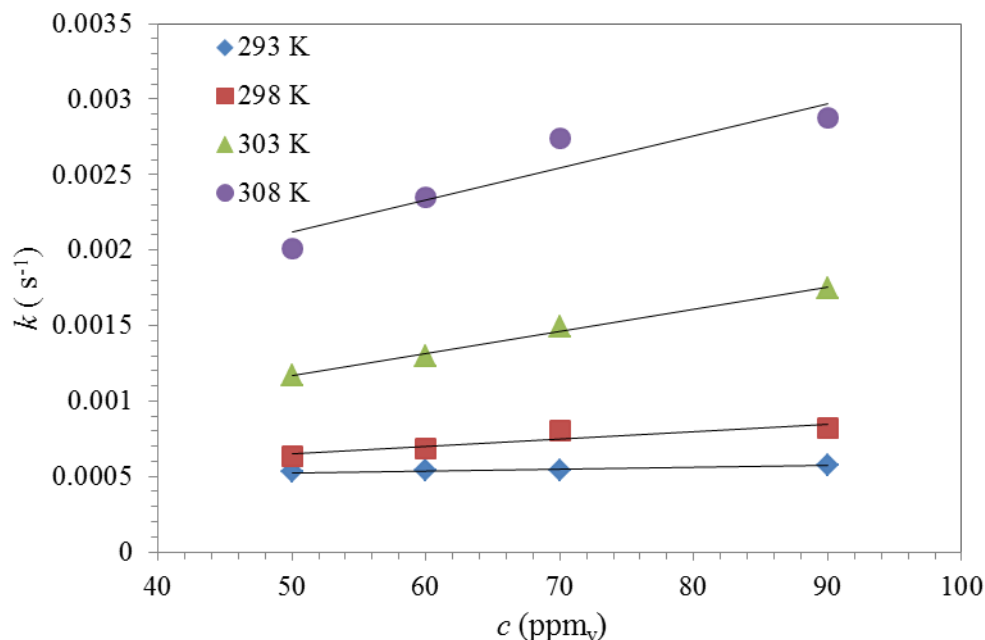
$$\theta(t) = K'[1 - \exp(-kt)] \quad (62)$$

gde se konstante k i K' mogu predstaviti sledećim jednačinama:

$$k = k_a c + k_d \quad (63)$$

$$K' = \frac{c}{\left(c + \frac{k_d}{k_a}\right)} \quad (64)$$

Na slici 41 vremenska zavisnost promene frekvencije Δf za različite koncentracije TOFA/DETA imidazolina na 20°C prikazana je punom linijom, dok je isprekidanom linijom predstavljena kriva dobijena fitovanjem eksperimentalnih podataka Lengmirovom adsorpcionom izotermom na primeru koncentracije od 60 ppm_v od TOFA/DETA imidazolina. Prikazani fit pokazuje da je predloženi model u saglasnosti sa dobijenim eksperimentalnim podacima. Postupak fitovanja je ponovljen za sve ispitivane temperature od 20°C do 35°C. Kao što se može videti na slici 41 potrebno vreme dostizanja ravnotežnog stanja na svakoj ispitivanoj koncentraciji opada sa porastom koncentracije TOFA/DETA imidazolina. Zavisnost konstante k od različitih koncentracija TOFA/DETA imidazolina iz 3 mas. % NaCl rastvora zasićenog sa CO₂ na različitim temperaturama dobijena fitovanjem eksperimentalnih podataka (jednačina 62) je prikazana na slici 42.



Slika 42. Zavisnost konstante, k , od koncentracije TOFA/DETA imidazolina u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO_2 , na različitim temperaturama.

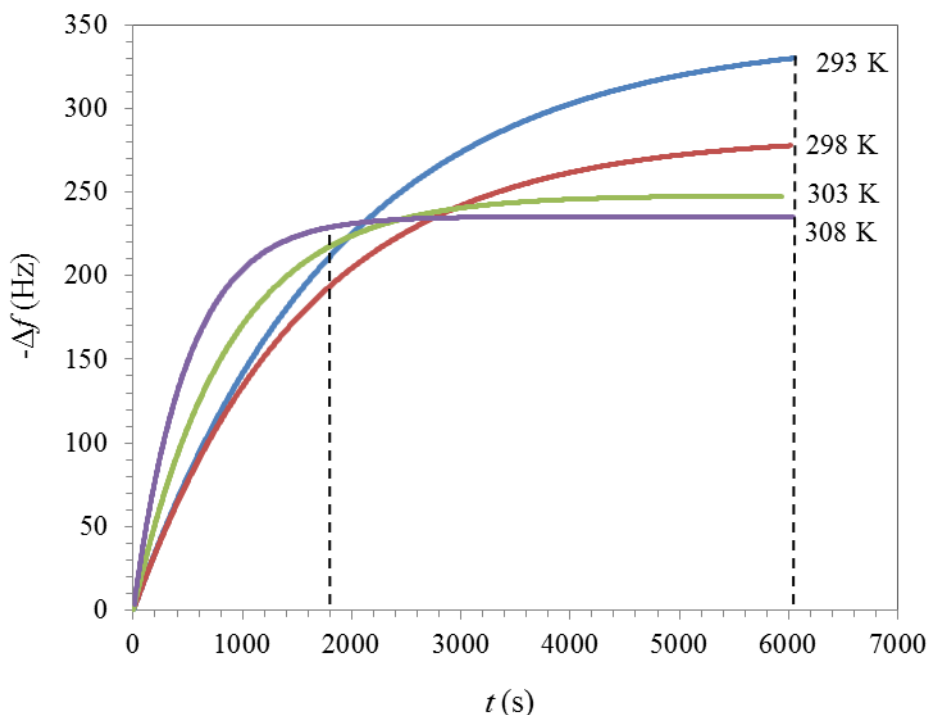
Vrednosti k_a i k_d su određene iz vrednosti nagiba i odsečka (slika 42) prema jednačini (63) i prikazane su u tabeli 6.

Tabela 6. Vrednosti konstante adsorpcije, k_a , i konstante desorpcije, k_d

t (°C)	k_a ($\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$)	k_d (10^{-4}s^{-1})
20	1,63	4,69
25	6,81	4,67
30	10,70	7,98
35	29,98	10,47

Positivna vrednost konstante desorpcije, k_d , TOFA/DETA imidazolina ukazuje da je proces ravnotežni, dok adsorpciona konstanta, k_a , raste sa porastom temperature, a samim tim je i vreme potrebno da se postigne zasićenje i formiranje monosloja kraće. Na slici 43, su predstavljene Lengmirove adsorpcione izoterme snimljene u prisustvu 50 ppmᵥ

TOFA/DETA imidazolina u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ na različitim temperaturama.



Slika 43. Promena frekvencije, Δf , pri adsorpciji 50 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO₂ na površini Au, na različitim temperaturama.

Dobijeni rezultati ukazuju da je adsorpcija TOFA/DETA imidazolina iz 3 mas. % NaCl rastvora zasićenog sa CO₂ na kristalu kvarca sa prevlakom od Au endotermna reakcija, jer povećanje temperature ubrzava endotermnu reakciju, pomerajući ravnotežu reakcije u pravcu formiranja produkata. Na slici 43 se može videti da je potrebno vreme da se dostigne zasićenje smanjeno sa približno 100 min na 293 K do 30 min na 308 K.

Vrednosti standardne konstante ravnoteže adsorpcije, K_{eq}^{θ} , i standardne Gibbsove slobodne energija adsorpcije ΔG_{ads}^{θ} , određene su iz sledećih jednačina, redom:

$$K_{eq} = \frac{k_a}{k_d} \quad (65)$$

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (66)$$

gde je R gasna konstanta, a T je apsolutna temperatura. Izračunate vrednosti K_{eq} i $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ su prikazane u tabeli 7.

Tabela 7. Vrednosti K_{eq} i $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ za različite temperature

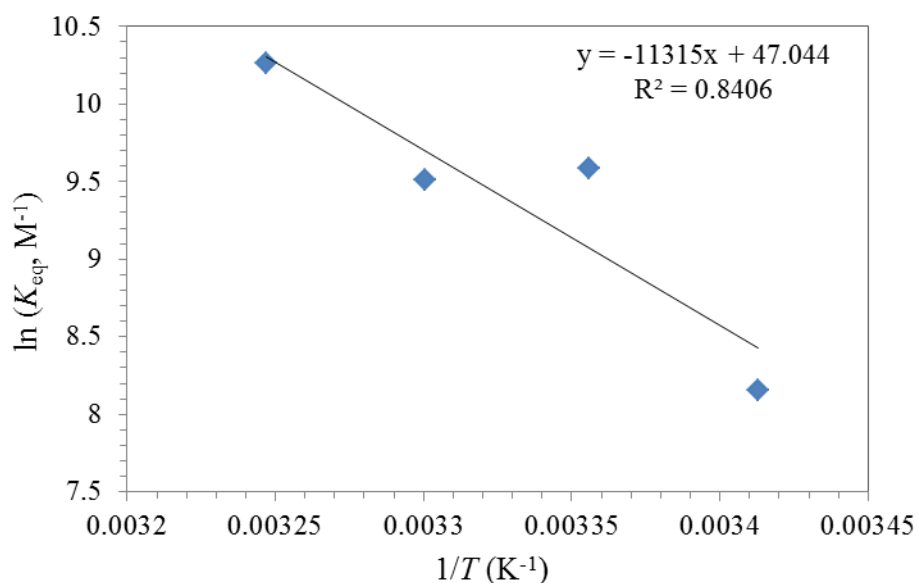
t (°C)	T (K)	K_{eq} (10^3 M^{-1})	$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ (kJ mol^{-1})
20	293	3,476	-19,86
25	298	14,58	-23,75
30	303	13,41	-23,94
35	308	28,63	-26,28

Na osnovu rezultata prikazanih u tabeli 7 može se primetiti da se K_{eq}^{θ} raste sa povećanjem temperature što potvrđuje endotermnu prirodu procesa adsorpcije TOFA/DETA imidazolina iz rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 na kristalima kvarca sa prevlakom od Au. Sa druge strane, negativne vrednosti $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ potvrđuju da je proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina spontan. Izračunate vrednosti $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ na različitim temperaturama između -40 kJ mol^{-1} i -20 kJ mol^{-1} odgovaraju granici između fizisorpcije i hemisorpcije, odnosno u ovom slučaju je teško precizno definisati tip adsorpcije.

Standardna entalpija adsorpcije, $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ se dalje može odrediti iz temperaturne zavisnosti K_{eq}^{θ} , primenom van't Hoff-ove jednačine [268]:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}}{RT} + C \quad (67)$$

Na slici 44 prikazana je van't Hoff-ova zavisnost za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina u temperaturnom opsegu od 293 K do 308 K.

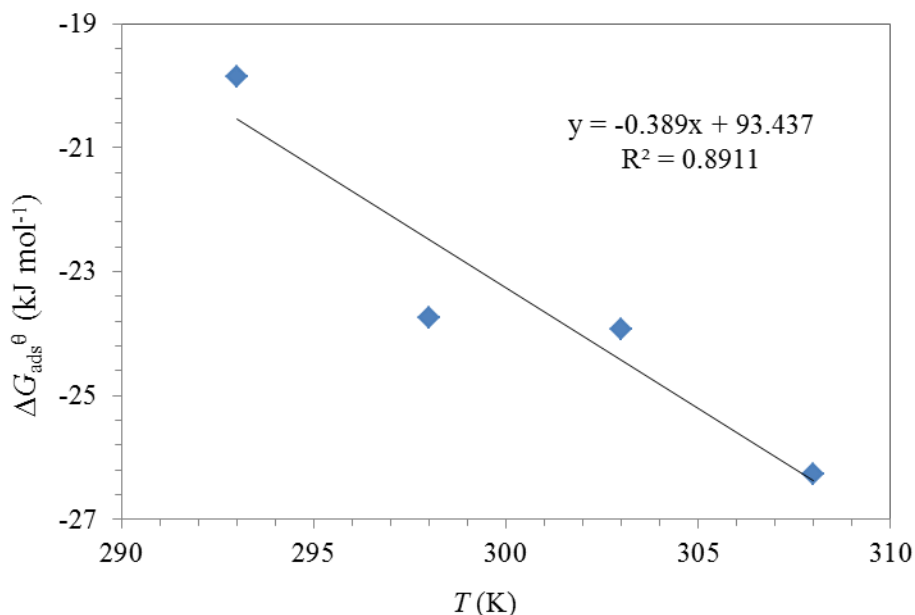


Slika 44. van't Hoff-ova zavisnost za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina u temperaturnom opsegu od 293 K do 308 K.

Negativna vrednost nagiba i izračunata pozitivna vrednost entalpije adsorpcije, $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$, od 94 kJ mol⁻¹ ukazuju da je proces adsorpcije endoterman. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa rezultatima prikazanim na slici 43, na osnovu kojih se može videti da je sa porastom temperature potrebno kraće vreme da sistem dospe do ravnotežnog stanja. Vrednost standardne entropije adsorpcije, $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$, određena je iz sledeće relacije za $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ [269]:

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} = \Delta H_{\text{ads}}^{\theta} - T\Delta S_{\text{ads}}^{\theta} \quad (68)$$

Na slici 45 je prikazana temperatura zavisnost $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina u temperaturnom opsegu od 293 K do 308 K.



Slika 45. Zavisnost ΔG_{ads}^{θ} za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina od temperature.

Izračunata je vrednost ΔS_{ads}^{θ} od $0,389 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, dok je ΔH_{ads}^{θ} od $93,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ u saglasnosti sa vrednošću ΔH_{ads}^{θ} , koja je dobijena primenom van't Hoff-ove jednačine. Dobijena pozitivna vrednost ΔH_{ads}^{θ} i pozitivna vrednost ΔS_{ads}^{θ} ukazuju na to da je proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na površini Au endoterman proces, praćen porastom entropije [261,270]. Pri adsorpciji molekula iz tečne faze na površinu elektrode, dolazi do desorpcije molekula vode sa površine elektrode, tako adsorbovani molekul inhibitora gubi 3 stepena slobode, pri čemu molekul vode dobija tri stepena slobode. Ako se pri adsorpciji jednog organskog molekula zamenjuje n molekula vode promena broja stepena slobode je $3n-3$, odnosno ΔS_{ads}^{θ} je najčešće pozitivna (za $n>1$) ili jednaka nuli (za $n=1$). Pozitivna vrednost ΔH_{ads}^{θ} praćena je porastom K_{eq} sa povećanjem temperature.

Pokazano je da su gustine naelektrisanja određenih funkcionalnih grupa u molekulu inhibitora važne i značajno određuju njegova fizičko-hemijska svojstva [271]. Na osnovu molekulske strukture TOFA/DETA imidazolina (slika 16) N1 atom u imidazolovom prstenu i N atom u sporednom lancu nose višak negativnog naelektrisanja i može se pretpostaviti da se na taj način molekul inhibitora adsorbuje na površinu Au kroz elektrostatičke interakcije, a adsorpcija je praćena desorpcijom molekula H_2O adsorbovanih

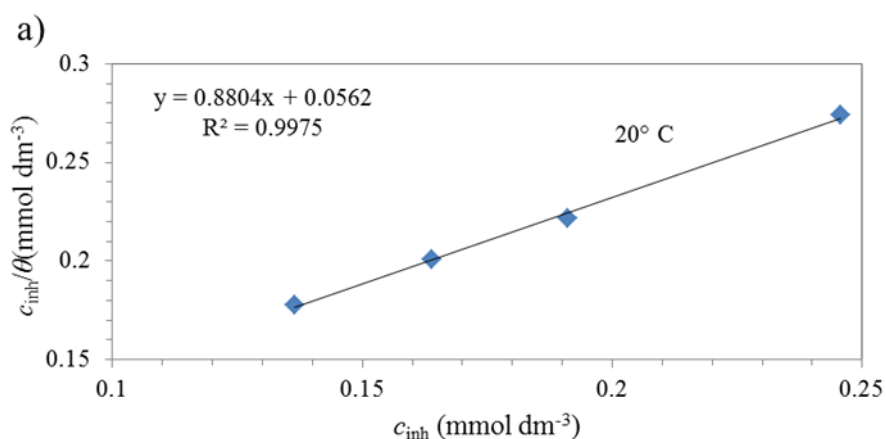
na površini. Istraživanje adsorpcije na inernom supstratu pruža korisne informacije za dalje ispitivanje procesa adsorpcije na metalnoj površini podložnoj koroziji.

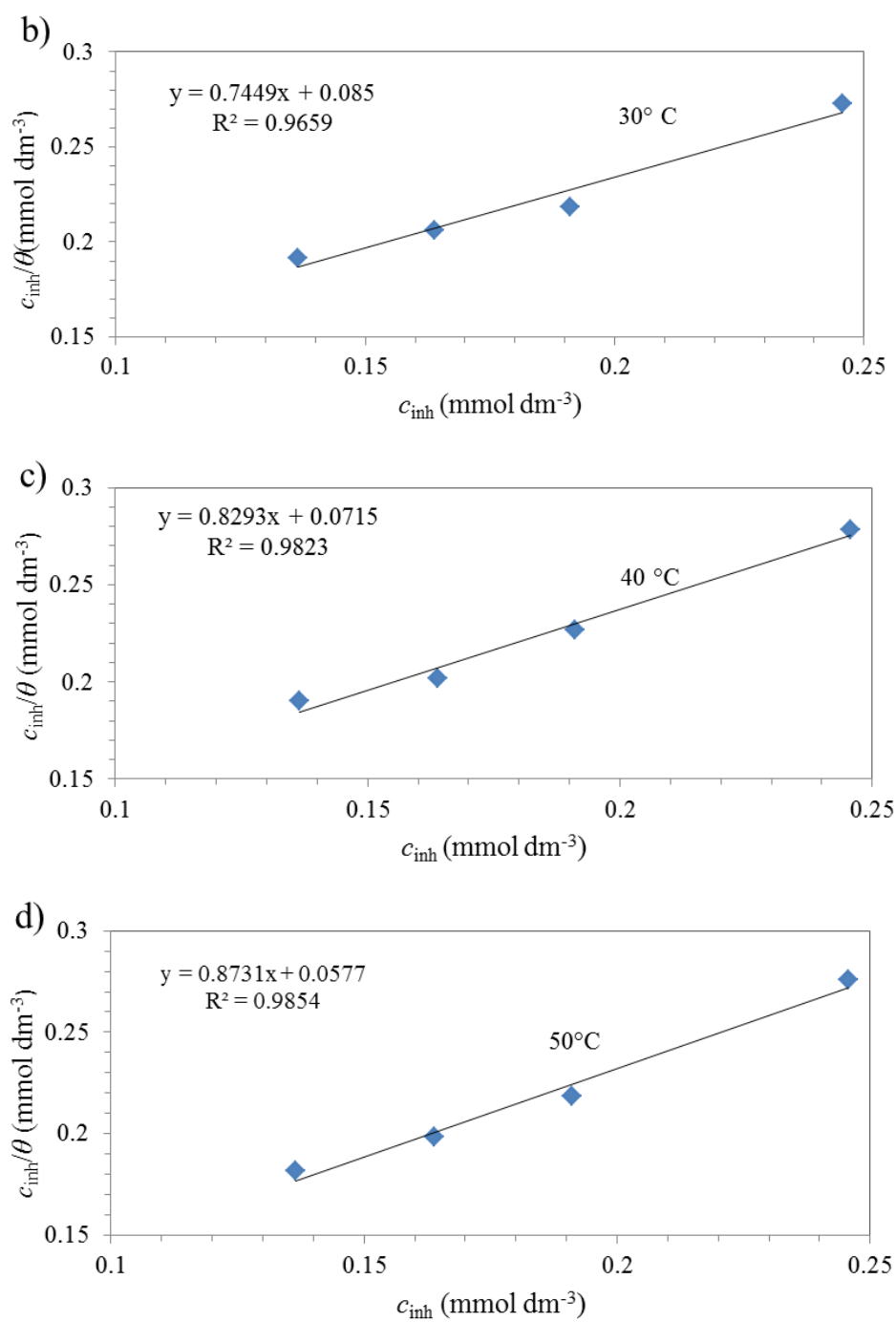
Mehanizam adsorpcije TOFA/DETA imidazolina je dalje ispitivan na površini niskougljeničnog čelika. Adsorpcija inhibitora na površini koja podleže koroziji nikada u potpunosti ne dostiže pravu ravnotežu, pri čemu treba uzeti u obzir promene potencijala i promene osobina same površine [116].

5.2.2. Ispitivanje adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na niskougljeničnom čeliku

U vodenom rastvoru, metalna površina je prekrivena molekulima vode. Da bi došlo do adsorpcije organskih molekula na površini metala potrebno je da se desorbujе određena količina molekula vode.

Vrednosti stepena pokrivenosti površine, θ , dobijeni SEI metodom su korišćeni za određivanje termodinamičkih parametara, kao i adsorpcione izoterme. Eksperimentalni rezultati su fitovani korišćenjem različitih adsorpcionih izotermi. Najpre je adsorpcija ispitivanog jedinjenja na površini čelika opisana primenom Lengmirove adsorpcione izoterme (jednačina 27), koja se zasniva na pretpostavci da se adsorpcija završava formiranjem monosloja molekula inhibitora, kao i da se između adsorbovanih molekula ne uspostavljaju ni privlačne ni odbojne sile. Slika 46 prikazuje pravolinijske zavisnosti c_{inh} / θ od c_{inh} (koeficijenti linearnosti su blizu 1) za različite temperature u opsegu od 20°C do 50°C.





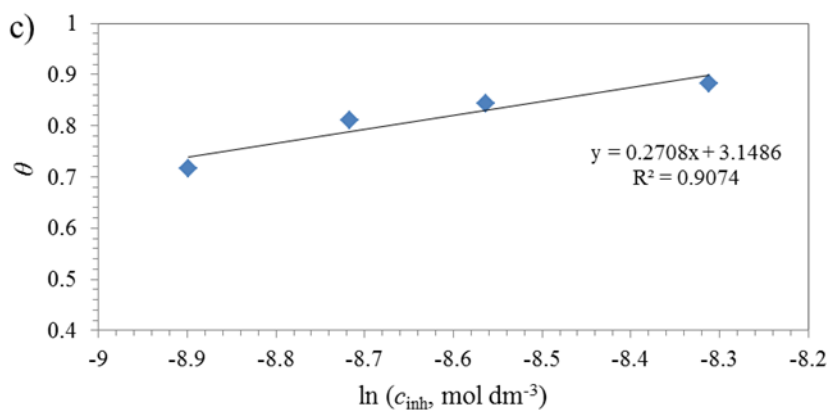
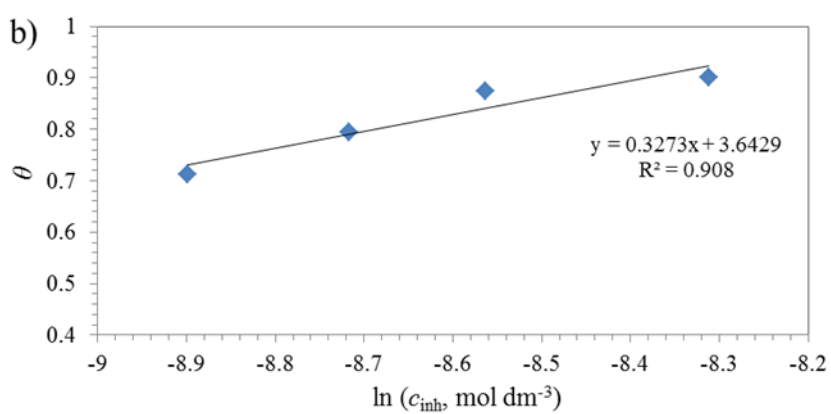
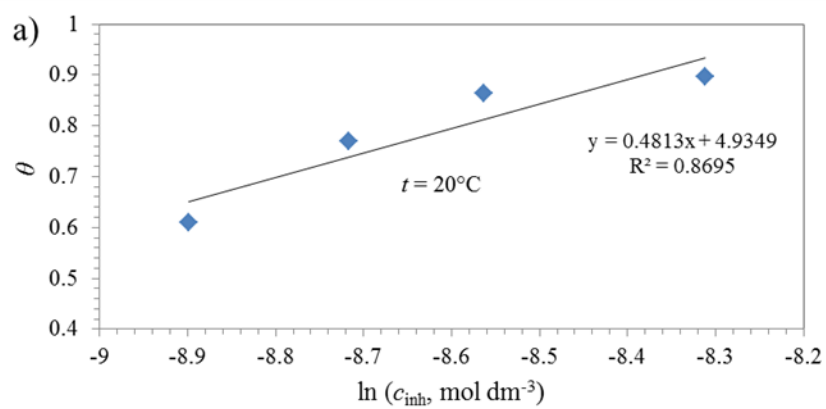
Slika 46. Lengmirove adsorpcione izoterme za čelik u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO₂ u prisustvu TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od: a) 20°C, b) 30°C, c) 40°C d) 50°C.

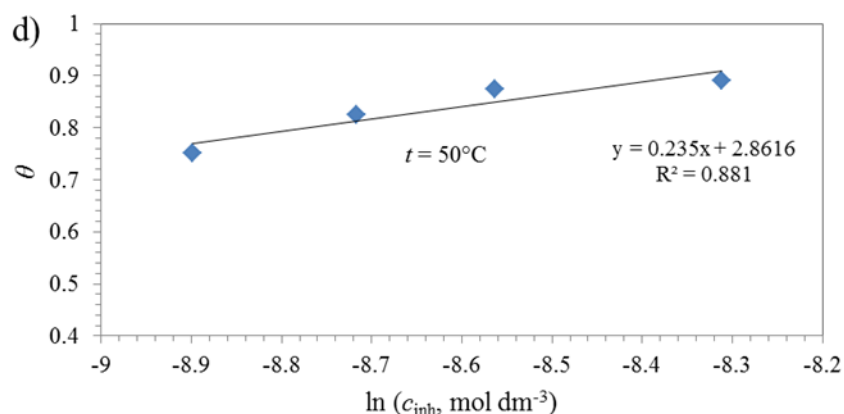
Vrednosti K_{eq} određene grafičkim putem iz Lengmirove adsorpcione izoterme, kao i standardna Gibsova slobodna energija adsorpcije, ΔG_{ads}^{θ} određena primenom jednačine (65) prikazane su u tabeli 8.

Tabela 8. Vrednosti K_{eq} i ΔG_{ads}^{θ} određene iz Lengmirove adsorpcione izoterme u funkciji od temperature

t (C°)	T (K)	Linearni korelacioni koeficijent (r)	K_{eq} ($10^3 M^{-1}$)	ΔG^{θ} (kJ mol ⁻¹)
20	293,15	0,99	17,79	-23,85
30	303,15	0,96	11,76	-23,62
40	313,15	0,98	13,99	-24,85
50	323,15	0,98	17,33	-26,22

Dobijene vrednosti koeficijenta linearnosti su bliske jedinici, ali blago odstupanje nagiba od jedinične vrednosti ukazuje na odstupanje podataka od Lengmirove adsorpcione izoterme. Do odstupanja može doći usled defekata u kristalnoj rešetki ili kao posledica interakcija koje se uspostavljaju između adsorbovanih molekula inhibitora, što dovodi do zavisnosti promene Gibsove energije od stepena pokrivenosti. Ukoliko su interakcije između adsorbovanih čestica odbojne, promena Gibsove energije adsorpcije će se smanjivati po apsolutnoj vrednosti sa povećanjem stepena pokrivenosti, a ako su te interakcije privlačne, promena Gibsove energije će se povećavati po apsolutnoj vrednosti sa povećanjem stepena pokrivenosti. Tjomkinova adsorpciona izoterma je određena primenom jednačine 30. Slika 47 prikazuje pravolinijske zavisnosti θ od $\ln c_{inh}$ (koeficijent linearnosti blizak 1) za različite temperature u opsegu od 20°C do 50°C.





Slika 47. Tjomkinove adsorpcione izoterme za čelik u 3 mas. % NaCl rastvoru zasićenom sa CO_2 u prisustvu TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od: a) 20°C , b) 30°C , c) 40°C d) 50°C .

Vrednosti K_{eq} i koeficijenta f određene grafičkim putem iz Tjomkinove adsorpcione izoterme, kao i ΔG_{ads}^θ određena primenom jednačine (65) prikazane su u tabeli 9.

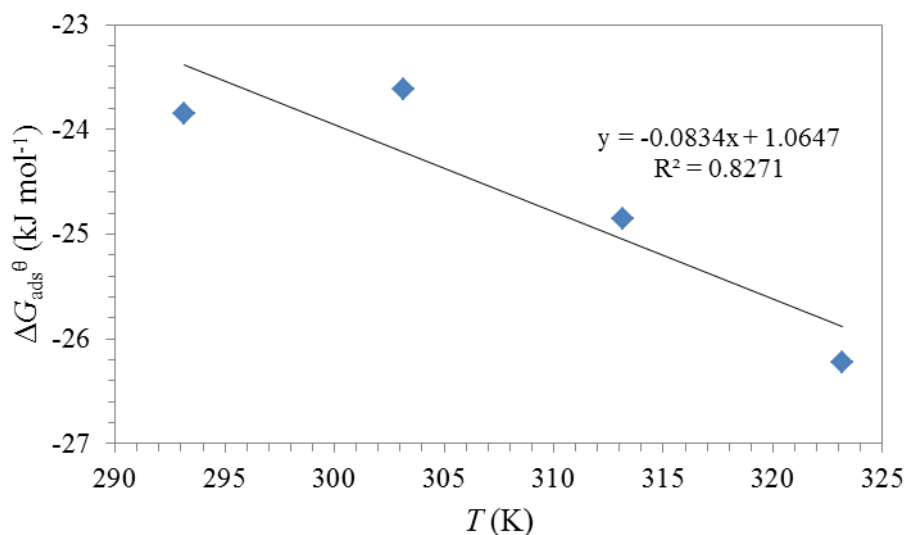
Tabela 9. Vrednosti K_{eq} i ΔG_{ads}^θ određene iz Tjomkinove adsorpcione izoterme u funkciji od temperature

t ($^\circ\text{C}$)	T (K)	f	K_{eq} (10^4M^{-1})	ΔG^θ (kJ mol^{-1})
20	293,15	2,078	2,838	-24,99
30	303,15	3,055	6,820	-28,05
40	313,15	3,693	11,21	-30,27
50	323,15	4,255	19,43	-32,72

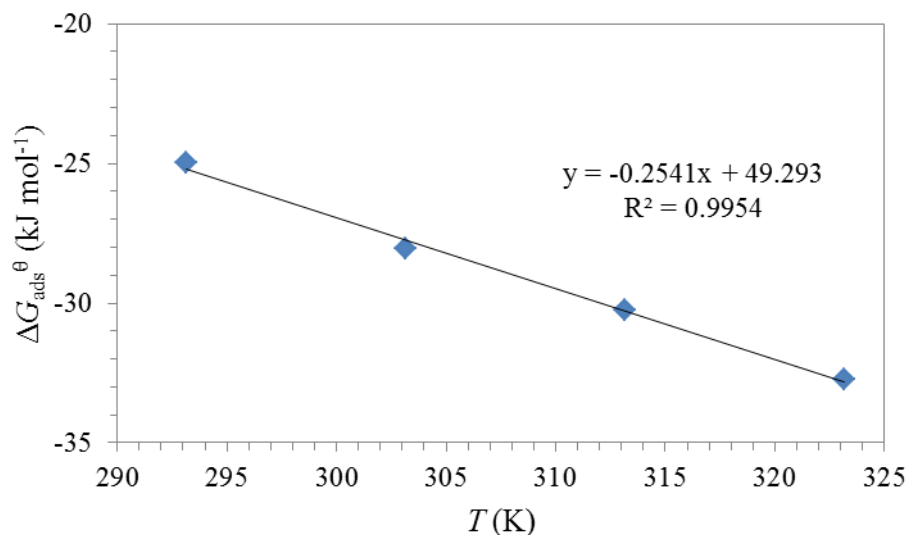
Negativne vrednosti ΔG_{ads}^θ , dobijene primenom obe adsorpcione izoterme (tabela 8 i 9), pokazuju da je proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina iz rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 na površini niskougljeničnog čelika spontan. Iako nije potpuno pouzdano razlikovati procese hemisorpcije i fizisorpcije samo na osnovu izračunate vrednosti ΔG_{ads}^θ , važi generalno pravilo da vrednosti ΔG_{ads}^θ od oko -20 kJ mol^{-1} kao i one manje negativne ukazuju na proces fizisorpcije, pri kom dolazi do elektrostatičke interakcije između inhibitora i metalne površine, dok vrednosti od oko -40 kJ mol^{-1} ili negativnije ukazuju na

proces hemisorpcije, odnosno preraspodelu naelektrisanja između molekula inhibitora i metalne površine [75]. Izračunate vrednosti ΔG_{ads}^{θ} na različitim temperaturama su veće od -40 kJ mol⁻¹, ali manje od -20 kJ mol⁻¹, što ukazuje da adsorpcija TOFA/DETA imidazolina odgovara procesima fizisorpcije i hemisorpcije.

Pri određivanju standardne entropije i entalpije adsorpcije na datim temperaturama korišćena je jednačina (68) za određivanje ΔG_{ads}^{θ} . Na slici 48 i 49 prikazane su temperaturne zavisnosti ΔG_{ads}^{θ} za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina u opsegu temperatura opsegu od 293 K do 323 K određene iz Lengmirove i Tjomkinove adsorpcione izoterme, redom.



Slika 48. Zavisnost ΔG_{ads}^{θ} određene iz Lengmirove adsorpcione izoterme za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina na površini niskougleničnog čelika u temperaturnom opsegu od 293 K do 323 K.



Slika 49. Zavisnost ΔG_{ads}^{θ} određene iz Tjomkinove adsorpcione izoterme za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina na površini niskougličnog čelika u temperaturnom opsegu od 293 K do 323 K.

Na osnovu Lengmirove adsorpcione izoterme izračunate su vrednosti $\Delta S_{ads}^{\theta} = 83,4 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i $\Delta H_{ads}^{\theta} = 1,06 \text{ kJ mol}^{-1}$. Na osnovu Tjomkinove adsorpcione izoterme izračunate vrednosti ΔS_{ads}^{θ} i ΔH_{ads}^{θ} iznosile su $254,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ i $49,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, redom. Dobijena pozitivna vrednost ΔH_{ads}^{θ} i pozitivna vrednost ΔS_{ads}^{θ} ukazuju da je proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na površini niskougličnog čelika endoterman i praćen povećanjem entropije. Pri adsorpciji molekula iz tečne faze na površinu elektrode, dolazi do desorpcije molekula vode sa površine elektrode (desolvatacije), pri čemu adsorbovani molekul inhibitora gubi 3 stepena slobode, a molekul vode dobija tri stepena slobode, odnosno očekivana je pozitivna vrednost ΔS_{ads}^{θ} kao i porast K_{eq} sa povećanjem temperature praćen pozitivnom vrednošću ΔH_{ads}^{θ} . Termodinamika adsorpcije inhibitora korozije na površini metala pruža određene informacije o mehanizmu inhibicije procesa korozije. Egzoterman proces adsorpcije može ukazivati bilo na fisorpciju ili na hemisorpciju, sa druge strane endoterman proces adsorpcije prema nekima autorima [121] nedvosmisleno ukazuje na proces hemisorpcije, jer tokom procesa hemisorpcije dolazi do

procesa desolvatacije, što za rezultat ima pozitivnu vrednost entalpije i entropije procesa adsorpcije.

Pozitivan znak $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$ ukazuje da je proces zamene molekula vode na površini metala molekulima inhibitora praćen povećanjem entropije rastvarača [272]. Proces desorpcije uređenih molekula vode na međufaznoj površini metal/elektrolit i adsorpcija molekula inhibitora dovodi do porasta $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$ u sistemu, pri čemu ova vrednost kompenzuje pozitivnu vrednost $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ i omogućava spontano odvijanje procesa adsorpcije ($\Delta G_{\text{ads}}^{\theta} < 0$) TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika.

Za razliku od Lengmirove, Tjomkinova adsorpciona izoterma pruža dodatne informacije vezane za molekulske interakcije koje se uspostavljaju između adsorbovanih vrsta na površini elektrode. Na osnovu tabele 9 može se primetiti da je izračunati Tjomkinov faktor heterogenosti, f , veći od 0. Veza između Tjomkinovog faktora heterogenosti i Frumkinovog koeficijenta, a , može se prikazati primenom sledeće jednačine:

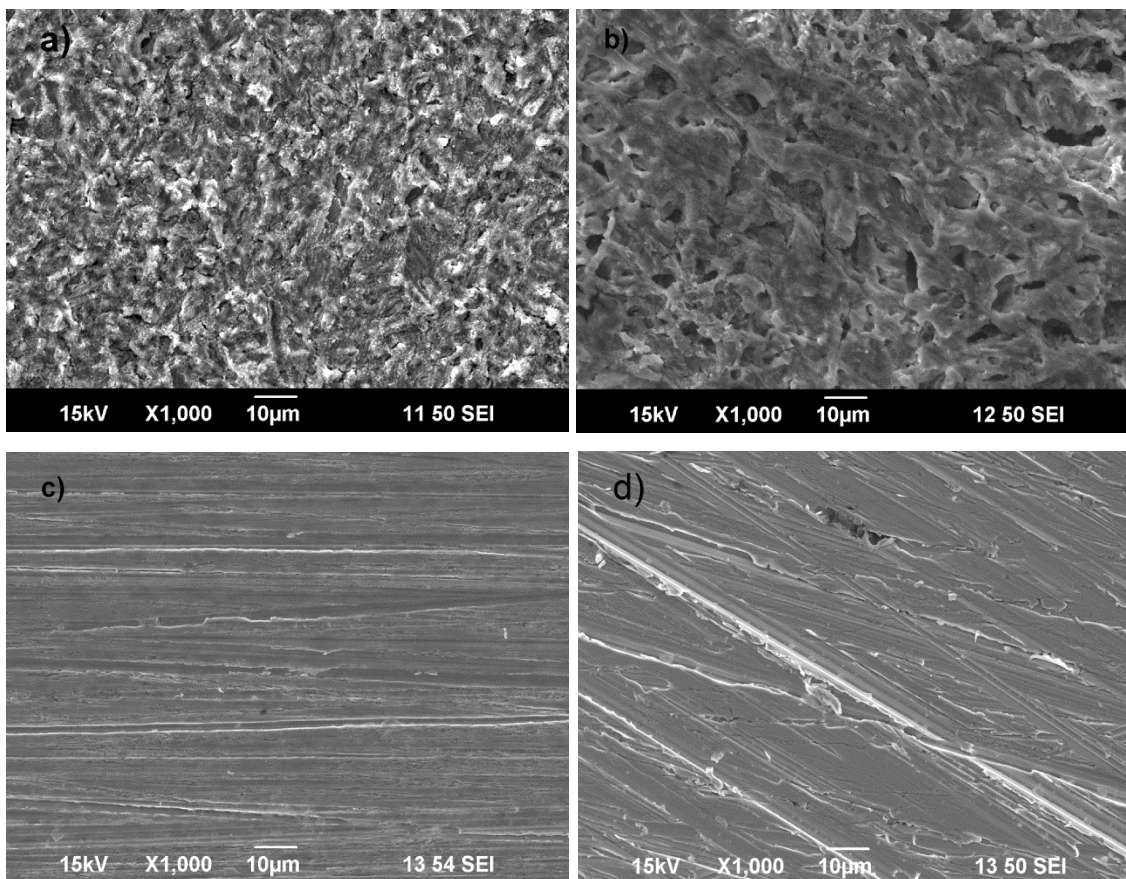
$$f = -2a \quad (69)$$

gde je a konstanta privlačnih ($a > 0$) ili odbojnih ($a < 0$) interakcija između adsorbovanih vrsta na površini elektrode, dok za vrednost konstante $a=0$ (nema interakcija) izoterma postaje identična Lengmirovoj adsorpcionoj izotermi. Konstanta interakcija između adsorbovanih vrsta zavisi od naelektrisanja polarne grupe molekula inhibitora, kao i od dužine, fleksibilnosti i razgranatosti nepolarnog lanca, odnosno sternih (prostornih) smetnji pri smeštanju molekula inhibitora na površini čelika [121]. Dobijene negativne vrednosti konstante a ukazuju na odbojne lateralne interakcije između adsorbovanih molekula TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika, pri čemu vrednost koeficijenta, a samim tim i odbojne interakcije, rastu sa porastom temperature [78]. U slučaju TOFA/DETA imidazolina sama veličina hidrofobnih lanaca u molekulima inhibitora stvara značajne sterne smetnje za približavanje molekula inhibitora na površini čelika. Na proces adsorpcije inhibitora korozije na površini metala utiču mnogi faktori kao što su: priroda površine metala, hemijska struktura inhibitora korozije, vrsta elektrolita, kao

i interakcije koje se uspostavljaju između inhibitora i površine metala. Na osnovu dobijenih rezultata može se pretpostaviti najverovatniji mehanizam adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika iz rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO₂. Molekuli TOFA/DETA imidazolina se mogu adsorbovati na površini čelika elektrostatičkim interakcijama između negativno naelektrisane površine metala u rastvoru Cl⁻ jona i pozitivno naelektrisanog imidazolinskog prstena u kiselim rastvorima. Fizički adsorbovan TOFA/DETA imidazolin zaklanja deo negativnog naelektrisanja na površini metala i posledično pomera korozioni potencijal ka pozitivnijim vrednostima. Pored fizičke adsorpcije, može biti formiran i donorsko-akceptorski površinski kompleks interakcijama delokalizovanih π -elektrona aromatičnog prstena u strukturi molekula TOFA/DETA imidazolina i prazne d-orbitale metala. Molekuli inhibitora mogu da se adsorbuju na metalnu površinu i formiranjem Fe-N koordinativnih veza. Može se pretpostaviti da atomi N u imidazolinskom prstenu predstavljaju aktivna mesta za adsorpciju TOFA/DETA imidazolina dok ugljovodonični lanac može da formira hidrofobni film, koji štiti površinu metala od agenasa korozije iz okolne sredine. Na osnovu ovih rezultata, TOFA/DETA imidazolin je procenjen kao efikasan inhibitor korozije za zaštitu čelika od korozije u prisustvu CO₂ u tečnoj fazi.

5.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) je korišćena kako bi se ispitala morfologija površine uzorka čelika pre i nakon tretiranja sa inhibitorom TOFA/DETA imidazolinom. Slika 50 prikazuje SEM mikrofotografije čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na 20°C i 70°C, posle 24 h.

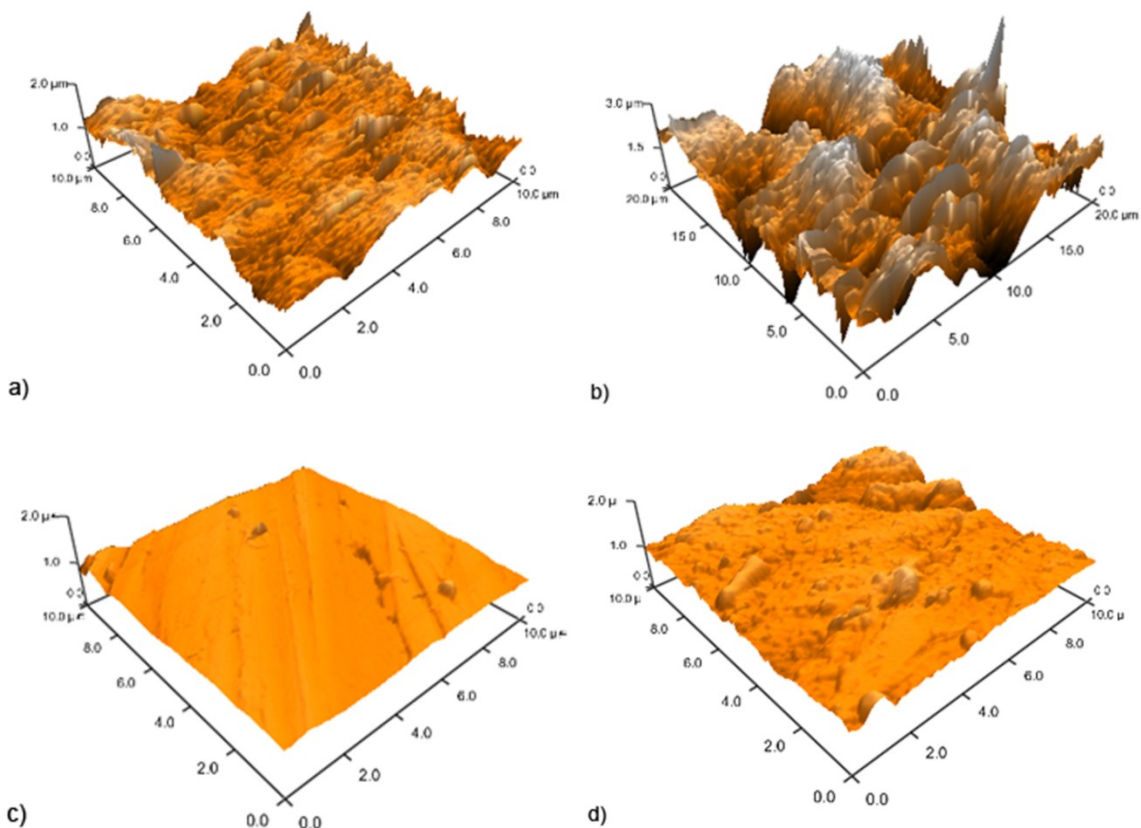


Slika 50. SEM mikrofotografije čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora na temperaturi od: a) 20 °C, b) 70°C, i u prisustvu 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od: c) 20°C, d) 70°C.

SEM mikrofotografije površine čelika u 3 mas. % NaCl bez TOFA/DETA imidazolina pokazuju da je površina čelika vrlo oštećena usled rastvaranja metala u korozivnoj sredini. Površina je prekrivena neravninama, dok se na uzorku koji je bio izložen temperaturi od 70°C (slika 50a i b) mogu uočiti velika oštećenja i poroznost površine čelika. Međutim izgled površine se značajno menja u prisustvu TOFA/DETA imidazolina, kao što se može videti na slikama 50c i d. Brzina rastvaranja metala je značajno smanjena, usled formiranja zaštitnog filma inhibitora, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim elektrohemijским merenjima i gravimetrijskom metodom određivanja gubitka mase.

5.2.4. Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopijom atomskih sila je vršena detaljnija analiza morfologije površine čelika, 3D merenja i merenja hrapavosti površine čelika. Slika 51 prikazuje (3D) AFM fotografije čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora i u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od 20°C i 70°C, redom, nakon 24 h.

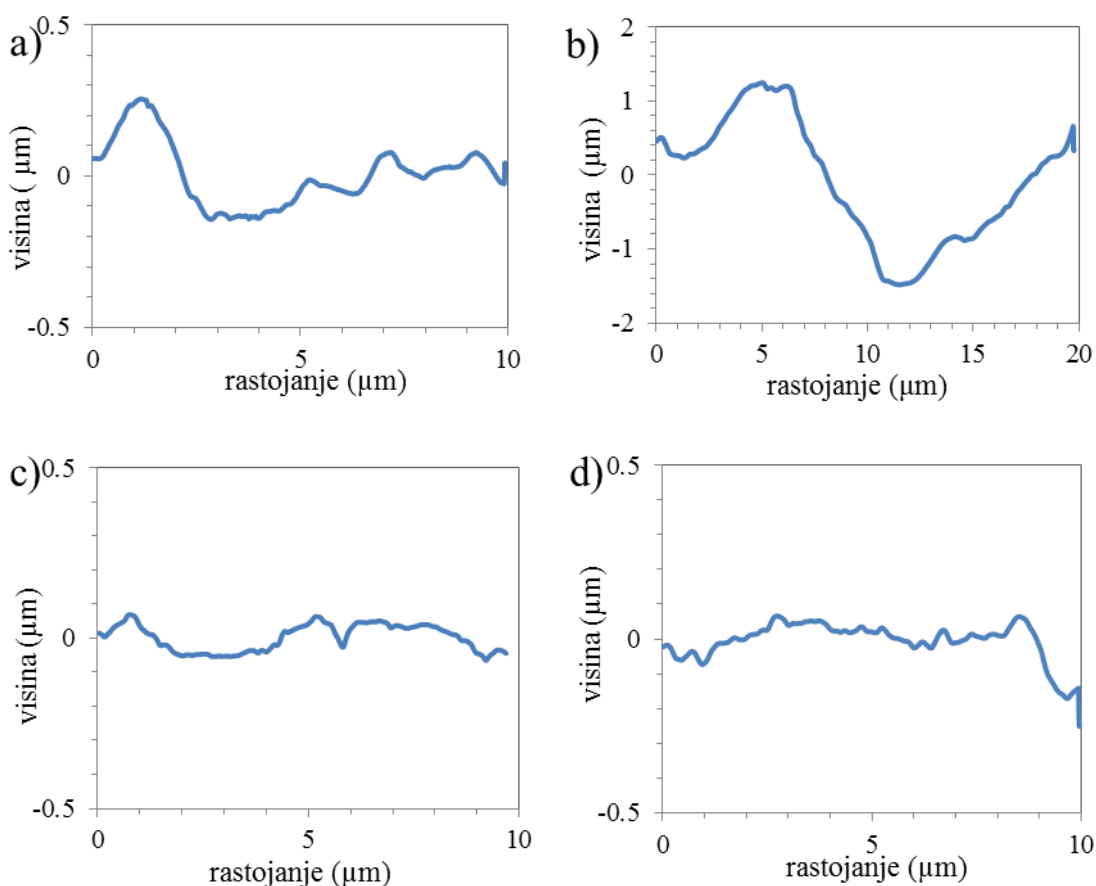


Slika 51. (3D) AFM fotografije površine čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora na temperaturi od: a) 20 °C, b) 70°C, i u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od: c) 20°C, d) 70°C.

Sa (3D) AFM slika može se uočiti da su površine čelika u 3 mas. % NaCl bez inhibitora na obe temperature izložene uniformnoj koroziji, dok je površina niskougljeničnog čelika značajno oštećena usled rastvaranja metala u rastvoru 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ (slika 51a i b). Slike 51c i d jasno pokazuju da se hrapavost

površine smanjuje u prisustvu TOFA/DETA imidazolina, kao i da se usled formiranja zaštitnog sloja TOFA/DETA imidazolina brzina korozije niskougleničnog čelika značajno smanjuje. Sa porastom temperature povećava se hrapavost površine čelika, ali se takođe može uočiti da i na temperaturi od 70°C, inhibitor TOFA/DETA imidazolin pokazuje dobru efikasnost i zadovoljavajuća zaštitna svojstva za čelik.

Prosečne visine površine niskougleničnog čelika u 3 mas. % NaCl bez i u prisustvu TOFA/DETA imidazolina prikazane su na slici 52.



Slika 52. AFM profil površine čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ bez inhibitora na temperaturi od: a) 20 °C, b) 70°C, i u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na temperaturi od: c) 20°C, d) 70°C.

Vrednost površinske hrapavosti (eng. RMS), izvedena iz AFM profila površine, (slika 52) za čelik u 3 mas. % NaCl na 20°C je 165 nm, dok je na temperaturi od 70°C primećeno značajno povećanje hrapavosti (712 nm). U prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na 20°C vrednost površinske hrapavosti je najmanja (42 nm), dok na temperaturi od 70°C dolazi do blagog porasta hrapavosti (97 nm). Prema rezultatima AFM linijske analize uočljive su značajno smanjene vrednosti amplitudne hrapavosti kod uzoraka snimljenih u prisustvu TOFA/DETA imidazolina, što se može objasniti formiranjem filma inhibitora na površini čelika koji obezbeđuje efikasnu zaštitu od procesa korozije. AFM morfološka analiza je u saglasnosti sa rezultatima elektrohemijskih merenja i gravimetrijske metode određivanja gubitka mase.

5.3. ISPITIVANJE EFIKASNOSTI INHIBITORA KOROZIJE U GASOVITOJ FAZI

5.3.1. Ispitivanje procesa kondenzacije upotrebom kvarcne mikro vage

Osnovni cilj ovog dela istraživanja je bio razvijanje novog eksperimentalnog postupka za praćenje procesa koji se odvijaju na metalnoj površini, u gasovitoj fazi, u uslovima kondenzacije. Postupak se sastojao od konstruisanja aparature uz korišćenje kvarcne mikro vage, kalibracije uređaja i optimizovanja nove metode merenja. U ovom istraživanju kvarcna mikro vaga je primenjena za praćenje procesa kondenzacije i ispitivanje uticaja hemijskog sastava tečne faze na proces kondenzacije, kao i za merenje brzine korozije metala u gasovitoj fazi u realnom vremenu.

Do procesa kondenzacije u cevovodu dolazi kada je temperatura rose viša od temperature zida cevovoda, a niža od temperature gasovite faze u cevovodu. Količina vode koja se kondenzuje je funkcija gradijenta temperature gasovite faze i zida cevovoda, kao i relativne vlažnosti gasovite faze. Temperaturni gradijent i relativna vlažnost su glavni faktori koji utiču na proces kondenzacije a samim tim i na brzinu korozije u gasovitoj fazi [273].

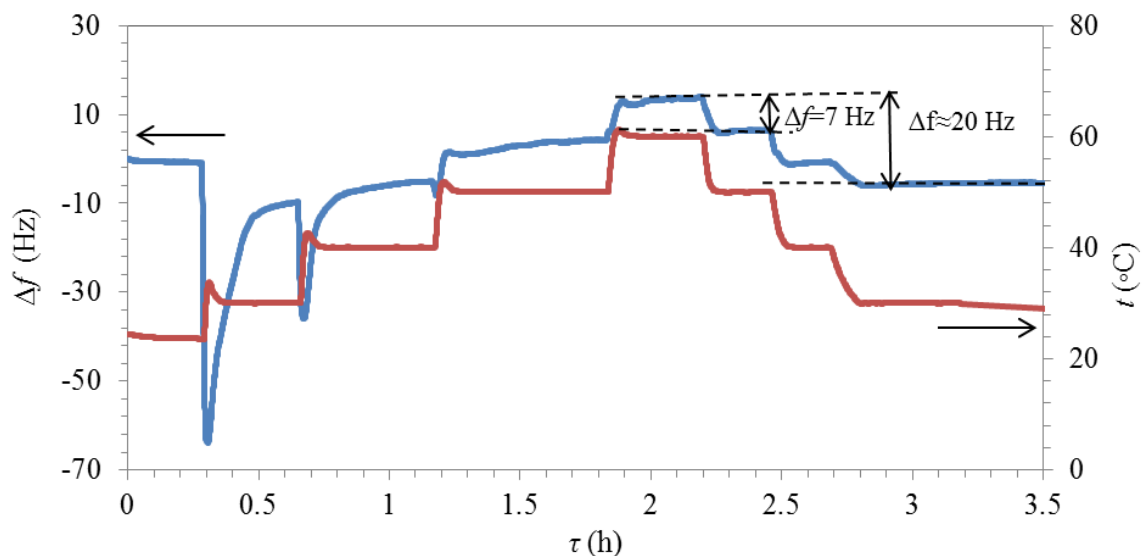
U ovom eksperimentu ispitivanje je vršeno naizmeničnim zagrevanjem i hlađenjem kristala kvarca tokom vremena, a potpuno suvi kristal kvarca sa prevlakom od Au na temperaturi od 60°C je korišćen kao referentni sistem za praćenje procesa adsorpcije.

Ispitivan je uticaj prisustva sirćetne kiseline i monoetilenglikola (MEG) na proces kondenzacije, dok su faze u procesu kondenzacije vizuelno praćene i dokumentovane korišćenjem boroskopa postavljenog u gasovitoj fazi ćelije povezanog sa digitalnom kamerom.

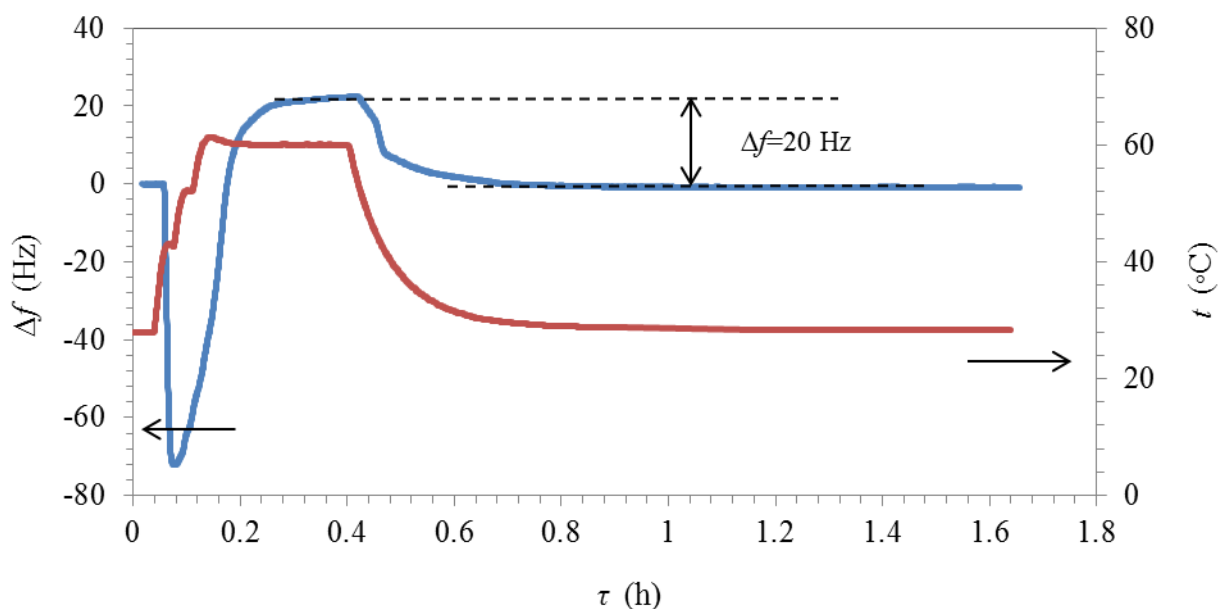
5.3.1.1. Kalibracija kvarcne mikro vage

Kristal korišćen u ovom istraživanju pripada grupi AT kristala, gde oznaka AT oznaćava takav naćin sećenja kristala kom odgovara minimalna temperaturna osetljivost. Temperatura, kao i brzina zagrevanja utiću na promenu frekvencije kristala kvarca, a samim tim utiću na taćnost merenja. Poznato je da se promena frekvencija moće smanjiti primenom manje brzine zagrevanja kristala, pri ćemu se sprećava pojava velike temperaturne razlike izmeću kristala, aparature i samog uzorka [274].

Kvarcna mikro vaga je na poćetku eksperimenta kalibrisana u suvoj CO₂ sredini (ćelija nije sadržala tećnu fazu) u cilju odrećivanja uticaja temperature i naćina zagrevanja kvarcnog kristala na promenu frekvencije. Kristal je zagrejan do referentne temperature od 60°C na dva naćina: stepenasto, u koracima od 10°C (slika 53) i direktnim povećanjem temperature do 60°C (slika 54).



Slika 53. Vremenska zavisnost promene frekvencije, Δf , sa stepenastom promenom temperature, merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi u prisustvu CO₂, (kalibraciona kriva).



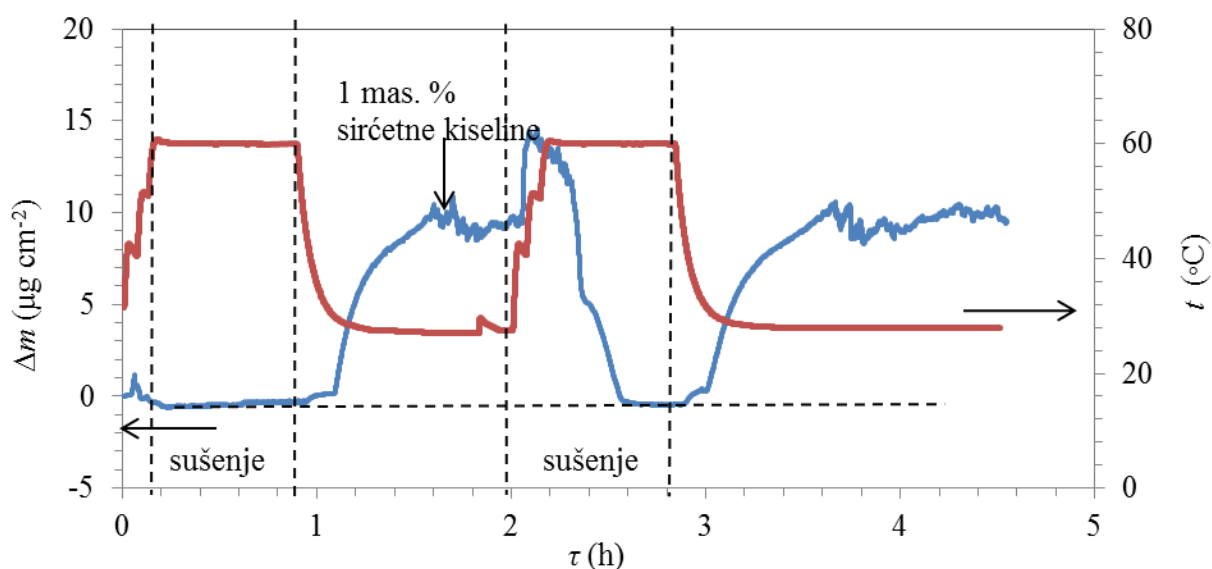
Slika 54. Vremenska zavisnost promene frekvencije, Δf , sa direktnom promenom temperature, t , merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi u prisustvu CO_2 , (kalibraciona kriva).

Na osnovu slike 53 može se primetiti da prilikom stepenastog povećanja temperature, korak od $10^\circ C$ dovodi do promene frekvencije za 7 Hz, dok je direktna promena temperature od $30^\circ C$ praćena promenom frekvencije do 20 Hz (slika 54). Može se zaključiti da frekvencija zavisi od temperature ($\Delta f = 0,7$ Hz na svakih $1^\circ C$) pri čemu način povećanja temperature, u ispitivanom temperaturnom opsegu, ne utiče na vrednost promene frekvencije kristala.

5.3.1.2. Ispitivanje procesa kondenzacije na površini metala u prisustvu CH_3COOH

Cilj ovog dela istraživanja bio je da se ispita mogućnost primene kvarcne mikro vage za praćenje procesa kondenzacije u gasovitoj fazi. Proces kondenzacije je ispitivan na kristalima kvarca sa prevlakom od Au praćenjem promene frekvencije sa vremenom bez i u prisustvu 1 mas. % i 5 mas. % CH_3COOH u tečnoj fazi ćelije. Primenom Sorbrijeve jednačine izračunata je vremenska zavisnost promene mase u uslovima kondenzacije.

Na slici 55 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Au u gasovitoj fazi u uslovima kondenzacije u prisustvu 1 mas. % CH_3COOH u rastvoru.

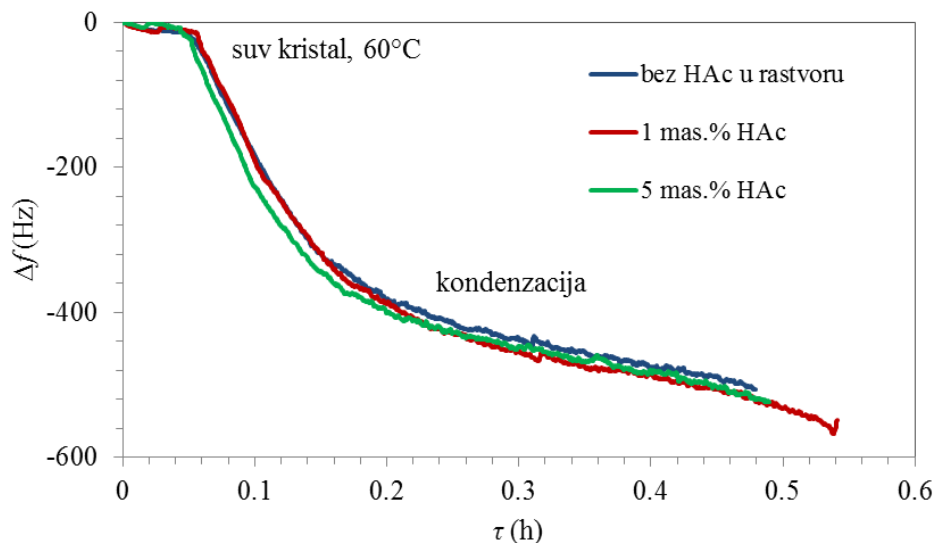


Slika 55. Vremenska zavisnost promene mase, Δm , i promene temperature, merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 u prisustvu 1 mas. % CH_3COOH .

Kristal je na početku eksperimenta zagrejan do temperature referentnog sistema (60°C), a zatim je ohlađen do formiranja sloja kondenzata na površini kristala, nakon čega je u rastvor dodato 1 mas.% CH_3COOH . Na temperaturi od 60°C dolazi do brzog procesa isparavanja kondenzata. Različite supstance u kondenzatu isparavaju u različitim intervalima temperature, u zavisnosti od molarne mase i parcijalnog pritiska u gasovitoj fazi. Prema literaturi proces isparavanja se odvija naglo do postizanja određene nominalne vrednosti debljine sloja kondenzata, nakon čega vrednost brzine isparavanja opada [275]. Pretpostavlja se da do nagle promene brzine isparavanja, promena nagiba na krivoj isparavanja (slika 55, $\tau=2,5$ h), dolazi usled pojave nepotpune pokrivenosti površine u procesu isparavanja, dok se na površini kristala najduže zadržavaju jezgra kondenzacije na kojima film kondenzata započinje svoj rast tokom procesa kondenzacije. Može se primetiti da se nakon ponovnog zagrevanja kristala izmerena masa vraća na početnu vrednost, na

osnovu čega se može zaključiti da u prisustvu 1 mas. % CH_3COOH u rastvoru ne dolazi do procesa adsorpcije CH_3COOH na metalnu površinu. Identični rezultati su dobijeni i u prisustvu 5 mas. % CH_3COOH u rastvoru.

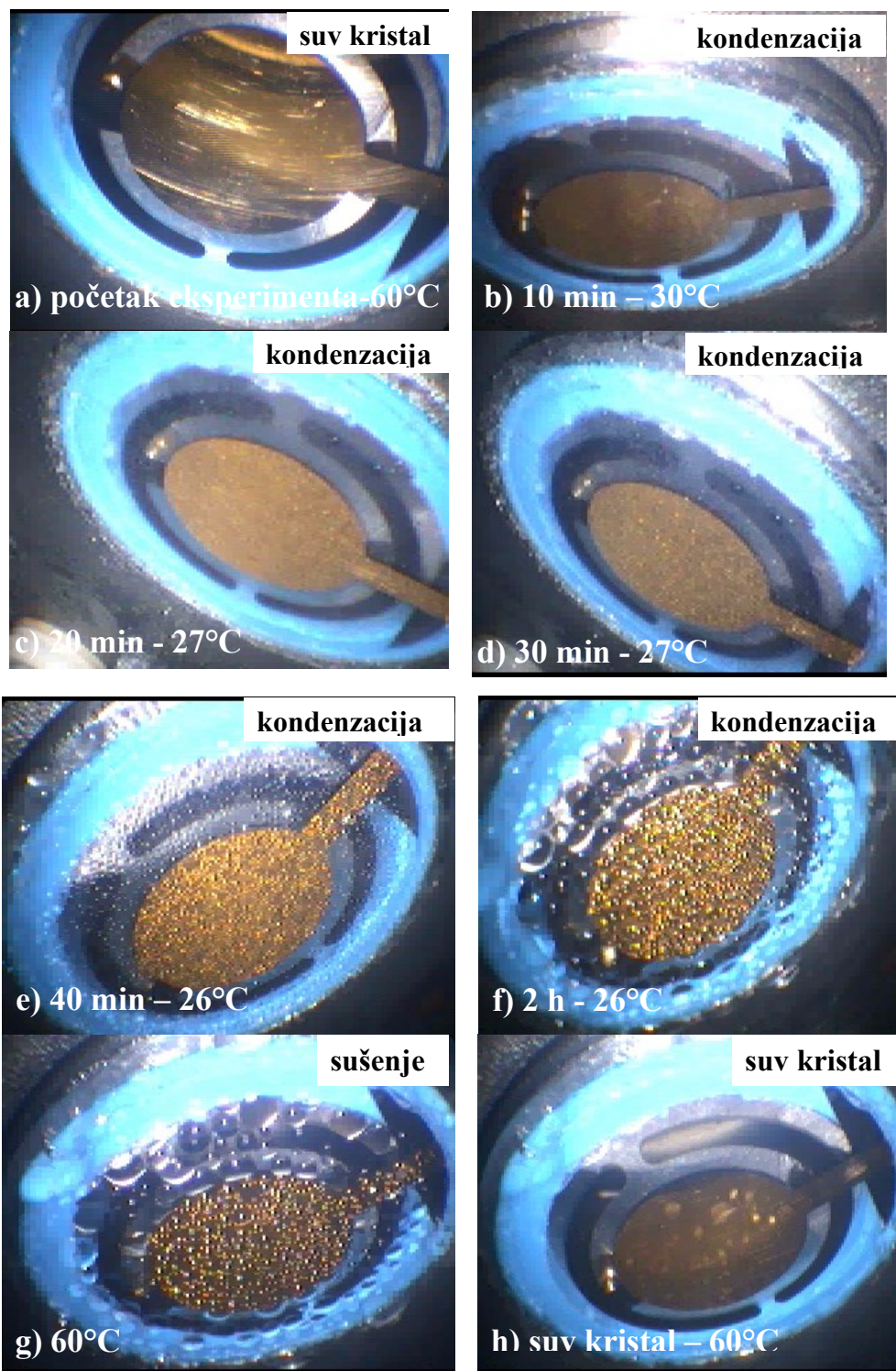
Na slici 54 su prikazane promene frekvencije, Δf , sa vremenom, merene u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 bez i u prisustvu 1 mas. % i 5 mas. % CH_3COOH .



Slika 56. Vremenska zavisnost promene frekvencije, Δf , merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 bez i u prisustvu 1 mas. % i 5 mas. % CH_3COOH .

Na osnovu krivih (slika 56), koje su zabeležene kvarcnom mikro vagom u toku procesa kondenzacije, može se zaključiti da se brzina kondenzacije ne menja u prisustvu CH_3COOH u rastvoru. Nedisocirana sirćetna kiselina u rastvoru isparava i sa vodom se kondenzuje na površini metala. CH_3COOH u ispitivanoj koncentraciji ne utiče na pritisak vodene pare, dok sadržaj vode u gasovitoj fazi ostati nepromenjen, a samim tim i brzina kondenzacije. Na osnovu dobijenih rezultata se može zaključiti da se kvarcna mikro vaga može koristiti za praćenje procesa kondenzacije.

Proces kondenzacije u prisustvu CH_3COOH u rastvoru takođe je zabeležen korišćenjem boroskopa (slika 57).

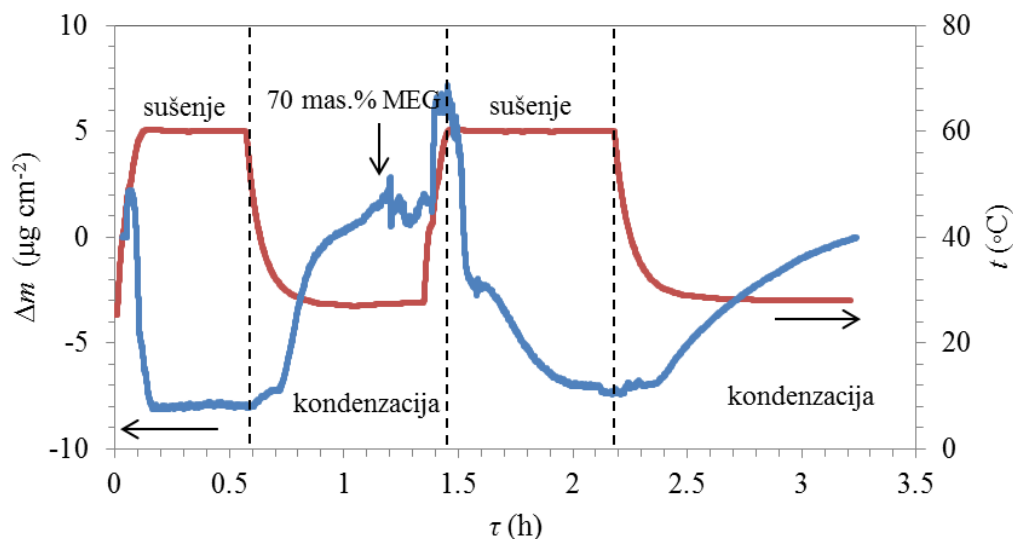


Slika 57. Proces kondenzacije na površini kristala kvarca sa prevlakom od Au, u prisustvu CH_3COOH , snimljen korišćenjem boroskopa.

Kao što se može videti na slici 57, voda kondenzuje na površini kristala kvarca sa prevlakom od Au u vidu tankog filma kapljica (Slika 57b - d) nakon čega, susedne kapi srastaju (slika 55e-f) i formira se sloj kondenzata na površini kristala. Može se uočiti da se nakon povećanja debljine formiranog sloja kondenzata (slika 57e) na površini kristala frekvencija više značajno ne menja (slika 55). Zabeležena pojava je rezultat izvesnih ograničenja u primeni kvarcne mikro vage. Tačnije kvarcna mikro vaga se može primeniti ukoliko je proces adsorpcije na površini kristala ravnomeran, adsorbovani sloj rigidan, a njegova masa ne prelazi 2 mas. % kristala [276]. Prilikom adsorpcije neravnomernog sloja kondenzata velike debljine sam uređaj gubi osetljivost i merenja u ovim okolnostima nisu moguća. Sušenjem kristala se ponovo uspostavlja osetljivost mernog sistema, a proces adsorpcije se može meriti iz razlike mase suvog kristala pre i nakon kondenzacije u gasovitoj fazi.

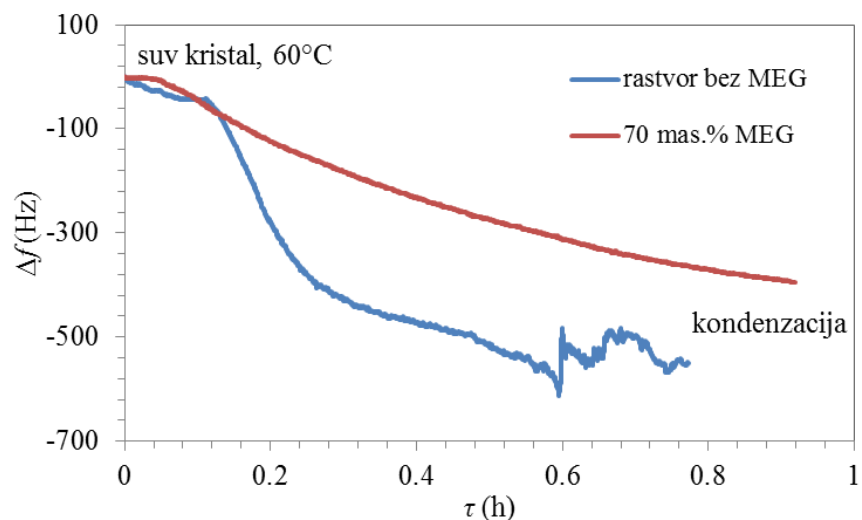
5.3.1.3. Ispitivanje procesa kondenzacije na površini metala u prisustvu MEG

Proces kondenzacije je ispitan na kristalima kvarca sa prevlakom od Au praćenjem promene frekvencije, sa vremenom, bez i u prisustvu 70 mas. % MEG. Na slici 58 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Au u gasovitoj fazi u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru.



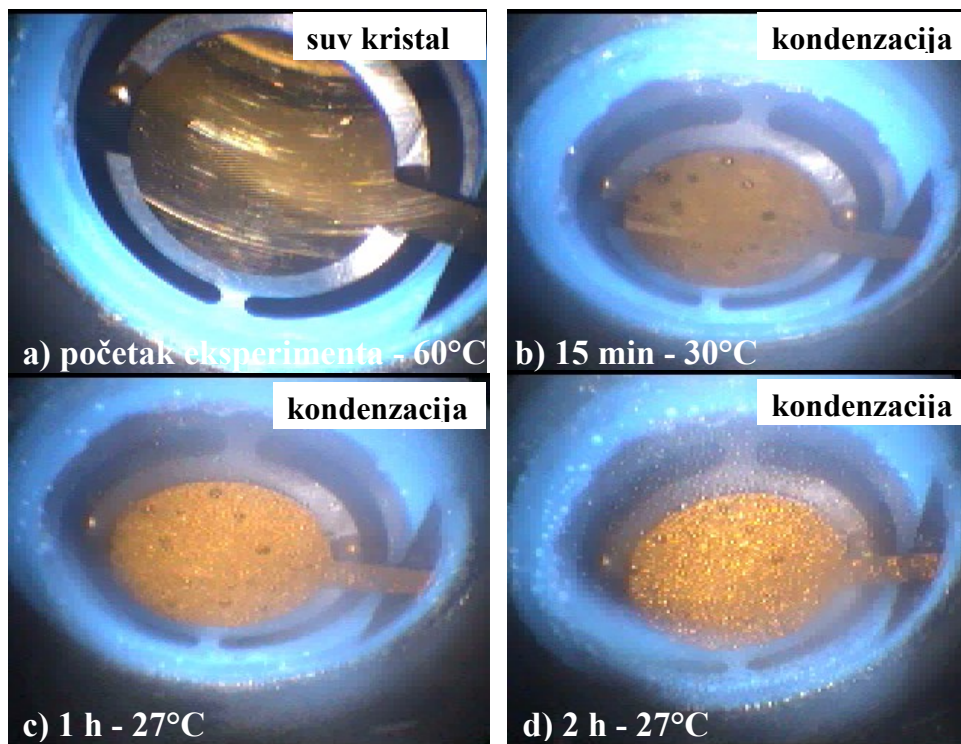
Slika 58. Vremenska zavisnost Δm i temperature, merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 u prisustvu 70 mas. % MEG.

Kristal je na početku eksperimenta zagrejan do temperature referentnog sistema (60°C), a zatim je ohlađen do formiranja sloja kondenzata na površini kristala, nakon čega je u rastvor dodato 70 mas. % MEG. Nakon zagrevanja masa kristala se vraća na početnu, referentnu vrednost, na osnovu čega se može zaključiti da ne dolazi do procesa adsorpcije u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru. Na slici 59 su prikazane promene frekvencije, Δf , sa vremenom, merene u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 bez i u prisustvu 70 mas. % MEG.



Slika 59. Vremenska zavisnost promene frekvencije, Δf , merena kvarcnom mikro vagom u gasovitoj fazi rastvora 3 mas. % NaCl zasićenog sa CO_2 bez i u prisustvu 70 mas. % MEG.

Na osnovu krivih (slika 59) promene frekvencije sa vremenom može se zaključiti da se brzina kondenzacije značajno smanjuje u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru. Dobijeni rezultati su u saglasnosti sa činjenicom da MEG u rastvoru smanjuje pritisak vodene pare u gasovitoj fazi, samim tim smanjuje sadržaj vode u gasu kao i brzinu kondenzacije. Proces kondenzacije u prisustvu MEG u rastvoru takođe je zabeležen korišćenjem boroskopa (slika 60).



Slika 60. Proces kondenzacije na površini kvarcnog kristala sa prevlakom od Au u prisustvu 70 mas.% MEG snimljen korišćenjem boroskopa.

Kao što se može videti na slici 60, proces kondenzacije u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru se odvija formiranjem filma na površini kristala (slika 60c i d) kao posledica smanjenog sadržaja vodene pare u gasovitoj fazi.

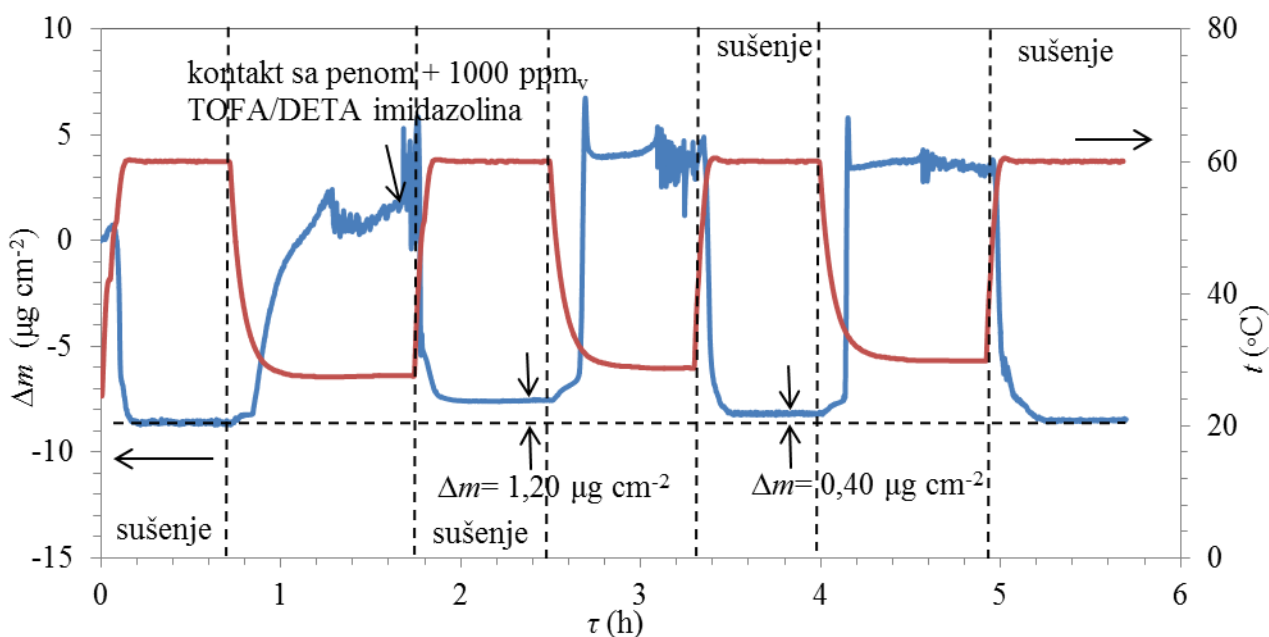
5.3.2. Ispitivanje nove metode inhibicije korozije primenom kvarcne mikro vage

Cilj ovog dela istraživanja je bio da se kvarcna mikro vaga primeni za ispitivanje nove metode zaštite od korozije u uslovima kondenzacije. Vreme trajanja i debljina sloja adsorbovane pene koja sadrži inhibitor korozije treba da omogući raspoređivanje molekula TOFA/DETA imidazolina, formiranje filma i visok stepen pokrivenosti površine metala TOFA/DETA imidazolinom. Proces adsorpcije pene sa TOFA/DETA imidazolinom u gasovitoj fazi je ispitivan na kristalu kvarca sa prevlakom od Au dok je brzina korozije i

efikasnost inhibicije procesa korozije u gasovitoj fazi merena korišćenjem kristala kvarca sa prevlakom od Fe.

5.3.2.1. Ispitivanje procesa adsorpcije pene sa TOFA/DETA imidazolinom na kristalu kvarca sa prevlakom od Au

Na slici 61 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Au u gasovitoj fazi pre i nakon kontakta sa penom u prisustvu 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

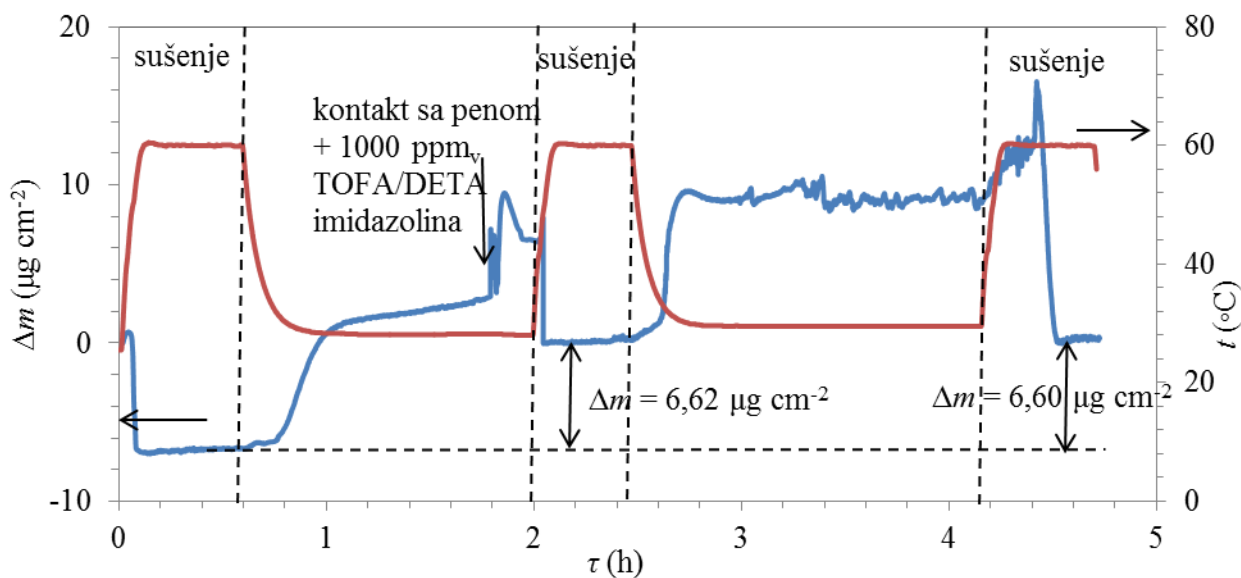


Slika 61. Vremenska zavisnost Δm i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Au u gasovitoj fazi pre i nakon kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

Na početku eksperimenta kristal je osušen zagrevanjem do temperature referentnog sistema (60°C), a zatim je hlađenjem formiran sloja kondenzata na površini kristala. Nakon formiranja stabilnog filma kondenzata na površini kristala pena je razvijena u ćeliji uduvavanjem CO_2 gasa kroz rastvor 10 vol. % natrijum C14-16 olefin sulfonata sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Nakon kontakta sa penom temperatura kristala je podešena na početnu vrednost temperature (60°C). Na osnovu promene mase suvog kristala

pre i nakon kontakta sa penom ($1,20 \mu\text{g cm}^{-2}$) može se zaključiti da dolazi do procesa adsorpcije pene koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Procenjena je debljina adsorbovanog sloja od oko 20 nm. Ova izmerena vrednost sa vremenom izlaganja sredini opada do potpunog spiranja procesom kondenzacije na površini kristala. Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da se sloj pene koji sadrži TOFA/DETA imidazolin adsorbuje na površini metala. Pena ima ulogu da omogući prenošenje inhibitora korozije iz tečne faze i njegovo zadržavanje na površini metala, u uslovima kondenzacije, u što dužem vremenskom intervalu, koji bi trebalo da omogući uspostavljanje zaštitnog filma inhibitora korozije na površini metala, a samim tim i ostvarivanje efikasne zaštite od korozije.

Na slici 62 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Au u gasovitoj fazi 3 mas. % NaCl rastvora, zasićenog sa CO₂ u prisustvu 70 mas. % MEG pre i nakon kontakta sa penom u prisustvu 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.



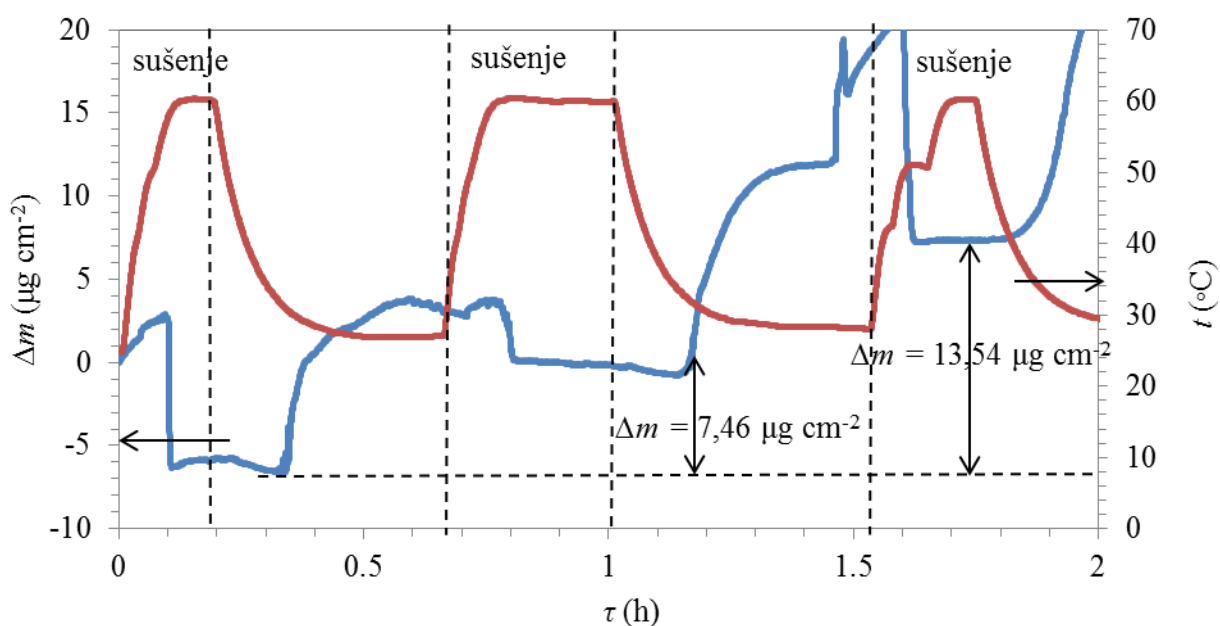
Slika 62. Vremenska zavisnost Δm i temperature, kristala kvarca sa prevlakom od Au u prisustvu 70 mas. % MEG, pre i nakon kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

Kao što se može videti na slici 62, u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru, na površini kristala je izmerena veća masa adsorbovanog filma pene ($6,6 \mu\text{g cm}^{-2}$) koja ostaje

nepromenjena sa vremenom izlaganja. Može se zaključiti da je trajanje adsorbovanog filma pene na površini metala posledica smanjene brzine kondenzacije u prisustvu 70 mas. % MEG u rastvoru. Dobijeni rezultat je u saglasnosti sa činjenicom da MEG u rastvoru smanjuje pritisak vodene pare u gasovitoj fazi, kao i brzinu kondenzacije.

5.3.2.2. Merenje brzine korozije u gasovitoj fazi primenom kvarcne mikro vage

Brzina korozije u gasovitoj fazi u uslovima kondenzacije merena je na kristalu kvarca sa prevlakom od Fe. Na slici 63 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Fe u gasovitoj fazi 3 mas. % NaCl rastvora, zasićenog sa CO₂.



Slika 63. Vremenska zavisnost Δm i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Fe u gasovitoj fazi 3 mas. % NaCl rastvora, zasićenog sa CO₂.

Na početku eksperimenta kristal je osušen zagrevanjem do temperature referentnog sistema (60°C). Vrednost Δm raste prilikom hlađenja kristala usled formiranja sloja kondenzata na površini kristala. Nakon formiranja stabilnog filma kondenzata na površini kristala temperatura je podešena na početnu vrednost temperature (60°C), a kristal potpuno osušen. Sušenjem kristala, uklanja se sloj kondenzata, a Δm opada pri čemu se može primeti da se masa suvog kristala Fe pre i posle procesa kondenzacije razlikuju. Na osnovu

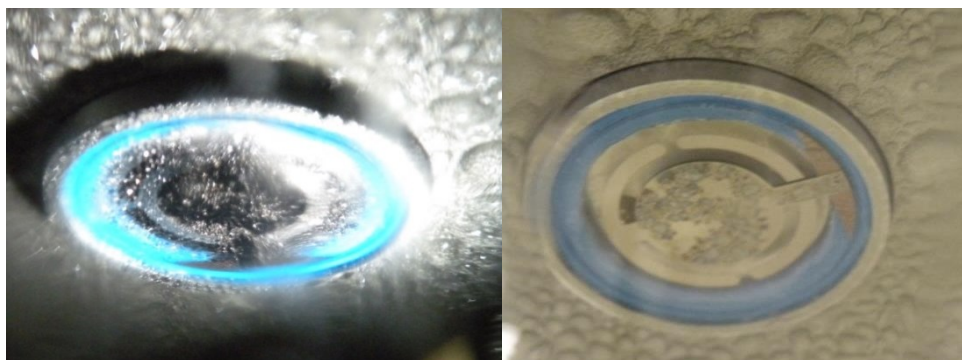
razlike mase suvog kristala nakon 30 min procesa kondenzacije ($7,46 \mu\text{g cm}^{-2}$) može se zaključiti da dolazi do procesa adsorpcije produkata korozije na površini kristala kvarca sa prevlakom od Fe. Pretpostavlja se da je FeCO_3 glavni produkt korozije u atmosferi koja sadrži CO_2 .

Vrednost brzine korozije izračunata je primenom sledeće jednačine:

$$v_{\text{kor}} = \frac{\Delta m}{\rho t} \frac{M_{\text{Fe}}}{M_{\text{CO}_3}} \quad (70)$$

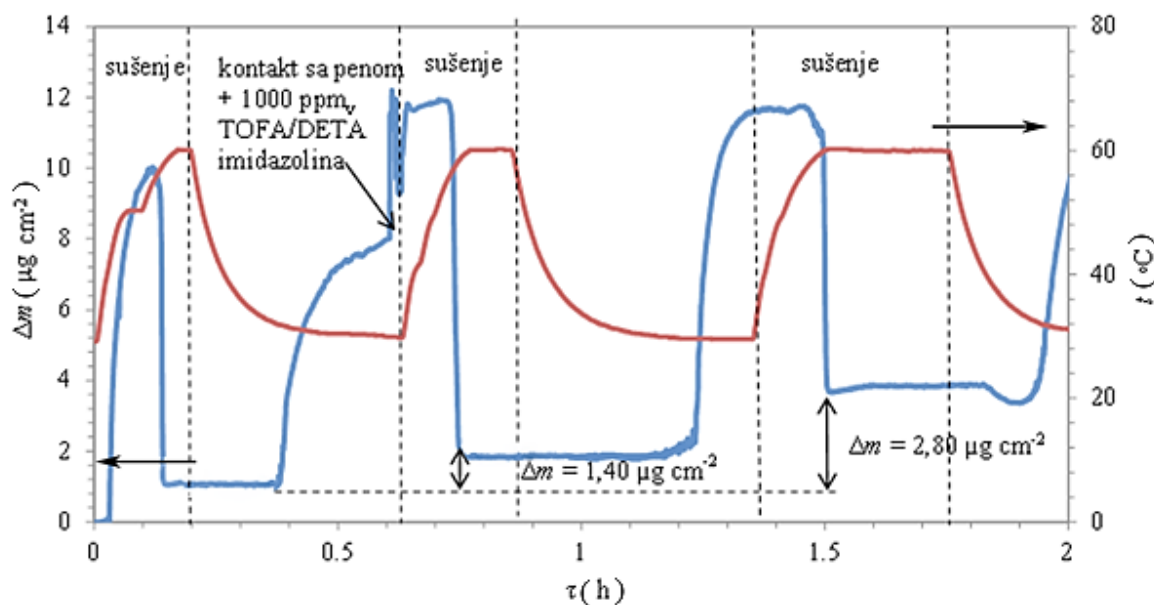
gde je Δm razlika mase suvog kristala pre i nakon procesa kondenzacije, ρ je gustina Fe, t vreme izlaganja kristala procesu kondenzacije, a $M_{\text{Fe}}/M_{\text{CO}_3}$ je odnos molarne mase Fe i molarne mase ostalih elemenata u korozionom produktu adsorbovanom na površini kristala. Izračunata vrednost brzine korozije Fe u gasovitoj fazi je iznosila oko $0,16 \text{ mm god}^{-1}$.

Proces korozije na površini kristala kvarca sa prevlakom od Fe snimljen je i korišćenjem boroskopa (slika 64).



Slika 64. Kristal kvarca sa prevlakom od Fe pre i nakon korozije u uslovima kondenzacije snimljen korišćenjem boroskopa.

Na slici 65 je prikazana vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Fe u gasovitoj fazi 3 mas. % NaCl rastvora, zasićenog sa CO_2 pre i nakon kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u toku prva 2 h merenja.



Slika 65. Vremenska zavisnost promene mase i temperature kristala kvarca sa prevlakom od Fe u gasovitoj fazi pre i nakon kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

Kao što se može videti na slici 65, nakon formiranja stabilnog filma kondenzata na površini kristala pena je razvijena u ćeliji udvavanjem CO₂ gasa kroz rastvor 10 vol. % natrijum C14-16 olefin sulfonata sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina. Nakon kontakta sa penom temperatura kristala je podešena na početnu vrednost temperature (60°C). Izmerena razlika u masi suvog kristala pre i nakon kontakta sa penom je u ovom slučaju značajno manja (1,40 μg cm⁻²) na osnovu čega se može zaključiti da pena sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina utiče na smanjenje brzine korozije u gasovitoj fazi. Na osnovu promene mase suvog kristala, sa prevlakom od Fe, nakon 30 min kondenzacije i kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, može se primetiti da je vrednost Δm gotovo ista izmerenoj vrednosti na kristalu sa prevlakom od Au (slika 61). Nakon ponovnog procesa kondenzacije Δm je iznosila 2,80 μg cm⁻² dok je u slučaju kristala sa prevlakom od Au odgovarajuća masa bila 0,40 μg cm⁻² (slika 61). Iako se ne mogu sa preciznošću razdvojiti promena mase koja odgovara adsorpciji filma pene sa TOFA/DETA imidazolinom i promena mase koja odgovara procesu formiranja produkata korozije,

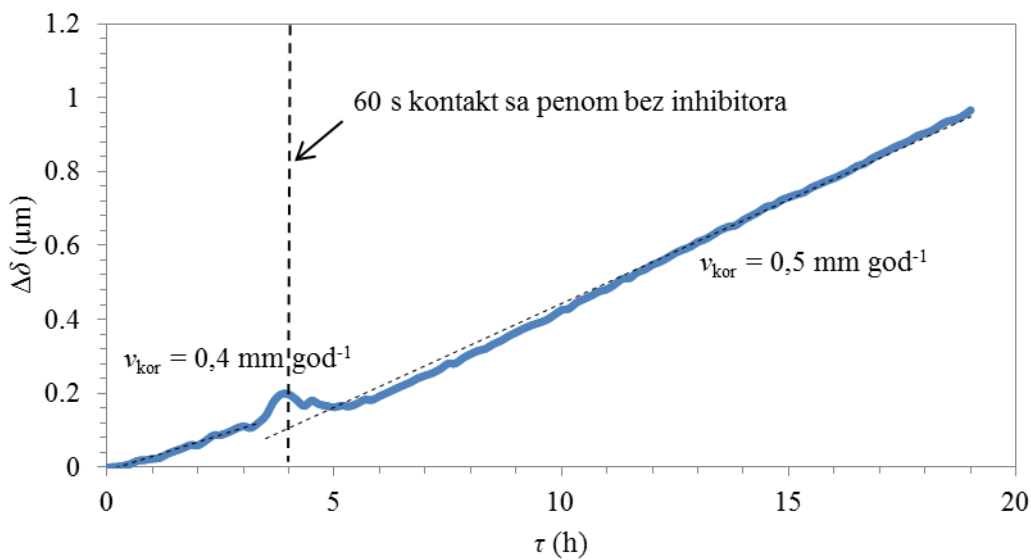
ukoliko se od mase adsorbovanog sloja pene na kristalu sa prevlakom od Fe oduzme masa adsorbovanog sloja pene izmerena na kristalu sa prevlakom od Au, onda se može izračunati da je brzina korozije nakon kontakta sa penom u gasovitoj fazi iznosila oko $0,03 \text{ mm god}^{-1}$. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u peni smanjuje brzinu korozije Fe u gasovitoj fazi.

5.3.3. Ispitivanje procesa korozije u gasovitoj fazi merenjem gubitka mase na osnovu električne otpornosti

5.3.3.1. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene bez inhibitora korozije

U cilju ispitivanja efikasnosti nove metode inhibicije korozije u uslovima kondenzacije, koja se zasniva na korišćenju pene kao nosača inhibitora, natrijum C14-16 olefin sulfonat korišćen je kao sredstvo za razvijanje pene u koncentraciji 20 % vol. u destilovanoj vodi.

Na slici 66 prikazana je zavisnost gubitka debljine metala od vremena u gasovitoj fazi. Gasovita faza je zasićena vodenom parom i CO_2 gasom na totalnom pritisku od 100 kPa. Temperatura 3 mas. % vodenog rastvora NaCl sa koncentracijom CH_3COOH od $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ održavana je konstantnom (70°C), dok je izmerena vrednost temperature u gasovitoj fazi bila oko 60°C . Kao što se može videti na slici 64, brzina gubitka debljine čelika merena u gasovitoj fazi je konstantna. Nakon prebacivanja sonde iz gasovite faze ćelije za merenje brzine korozije u gasovitu fazu ćelije za pravljenje pene, gde je ostvaren kontakt u trajanju od 60 s između mernog elementa sonde i pene vrednost brzine gubitka mase čelika je konstantna.

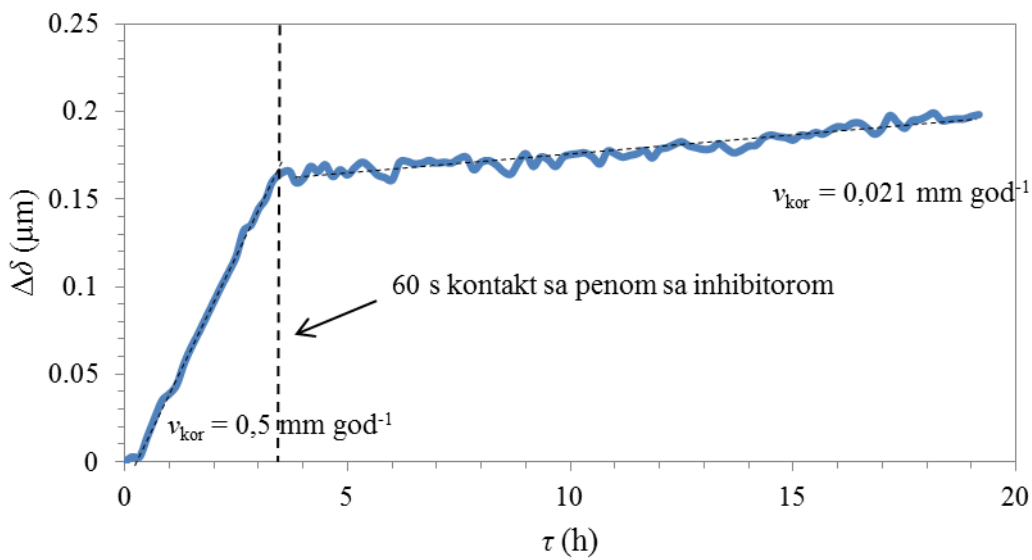


Slika 66. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom (kontaktno vreme sa penom 60 s, 3 mas. % NaCl, 0,02 mol dm⁻³ CH₃COOH, temperatura tečne faze 70°C).

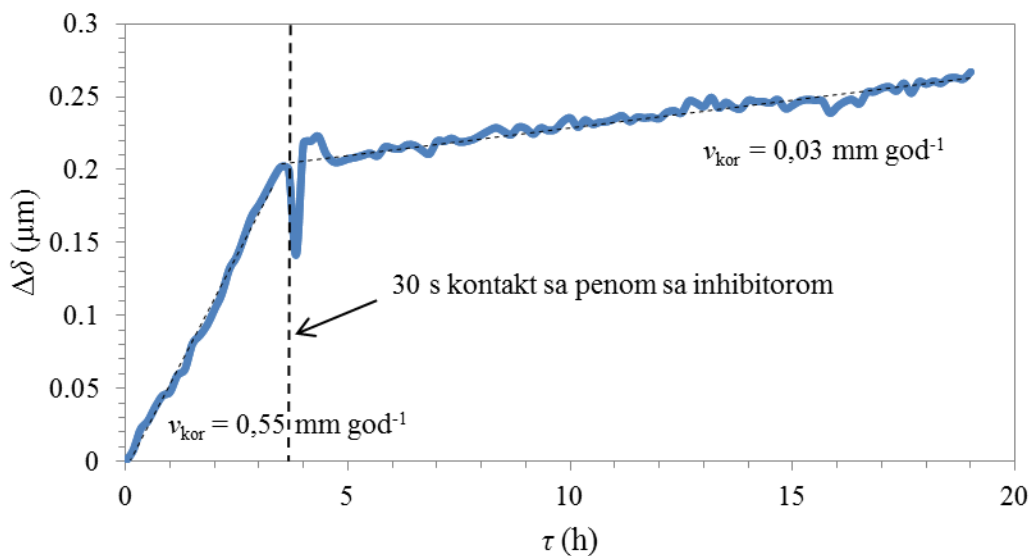
Može se zaključiti da sredstvo za razvijanje pene, natrijum C14-16 olefin sulfonat, bez dodatog inhibitora ima slaba inhibitivna svojstva i ne štiti čelik od korozije. Brzina korozije, određena kao vrednost nagiba vremenske zavisnosti gubitka debljine čelika, iznosila je oko 0,5 mm god⁻¹ tokom celog intervala merenja.

5.3.3.2. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene u prisustvu TOFA/DETA imidazolina

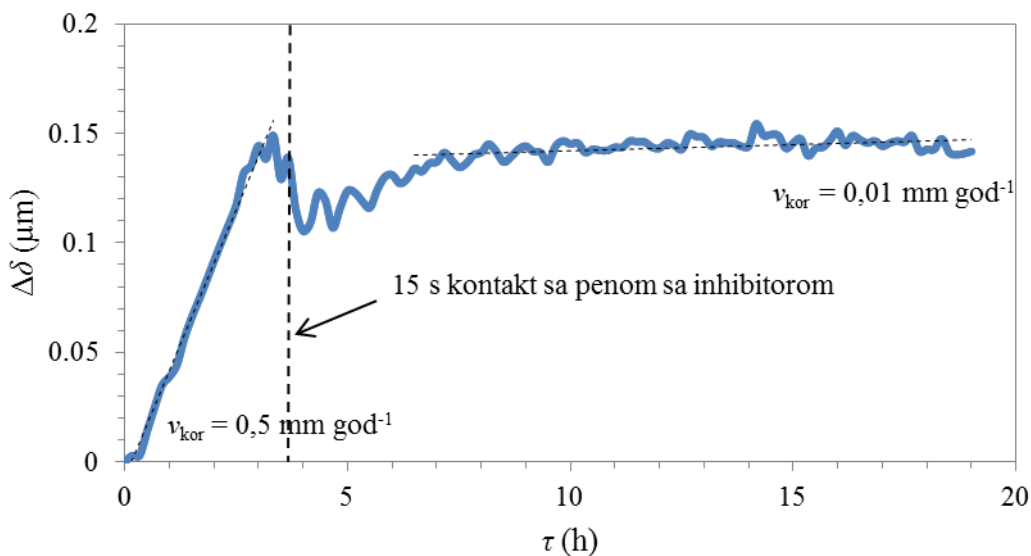
Izmerena brzina korozije čelika u gasovitoj fazi ćelije za merenje brzine korozije nakon postizanja radnih uslova bila je oko 0,5 mm god⁻¹. Sonda se potom iz gasovite faze ćelije za merenje brzine korozije postavlja u gasovitu fazu ćelije za pravljenje pene. U ovoj ćeliji je ostvaren kontakt između sonde i pene koja je sadržala 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u trajanju od: 60 s, 30 s i 15 s. Na slikama 67-69 prikazana je zavisnost gubitka mase metala od vremena u gasovitoj fazi za kontaktna vremena od 60 s i 15 s, redom. Može se uočiti da u sva tri slučaja brzina korozije, određena kao vrednost nagiba vremenske zavisnosti gubitka mase metala, nakon kontakta sa penom pada ispod 0,03 mm god⁻¹ i zadržava tu vrednost i nakon 15 h. Može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin u peni značajno smanjuje brzinu korozije u gasovitoj fazi.



Slika 67. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom (1000 ppm_v, TOFA/DETA imidazolina u peni, kontakt 60 s, 3 mas. % NaCl, 0,02 mol dm⁻³ CH₃COOH, temperatura tečne faze 70 °C).



Slika 68. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom (1000 ppm_v, TOFA/DETA imidazolina u peni, kontakt 30 s, 3 mas. % NaCl, 0,02 mol dm⁻³ CH₃COOH, temperatura tečne faze 70 °C).



Slika 69. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom (1000 ppm_v, TOFA/DETA imidazolina u peni, vreme kontakta 15 s, 3 mas. % NaCl, 0,02 mol dm⁻³ CH₃COOH, temperatura tečne faze 70°C).

5.4. ISPITIVANJE NOVE METODE INHIBICIJE KOROZIJE U USLOVIMA VIŠEFAZNOG TOKA FLUIDA

5.4.1. Optimizacija pene

Cilj ovog dela rada je bio optimizacija radnih uslova za formiranje pene. U ovom istraživanju ispitivan je uticaj različitih parametara na stabilnost pene (vrsta PAM, koncentracija C14-16 natrijum olefin sulfonata, način generisanja pene). Ispitivanja su vršena pri različitim radnim uslovima (temperatura gasa, protok gasa, parcijalni pritisak CO₂) u sistemu za ispitivanje procesa korozije u uslovima kondenzacije.

Efekat hemijskog sastava sredstva za razvijanje pene na stabilnost pene

Interakcije između dve različite vrste PAM daju međupovršinske i koloidne osobine potpuno različite od onih koje imaju pojedinačne komponente. U ovom delu disertacije najpre je testirana kompatibilnost različitih katjonskih i anjonskih PAM (vodeni rastvor alkil poliglikozida dugog lanca, N-decil-N-dimetilamin-oksida, dodecilamin dipropionat,

natrijum C14-16 olefin sulfonat, dodecilbenzen sulfonska kiselina, dendritski polimeri) kao sredstava za razvijanje pene i inhibitora korozije, TOFA/DETA imidazolina. Ispitivane su interakcije koje se uspostavljaju u smešama PAM u vodi, kao i penivost i stabilnost formirane pene pri različitim koncentracijama inhibitora. Penivost je ispitivana za različite PAM bez i u prisustvu inhibitora korozije korišćenjem standardnog postupka po Ross-Miles-u [234]. Anjonski PAM, natrijum C14-16 olefin sulfonat izabran je kao sredstvo za razvijanje pene za dalja istraživanja jer poseduje dobru penivost i stabilan je u prisustvu TOFA/DETA imidazolina.

5.4.1.1. Uticaj koncentracije sredstva za razvijanje pene na stabilnost pene

Ispitivane su različite koncentracije (od 5 vol. % do 40 vol. %) sredstva za razvijanje pene, natrijum C14-16 olefin sulfonata. Primećeno je da prilikom korišćenja rastvora C14-16 olefin sulfonata visoke koncentracije (40 vol. %) izostaje formiranje pene dobre konzistencije. Pri visokoj koncentraciji sredstva za razvijanje pene gotovo je nemoguće formirati klip pene u cevima. Može se zaključiti da visoke koncentracije PAM u vodi nepovoljno utiču na stabilnost formirane matrice od pene. Pri koncentraciji od 10 vol. %, stabilna matrica od pene je formirana unutar cevi, stoga je ova koncentracija natrijum C14-16 olefin sulfonata ocenjena kao optimalna za dalja istraživanja.

5.4.1.2. Efekat površinske brzine gasa na stabilnost pene

U ovom delu istraživanja je ispitivan efekat površinske brzine gasa na stabilnost formiranog klipa pene. Ispitivanja stabilnosti pene su vršena na različitim površinskim brzinama gasa u opsegu od $0,5 \text{ m s}^{-1}$ do 5 m s^{-1} , dok je površinska brzina tečnosti održavana konstantnom. Stabilnost pene je određena kvalitativno i merenjem vremena njene dezintegracije od vremena ubrizgavanja u sistem. Pri malim površinskim brzinama gasa ($< 3 \text{ ms}^{-1}$) pena je bila kompaktna i stabilna, dok se sa daljim povećanjem brzine gasa ($> 3 \text{ ms}^{-1}$) pena lako dezintegrisala i nije bilo moguće ostvariti potpunu pokrivenost unutrašnje površine cevi.

5.4.1.3. Efekat načina formiranja pene na stabilnost pene

Pokazano je da način generisanja pene ima veliki uticaj na stabilnost formirane matrice. U ovom istraživanju pena je formirana korišćenjem dve različite metode, u statičkim i protočnim uslovima.

Prednosti formiranja pene u statičkim uslovima su pre svega njena jednostavnost i dobijanje stabilne i relativno guste pene. Pri statičkom pritisku od 20 kPa je ostvarena potpuna pokrivenost unutrašnje površine cevi penom, dok niži pritisci uduvavanja CO₂ gasa u sredstvo za razvijanje pene daju nedovoljno stabilnu penu, koja se lako dezintegriše pod dejstvom toka gasa koji se recirkuliše u sistemu. Glavni nedostatak ove metode je operativne prirode. Prilikom ubrizgavanja pene u sistem protok gasa je morao biti obustavljen da bi se omogućilo neometano formiranje stabilne matrice od pene u cevi. Ovakva procedura ubrizgavanja pene u sistem svakako ne bi bila praktična prilikom primene ove metode u realnim uslovima.

Modifikacijom prethodne metode omogućeno je ubrizgavanje pene u protočnim uslovima. U ovom slučaju natrijum C14-16 olefin sulfonat je ubrizgavan u sistem iz posebnog suda pod pritiskom (200 kPa) preko konektora cevi unutrašnjeg prečnika 0,64 cm i mlaznice postavljene tako da se sredstvo za razvijanje pene ubrizgava direktno u sredinu protoka. Prednost ove metode je kontinuiranost proizvodnog procesa, jer se protok gasa unutar sistema prilikom ubrizgavanja pene i formiranja matrice ne obustavlja. Stabilnost pene je procenjena kvalitativno, vizuelnom observacijom i merenjem vremena njene dezintegracije od vremena ubrizgavanja u sistem. U tabeli 10 su prikazani rezultati poređenja metoda dobijanja pene u statičkim i protočnim uslovima

Tabela 10. Poređenje pene formirane pri statičkim i protočnim uslovima

Parametri	Statička metoda	Protočna metoda
<i>c</i> (C14-16 natrijum olefin sulfonat), vol.%	10	10
Površinska brzina gasa, m s ⁻¹	1,4	3
Površinska brzina tečnosti, m s ⁻¹	< 0,01	< 0,01
Formiranje pene	u odvojenom rezervoaru	u samom sistemu
Vreme trajanja ubrizgavanja pene, s	150	30
Pritisak ubrizgavanja pene, kPa	20	200
Vreme kolapsa pene, min	1	10
Vreme kontakta pene sa mernim elementom, s	15	120

Na osnovu parametara prikazanih u tabeli 10 u statičkim uslovima ubrizgavanje sredstva za stvaranje pene je izvedeno u trajanju od 150 s uduvavanjem CO₂ gasa u odvojeni rezervoar koji je sadržao C14-16 natrijum olefin sulfonat. Sa druge strane u protočnim uslovima matrica od pene je formirana direktnim ubrizgavanjem C14-16 natrijum olefin sulfonata pod pritiskom pomoću mlaznice u trajanju od oko 30 s, kako bi se ostvarilo neophodno vreme kontakta između pene i mernog elementa sonde. Izmereno vreme kontakta između mernog elementa sonde i matrice od pene u statičkim uslovima bilo je oko 15 s, dok je u protočnim uslovima ostvareno vreme kontakta iznosilo približno 2 min. Dovoljno dugo vreme kontakta sloja pene i površine metala omogućava formiranje stabilnog zaštitnog filma inhibitora korozije, koji se nalazio u peni, na površini metala. Nakon 10 min od ubrizgavanja pene, formirani film pene je potpuno nestao, što potvrđuje da ova metoda ne zahteva dodavanje pomoćnih sredstava protiv stvaranja pene (antipenušavci) u sistem u cilju sprečavanja njenog nagomilavanja i ometanja toka. Može se zaključiti da je pri protočnim uslovima pena kompaktna, stabilna, zadovoljavajuće gustine i konzistencije i da obezbeđuje dovoljno vreme kontakta sa metalnom površinom i naknadno spontano opadanje pene (slika 70).

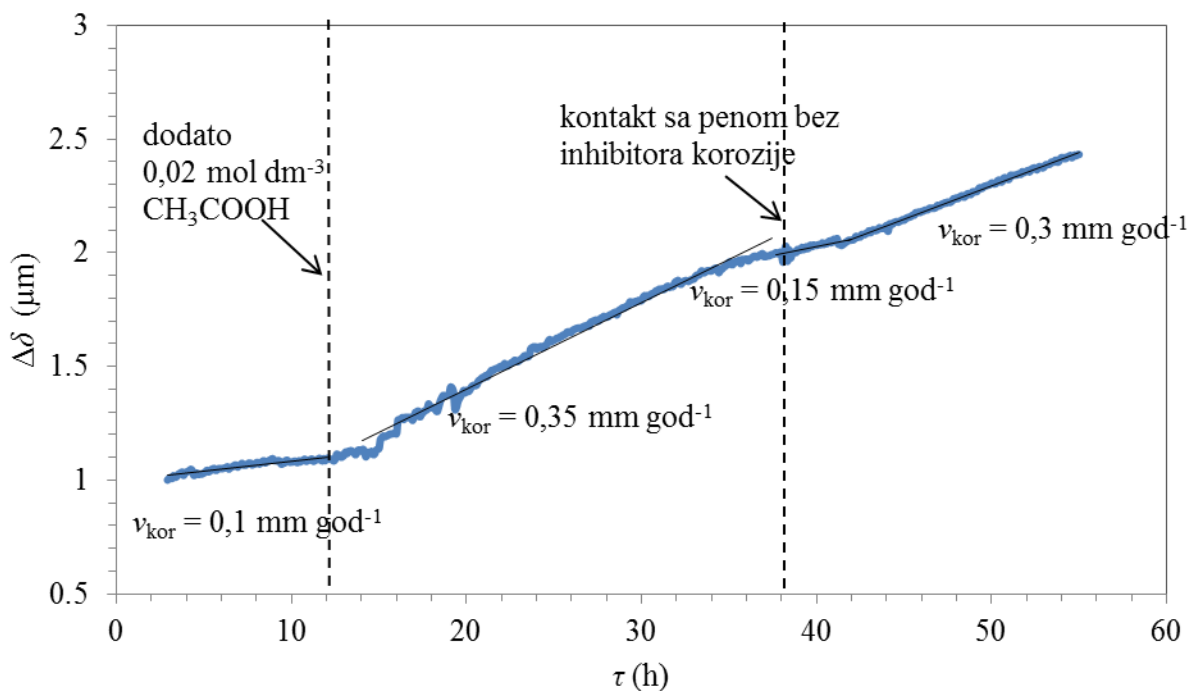


Slika 70. Unutrašnja površina cevi u sistemu za ispitivanje korozije u uslovima kondenzacije snimljena boroskopom pre i nakon ubrizgavanja pene.

5.4.2. Merenja brzine korozije u uslovima višefaznog toka fluida

5.4.2.1. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene formirane u statičkim uslovima

Pena je formirana pneumatski uduvavanjem CO_2 gasa u rastvor 10 vol. % C14-16 natrijum olefin sulfonata, koji se nalazio u zasebnom rezervoaru. Pena se nakon ubrizgavanja u sistem kreće protokom gasa pri površinskoj brzini od $1,4 \text{ m s}^{-1}$ i vreme trajanja kontakta, između mernog elementa sonde i matrice od pene, je u ovom slučaju bilo oko 15 s, nakon čega dolazi do padanja formirane pene u sistemu. Vremenska zavisnost gubitka debljine mernog elementa čelika u gasovitoj fazi zasićenoj vodenom parom i CO_2 gasom i CH_3COOH , na početku eksperimenta, kao i nakon ostvarenog kontakta između pene i mernog elementa sonde prikazana je na slici 71.



Slika 71. Gubitak debljine čelika u gasovitoj fazi sa vremenom, nakon kontakta sa penom bez inhibitora korozije (statički uslovi).

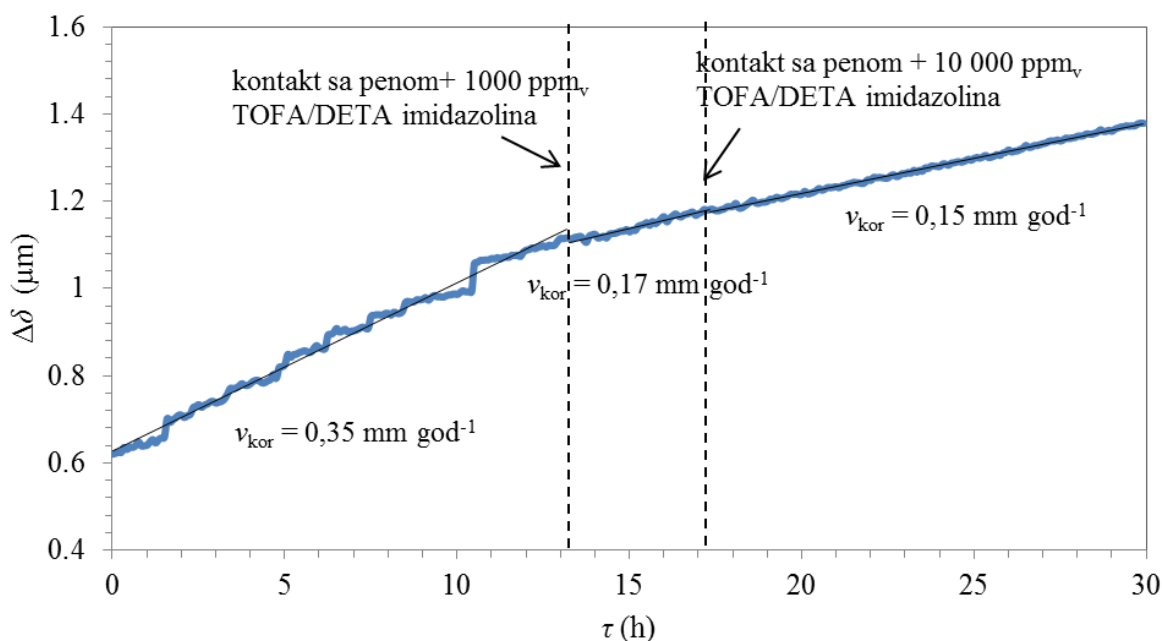
Za izračunavanje brzine korozije na osnovu podataka dobijenih korišćenjem sonde primenjen je ASTM G1695 standard za koroziju. Brzina korozije je određena iz nagiba pravolinijske zavisnosti koja prolazi kroz eksperimentalne podatke gubitka debljine mernog elementa čelika korišćenjem metode najmanjih kvadrata. Aritmetička sredina i standardna devijacija su određene prema sugestijama navedenim u ASTM G1695 standardu. Standardna devijacija od $\pm 10\%$ ukazuje da se podaci mogu smatrati statistički značajnim.

Izmerena brzina korozije u gasovitoj fazi sistema sa višefaznim tokom fluida iznosila je oko $0,1 \text{ mm god}^{-1}$. Dodatak CH_3COOH , u koncentraciji od $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$, dovodi do porasta brzine korozije ($0,35 \text{ mm god}^{-1}$). Nedisocirana CH_3COOH u rastvoru isparava, a zatim se kondenzuje sa vodom na zidovima cevi. Prisustvo CH_3COOH smanjuje pH vrednost rastvora, ubrzava katodnu reakciju i povećava brzinu rastvaranja metala. Brzina korozije je stabilna narednih 25 h, nakon čega se protokom gasa formirana matrica od pene pokreće do oblasti testiranja. Nakon kontakta mernog elementa sonde sa penom, brzina korozije čelika se smanjuje za 50 % ($0,15 \text{ mm god}^{-1}$), što ukazuje na postojanje

izvesnih zaštitnih svojstava same pene bez dodatog inhibitora korozije. Nakon manje od 4 h brzina korozije ponovo raste do početne vrednosti izmerene u sistemu ($0,3 \text{ mm god}^{-1}$). Dobijeni rezultati u sistemu sa višefaznim tokom fluida za proučavanje procesa korozije u uslovima kondenzacije nisu u saglasnosti sa rezultatima dobijenim u ćeliji za merenje brzine korozije, gde je pokazano da sama pena ne utiče na brzinu korozije i nema zaštitna svojstva. Može se pretpostaviti da pena u kontaktu sa mernim elementom sonde zapravo dovodi do poremećaja procesa kondenzacije fizičkim uklanjanjem nakupljenog kondenzata i formiranjem filma pene na površini metala, kao i da na taj način kratkotrajno utiče na promenu brzine korozije [277].

5.4.2.2. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene sa TOFA/DETA imidazolinom u statičkim uslovima

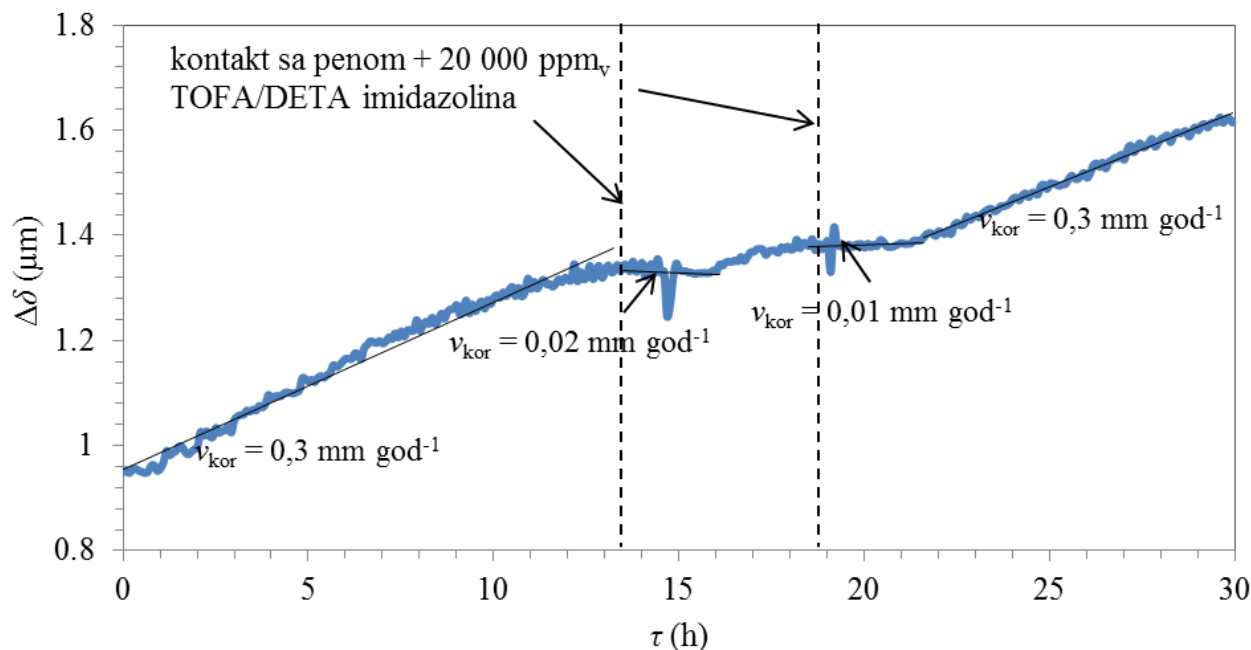
Na slici 72 predstavljena je vremenska zavisnost gubitka debljine čelika u gasovitoj fazi nakon ostvarenih sukcesivnih kontakata sa penom koja sadrži 1000 ppm_v i 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina redom.



Slika 72. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom, nakon kontakta sa penom, koja sadrži 1000 ppm_v i 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (statički uslovi).

Vremenska zavisnost gubitka debljine čelika u gasovitoj fazi u uslovima toka vlažnog CO₂ gasa je praćena pre i nakon kontakta mernog elementa sonde sa penom koja sadrži TOFA/DETA imidazolin. Brzina korozije od 0,35 mm god⁻¹ je nakon kontakta sa matricom od pene sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina smanjena i izračunata je efikasnost inhibicije od oko 58 %. Brzina korozije je zadržala ovu vrednost u narednih 15 h. Prisustvo inhibitora korozije u ovoj koncentraciji nije značajno uticalo na brzinu korozije u poređenju sa brzinom izmerenom u prisustvu pene bez dodatog inhibitora korozije. Sa druge strane, efikasnost inhibicije iznad 90 % u ćeliji za merenje brzine korozije, u prisustvu pene sa 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, potvrđuje da na efikasnost inhibitora korozije utiču uslovi protoka u sistemu. Na osnovu rezultata može se zaključiti da matrica od pene sa TOFA/DETA imidazolinom u koncentraciji do 1000 ppm_v nema zadovoljavajuća zaštitna svojstva u uslovima toka vlažnog CO₂ gasa.

Na slici 73 predstavljena je vremenska zavisnost gubitka debljine čelika u gasovitoj fazi nakon kontakta sa penom koja sadrži 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.



Slika 73. Gubitak debljine čelika meren u gasovitoj fazi, sa vremenom, nakon kontakta sa penom, koja sadrži 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (statički uslovi).

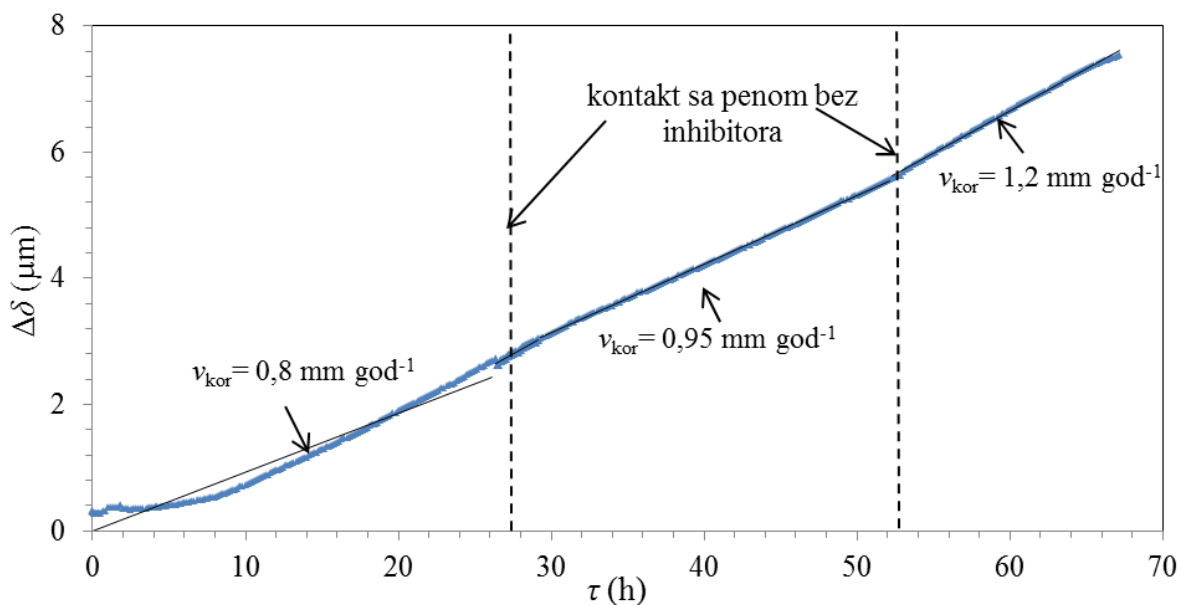
Na osnovu slike 73 se može zaključiti da u gasovitoj fazi dolazi do značajnog smanjenja brzine korozije čelika nakon kontakta matrice od pene sa 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina sa mernim elementom sonde. Eksperiment je ponovljen sukcesivno dva puta, pri čemu je izmerena brzina korozije bila oko 0,01 mm god⁻¹, a efikasnost inhibicije oko 98 %. Vreme trajanja izvedene zaštite od korozije je bila oko 4 h, nakon čega se vrednost brzine korozije vratila na početnu vrednost (0.3 mm god⁻¹).

Može se zaključiti da matrica pene koji sadrži 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, formirana pri statičkim uslovima, značajno smanjuje brzinu korozije u gasovitoj fazi, ali uz relativno kratko vreme trajanja zaštite od korozije. Može se primetiti da je u matricu od pene potrebno dodati značajno veću koncentraciju TOFA/DETA imidazolina u poređenju sa koncentracijama korišćenim u ćeliji za merenje brzine korozije. Pretpostavlja se da pojačana kondenzacija i protok gasa u sistemu utiču na formiranje zaštitnog filma inhibitora, a samim tim i na vrednost brzine korozije merene u gasovitoj fazi.

5.4.2.3. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene formirane bez inhibitora u protočnim uslovima

U ovom delu istraživanja C14-16 natrijum olefin sulfonat je direktno ubrizgavan u sredinu potoka kroz mlaznicu, a pena je formirana protokom gasa (3 m s⁻¹) kroz poroznu mrežu, koja je bila natopljena sredstvom za razvijanje pene. U protočnim uslovima je formirana stabilnija pena veće gustine i ostvareno je duže vreme kontakta između pene i mernog elementa sonde (2 min) u poređenju sa metodom ubrizgavanja pene pod statičkim uslovima (15 s). Temperatura 3 mas. % vodenog rastvora NaCl sa koncentracijom CH₃COOH od 0,02 mol dm⁻³ održavana je konstantnom (80°C), dok je izmerena vrednost temperature u gasovitoj fazi bila oko 60°C.

Vremenska zavisnost gubitka debljine čelika u gasovitoj fazi zasićenoj vodenom parom, CO₂ gasom i CH₃COOH, na početku eksperimenta, kao i nakon ostvarenog kontakta između pene i mernog elementa sonde, prikazana je na slici 74.

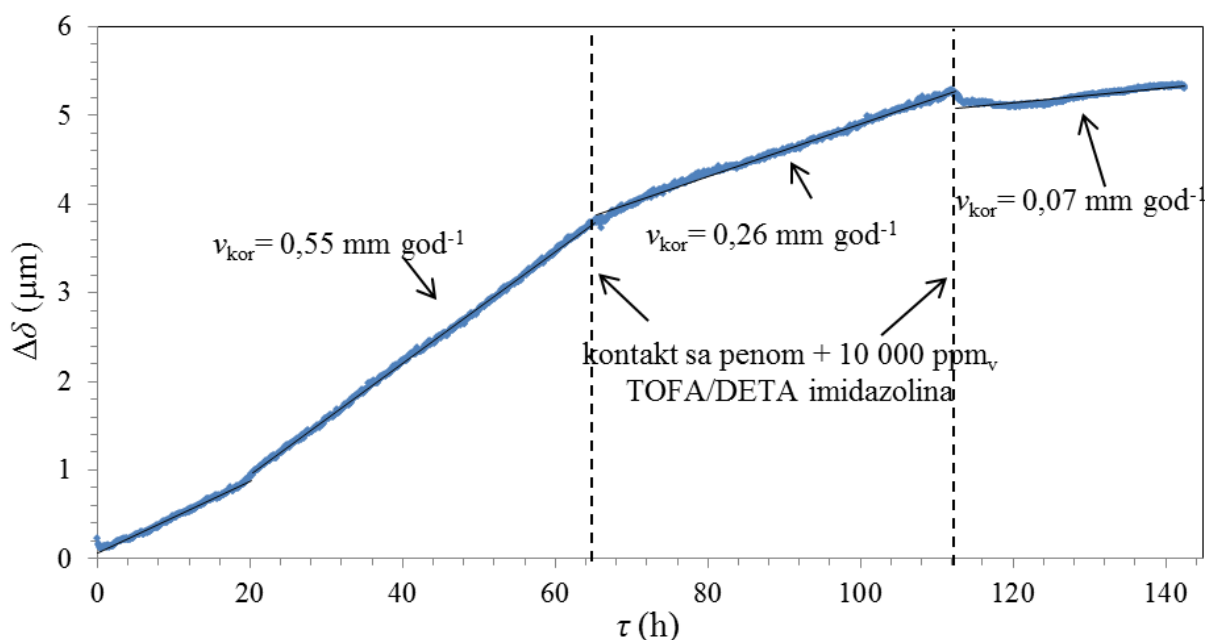


Slika 74. Gubitak debljine čelika u gasovitoj fazi, sa vremenom, nakon kontakta sa penom bez inhibitora korozije (protočni uslovi ubrizgavanja pene).

Kao što se može videti na slici 74 brzina korozije merena u gasovitoj fazi ($0,8 \text{ mm god}^{-1}$) nakon kontakta pene sa čelikom u trajanju od 2 min ostaje nepromenjena. Može se zaključiti da pena bez inhibitora korozije ne utiče na brzinu korozije i nema zaštitna svojstva. Dobijeni rezultati su u skladu sa rezultatima dobijenim u ćeliji za merenje brzine korozije.

5.4.2.4. Ispitivanje zaštitnih svojstava pene sa TOFA/DETA imidazolinom u protočnim uslovima

Na slici 75 je prikazana vremenska zavisnost gubitka debljine čelika, koji se nalazio u gasovitoj fazi pre i nakon ostvarenog kontakta sa matricom od pene sa 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina.

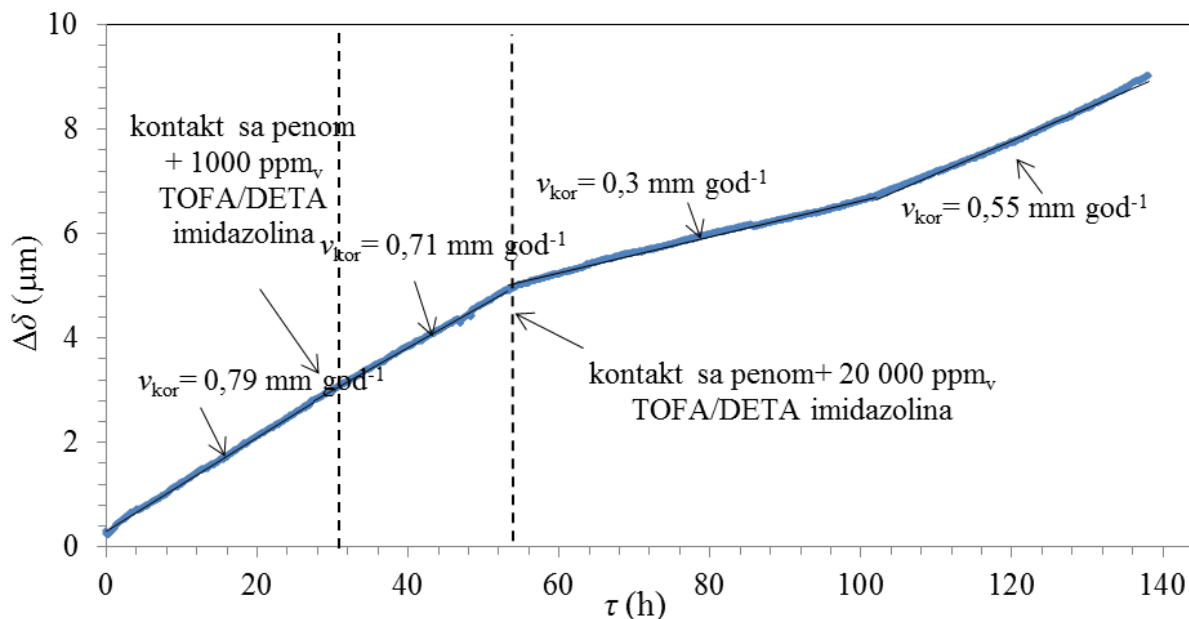


Slika 75. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom, nakon kontakta sa penom, koja sadrži 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (protočni uslovi ubrizgavanja pene).

Brzina korozije, izmerena u gasovitoj fazi, tokom 65 h bila je 0,55 mm god⁻¹, pri čemu se može primetiti da je povećanje površinske brzine gasa imalo za rezultat povećanje brzine korozije u gasovitoj fazi. Velika brzina gasa ima direktan uticaj na brzinu kondenzacije, koja utiče na brzinu korozije. Izmerena vrednost brzine korozije, nakon kontakta sa penom koja je sadržala 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, iznosila je 0,26 mm god⁻¹. Na osnovu izmerene brzine korozije izračunata je efikasnost inhibicije od oko 53%, dok je vreme trajanja izvedene zaštite iznosilo oko 50 h. Nakon ponavljanja postupka sa 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u peni brzina korozije je dodatno smanjena na vrednost od 0,07 mm god⁻¹ (slika 75). U ovom slučaju izračunata je efikasnost inhibicije od oko 90 %. Kao što je prikazano na slici 75, u protočnim uslovima vrednost brzine korozije je za red veličine manja u odnosu na metod ubrizgavanja pene pod statičkim uslovima. Pri ovim uslovima dolazi do formiranja stabilnije pene, koja obezbeđuje duže vreme kontakta između mernog elementa sonde i pene. Može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin u peni formira tanak film na površini mernog elementa sonde i samim tim

sprečava pojavu korozije. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da se pena može koristiti za distribuciju inhibitora do unutrašnje površine zida cevi koji se nalazi u gasovitoj fazi.

Vremenska zavisnost gubitka debljine čelika u gasovitoj fazi u kontaktu sa penom koja sadrži 1000 ppm_v i 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina, redom, je prikazana na slici 76.



Slika 76. Gubitak debljine čelika, meren u gasovitoj fazi, sa vremenom, nakon kontakta sa penom, koja sadrži 1000 ppm_v i 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (protočni uslovi ubrizgavanja pene).

Brzina korozije izmerena tokom 25 h u gasovitoj fazi je bila 0,79 mm god⁻¹. Kao što je i prethodno pokazano, i u ovom slučaju pena sa 1000 ppm_v TOFA DETA imidazolina nije uticala na brzinu korozije (0,72 mm god⁻¹). Nakon kontakta sa penom sa 20 000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina brzina korozije, merena u gasovitoj fazi, je značajno redukovana (0,30 mm god⁻¹ i 63 % efikasnost inhibicije). Kao što je prikazano na slici 76, vreme trajanja zaštite je oko 45 h, nakon čega se brzina korozije postepeno vratila na vrednost od 0,55 mm god⁻¹.

Na osnovu dobijenih rezultata može se primetiti da se jednokratnim ubrizgavanjem matrice od pene koja sadrži 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (slika 73) ostvaruje efikasnost inhibicije od 63 %, dok dva sukcesivna ubrizgavanja pene sa 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina (slika 75) obezbeđuju efikasniju zaštitu od korozije. Kao što je prikazano na slici 72 drugim ubrizgavanjem pene nakon 40 h ostvaruje se efikasnost inhibicije od oko 90 %, najverovatnije usled formiranja bolje organizovanog i potpuno razvijenog filma inhibitora na metalnoj površini. Može se zaključiti da sukcesivno ubrizgavanje pene pospešuje distribuciju inhibitora i pruža bolju zaštitu od korozije u uslovima kondenzacije.

U ovoj fazi istraživanja, dobijeni rezultati ukazuju da postupak zaštite unutrašnje površine cevi korišćenjem pene sa TOFA/DETA imidazolinom mora biti ponavljan svakih 40 h do 50 h da bi se osigurala efikasnost nove metode inhibicije korozije u uslovima kondenzacije [278].

6. ZAKLJUČAK

- U ovoj disertaciji je ispitivana zaštita niskougleničnog čelika API X65 od korozije u prisustvu CO₂ primenom organskog inhibitora korozije, imidazolinskog derivata smeše viših masnih kiselina i dietilentriamina, TOFA/DETA imidazolina, u tečnoj, kao i u gasovitoj fazi u uslovima kondenzacije uz primenu pene (natrijum C14-16 olefin-sulfonat) kao nosača inhibitora. U prvom delu doktorske disertacije je ispitivan uticaj hemijske strukture inhibitora na brzinu korozije, mehanizam interakcije inhibitora sa površinom čelika, efikasnost inhibitora kao i vrste veza koje se uspostavljaju između metalnog supstrata i inhibitora. U drugom delu disertacije ispitivana je nova metoda inhibicije korozije, koja se zasniva na ubrizgavanju inhibitora korozije u penu kao nosač sa ciljem da se obezbedi maksimalan stepen pokrivenosti površine metala zaštitnim filmom inhibitora u uslovima kondenzacije.
- Primenom spektroskopije elektrohemijske impedancije (SEI) za ispitivanje procesa korozije pokazano je da vrednosti otpornosti prenosu naelektrisanja kroz graničnu površinu metal/elektrolit, R_{ct} , rastu, dok vrednosti kapacitivnosti dvojnog sloja, C_{dl} , opadaju sa porastom koncentracije TOFA/DETA imidazolina usled zamene molekula vode, na površini metala, molekulima inhibitora. Efikasnost inhibicije, η (%), TOFA/DETA imidazolina raste sa porastom koncentracije od 20 ppm_v do 90 ppm_v do vrednosti od 90 %.
- Na osnovu rezultata metode potencijal-vreme i metode linearne polarizacione otpornosti nakon dodavanja TOFA/DETA imidazolina u koncentraciji od 90 ppm_v, na 20°C i 70°C, uočen je rast R_{ct} čelika, kao i pomeranje vrednosti E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima potencijala na obe temperature. Brzina korozije niskougleničnog čelika u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl, pH 5, na 20°C smanjena je od vrednosti 0,8 mm god⁻¹ na vrednost 0,1 mm god⁻¹ kada je u sistem dodato 90 ppm_v inhibitora korozije TOFA/DETA imidazolina. Brzina korozije čelika je takođe redukovana od vrednosti 2,5 mm god⁻¹ na vrednost od oko 0,06 mm god⁻¹ dodavanjem 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na 70°C. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin deluje kao anodni inhibitor u 3 mas. % rastvoru NaCl

zasićenom sa CO₂, pri čemu se vrednosti brzine korozije smanjuju više od 10 puta na obe temperature, 20°C i 70°C, kao i da su zaštitna svojstva inhibitora stabilna tokom dužeg vremena izlaganja sredini.

- Primenom metode polarizacione krive pokazano je da j_{kor} , a samim tim i v_{kor} niskougljeničnog čelika u 3 mas. % NaCl značajno opadaju sa povećanjem koncentracije TOFA/DETA imidazolina u rastvoru, što dovodi do povećanja efikasnosti inhibicije, η , do 92 %. Pomeranje vrednosti E_{kor} ka pozitivnijim vrednostima potencijala u prisustvu TOFA/DETA imidazolina u rastvoru ukazuje da ispitivano jedinjenje povećava anodnu prenapetost čelika, odnosno predstavlja anodni inhibitor korozije.
- Pokazano je da 90 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u 3 mas. % vodenom rastvoru NaCl zasićenom sa CO₂ značajno smanjuje katodnu i anodnu gustinu struje čelika, pri čemu se na cikličnom voltamogramu ne mogu uočiti dodatne reakcije. Elektroadni procesi su inhibirani usled fizičke adsorpcije inhibitora korozije na površini niskougljeničnog čelika, a TOFA/DETA imidazolin je stabilan u opsegu korozionog potencijala niskougljeničnog čelika.
- Gravimetrijskom metodom određivanja gubitka mase pokazano je da brzina korozije niskougljeničnog čelika u 3 mas. % NaCl zasićenom sa CO₂ na 20°C (1,05 mm god⁻¹) i 70°C (4,53 mm god⁻¹) opada u prisustvu TOFA/DETA imidazolina do vrednosti od 0,017 mm god⁻¹ i 0,26 mm god⁻¹ na 20°C i 70°C, redom, usled formiranja zaštitnog filma TOFA/DETA imidazolina na površini čelika, dok η dostiže vrednost od oko 98%.
- Primenom sonde za merenje brzine korozije u tečnoj fazi na osnovu električne otpornosti pokazano je da se u prisustvu 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u rastvoru 3 mas.% NaCl zasićenom sa CO₂, brzina korozije značajno smanjuje (0,05 mm god⁻¹) u poređenju sa brzinom korozije u rastvoru bez inhibitora (2,2 mm god⁻¹).
- Ispitivanja procesa adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na kristalima kvarca sa prevlakom od Au pokazuju da se proces adsorpcije pri koncentracijama bliskim CMC vrednosti spontan i da se može opisati Lengmirovom adsorpcionom izotermom.

Dobijene pozitivne vrednosti $\Delta S_{\text{ads}}^{\theta}$ ($0,389 \text{ kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) i $\Delta H_{\text{ads}}^{\theta}$ od ($93,5 \text{ kJ mol}^{-1}$) ukazuju na to da je proces adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na površini Au endoterman proces praćen porastom entropije. Rezultati ispitivanja procesa adsorpcije TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika pokazuju da su vrednosti $\Delta G_{\text{ads}}^{\theta}$ na različitim temperaturama veće od -40 kJ mol^{-1} , ali manje od -20 kJ mol^{-1} , odnosno da adsorpcija TOFA/DETA imidazolina odgovara procesima fisorpcije i hemisorpcije. Adsorpcija TOFA/DETA imidazolina je najpre opisana Lengmirovom adsorpcionom izotermom, pri čemu odstupanje koeficijenta linearnosti od jedinične vrednosti ukazuje na postojanje interakcija između adsorbovanih molekula inhibitora. Adsorpcija je opisana i Tjomkinovom adsorpcionom izotermom, a na osnovu Tjomkinovog koeficijenta je pokazano da se između adsorbovanih molekula TOFA/DETA imidazolina na površini niskougljeničnog čelika uspostavljaju odbojne lateralne interakcije.

- SEM mikrofotografije površine čelika u 3 mas. % NaCl bez TOFA/DETA imidazolina pokazuju da se izgled površine značajno promenio u prisustvu TOFA/DETA imidazolina pri čemu je brzina rastvaranja metala značajno smanjena, usled formiranja zaštitnog filma inhibitora.
- Rezultati AFM morfološke analize pokazuju značajno smanjene vrednosti amplitudne hrapavosti kod uzoraka snimljenih u prisustvu 70 ppm_v TOFA/DETA imidazolina na 20°C (42 nm) i 70°C (97 nm) u poređenju sa onim dobijenim za čelik u 3 mas. % NaCl na 20°C (165 nm), i 70°C (712 nm).
- Na osnovu dobijenih rezultata merenja vršenih u tečnoj fazi potvrđeno je da je inhibitor TOFA/DETA imidazolin dobar i efikasan inhibitor za koroziju niskougljeničnog čelika u rastvoru 3 mas.% NaCl zasićenom sa CO₂, što se može objasniti uspostavljanjem interakcija između metalnog supstrata i inhibitora.
- Razvijen je novi eksperimentalni postupak gde je kvarcna mikro vaga, posebno prilagođena za merenja u uslovima kondenzacije. Ova metoda omogućava praćenje procesa kondenzacije, ispitivanje uticaja hemijskog sastava tečne faze na proces kondenzacije, praćenje procesa adsorpcije i merenje brzine korozije metala u gasovitoj fazi u realnom vremenu.

- Na osnovu promene mase suvog kristala kvarca sa prevlakom od Au pre i nakon kontakta sa penom koja sadrži 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina ($1,20 \mu\text{g cm}^{-2}$) može se zaključiti da dolazi do procesa adsorpcije pene. Procenjena je debljina adsorbovanog od oko $0,02 \mu\text{m}$, koja se smanjuje sa vremenom izlaganja usled spiranja procesom kondenzacije na površini kristala. Na osnovu razlike mase suvog kristala sa prevlakom od Fe pre i nakon kondenzacije ($7,46 \mu\text{g cm}^{-2}$) može se zaključiti da dolazi do procesa adsorpcije produkata korozije na površini kristala kvarca sa prevlakom od Fe. Izračunata vrednost brzine korozije u gasovitoj fazi korišćenjem kvarcne mikro vage je oko $0,16 \text{ mm god}^{-1}$, dok je u prisustvu 1000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina brzina korozije u gasovitoj fazi iznosila $0,03 \text{ mm god}^{-1}$.
- Primenom metode merenja gubitka mase u gasovitoj fazi na osnovu električne otpornosti pokazano je da sredstvo za razvijanje pene, natrijum C14-16 olefin sulfonat, bez dodatog inhibitora ima slaba inhibitivna svojstva i ne štiti čelik od korozije. Brzina korozije, određena iz vremenske zavisnosti gubitka debljine čelika, iznosi oko $0,5 \text{ mm god}^{-1}$ tokom celog intervala merenja. Nakon kontakta sa penom za sva kontaktna vremena (od 15 s do 60 s) vrednost brzine korozije je smanjena više od 15 puta ($0,03 \text{ mm god}^{-1}$), pri čemu izmerena vrednost ostaje konstantna i nakon 15 h. Može se zaključiti da TOFA/DETA imidazolin u peni značajno smanjuje brzinu korozije čelika, merenu u gasovitoj fazi ćelije.
- Verifikacija nove metode je vršena u sistemu sa višefaznim tokom fluida, posebno konstruisanom za ispitivanje uticaja operativnih parametara na koroziju čelika u uslovima kondenzacije. Sistem sa višefaznim tokom fluida pruža realne uslove poput temperature gasa, brzine toka, parcijalnog pritiska CO₂, brzine kondenzacije.
- Pokazano je da način generisanja pene ima veliki uticaj na stabilnost formirane matrice. Prednosti formiranja pene u statičkim uslovima su pre svega njena jednostavnost i dobijanje stabilne i relativno guste pene pri čemu ovakva procedura ubrizgavanja pene u sistem ne bi bila praktična prilikom primene ove metode u realnim uslovima jer je prilikom ubrizgavanja pene u sistem protok gasa morao biti obustavljen, da bi se omogućilo neometano formiranje stabilne matrice od pene u cevi.

- Modifikacijom prethodne metode omogućeno je ubrizgavanje pene u protočnim uslovima. Prednost ove metode je kontinuiranost proizvodnog procesa, jer se protok gasa unutar sistema prilikom ubrizgavanja pene i formiranja matrice na obustavlja. U ovom slučaju natrijum C14-16 olefin sulfonat je ubrizgavan pod pritiskom u sistem i formirana je kompaktna, stabilna pena, zadovoljavajuće gustine i konzistencije, koja obezbeđuje dovoljno vreme kontakta sa metalnom površinom.
- Rezultati merenja brzine korozije u gasovitoj fazi u statičkim uslovima pokazuju da se brzina korozije čelika kratkoročno smanjila za 50 % nakon kontakta sa penom bez inhibitora korozije najverovatnije usled poremećaja procesa kondenzacije. Pokazano je da matrica pene koji sadrži 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina formirana pri statičkim uslovima značajno smanjuje brzinu korozije u gasovitoj fazi (0,01 mm god⁻¹), uz efikasnost inhibicije od 98 %, ali sa relativno kratkim vremenom trajanja izvedene zaštite od korozije. Nakon 4 h se vrednost brzine korozije vratila na početnu vrednost (0,3 mm god⁻¹).
- U protočnim uslovima brzina korozije merena u gasovitoj fazi (0,8 mm god⁻¹) nakon kontakta pene sa čelikom, u trajanju od 2 min, ostaje nepromenjena. U protočnim uslovima pena sa 20000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina ostvaruje efikasnost inhibicije od 63 %, dok dva sukcesivna ubrizgavanja pene sa po 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina obezbeđuju efikasnost inhibicije od oko 90 %, najverovatnije usled formiranja bolje organizovanog i potpuno razvijenog filma inhibitora na metalnoj površini. Sukcesivno ubrizgavanje pene sa 10000 ppm_v TOFA/DETA imidazolina u protočnim uslovima omogućava duže vreme kontakta, zatim pospešuje distribuciju inhibitora i obezbeđuje efikasniju zaštitu od korozije u uslovima kondenzacije sa vremenom trajanja izvedene zaštite od korozije 40 h do 50 h.
- U ovoj fazi istraživanja, dobijeni rezultati ukazuju da postupak zaštite unutrašnje površine cevi korišćenjem pene sa TOFA/DETA imidazolinom treba ponoviti svakih 40 h do 50 h da bi se osigurala efikasnost nove metode inhibicije korozije u uslovima kondenzacije.

- Nova metoda za sprečavanje pojave korozije u uslovima kondenzacije, koja se zasniva na ubrizgavanju inhibitora korozije u penu kao nosač, može efikasno da kontroliše brzinu korozije u gasovitoj fazi u prisustvu CO₂ gasa.

7. LITERATURA

- [1] Z. Panossian, N.L. De Almeida, R.M.F. De Sousa, G.D.S. Pimenta, L.B.S. Marques, *Corros. Sci.* **58** (2012) 1–11.
- [2] S. Mokhatab, W.A. Poe, Handbook of natural gas transmission and processing, Gulf Professional Publishing, 2012.
- [3] M.M. Osman, M.N. Shalaby, *Mater. Chem. Phys.* **77** (2002) 261–269.
- [4] X. Liu, P.C. Okafor, Y.G. Zheng, *Corros. Sci.* **51** (2009) 744–751.
- [5] S. Nešić, W. Sun, Corrosion in acid gas solutions, Shreir's Corrosion, Elsevier Science, 2 (2010) 1270–1298.
- [6] V. Garcia-Arriaga, J. Alvarez-Ramirez, M. Amaya, E. Sosa, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2268–2279.
- [7] D. Martínez, R. Gonzalez, K. Montemayor, A. Juarez-Hernandez, G. Fajardo, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, *Wear* **267** (2009) 255–258.
- [8] S. Ghareba, S. Omanovic, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2104–2113.
- [9] M.G. Fontana, Corrosion engineering, Tata McGraw-Hill Education, 2005.
- [10] R. Paillassa, M. Dieumegard, M. Estevoyer, Corrosion control in the gathering system at Lacq sour gas field, in: Proc. 2nd Int. Congr. Met. Corros. (Houston, TX NACE Int. 1963), 1963, 410–417.
- [11] C. De Waard, U. Lotz, D.E. Milliams, *Corrosion* **47** (1991) 976–985.
- [12] F. Vitse, S. Nešić, Y. Gunaltun, D.L. de Torreben, P. Duchet-Suchaux, *Corrosion* **59** (2003) 1075–1084.
- [13] F. Habashi, Principles of extractive metallurgy, CRC Press, 1969.
- [14] B.P. Bhardwaj, Steel and Iron Handbook, Niir project consultancy services, 2014.
- [15] C.P. Sharma, Engineering Materials: Properties and Applications of Metals and Alloys, PHI Learning Pvt. Ltd., 2003.
- [16] L.F. Jeffus, Welding: principles and applications, Cengage Learning, 2002.
- [17] E. Bardal, Corrosion and protection, Springer, 2004.
- [18] E.J. Houghton, R. V Westermarck, *Mater. Perform.* **22** (1) (1983) 16–22.
- [19] R. Baboian, Corrosion tests and standards: application and interpretation, ASTM international, 2005.

- [20] T.J. Crawford, C.B. Weinberger, J. Weisman, *Int. J. Multiph. Flow.* **11** (1985) 761–782.
- [21] G.W. Govier, K. Aziz, *The flow of complex mixtures in pipes*, Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers; 2nd ed., 2008.
- [22] J. Postlethwaite, S. Nešić, *Erosion-Corrosion in Single and Multiphase Flow*, Uhlig's corrosion handbook, John Wiley & Sons, 2011.
- [23] H.H. Uhlig, R.W. Revie, *Uhlig's corrosion handbook*, John Wiley & Sons, 2011.
- [24] J.E. Oddo, M.B. Tomson, *J. Pet. Technol.* **34** (1982) 1–583.
- [25] D.M. Dražić, *Asp. Electrochem.* **19** (1989) 79.
- [26] W.J. Lorenz, K.E. Heusler, *Anodic dissolution of iron group metals*, F. Mansfeld New York, NY Marcel Dekker, 1987.
- [27] C. De Waard, D.E. Milliams, *Corrosion* **31** (1975) 177–181.
- [28] W. Sun, Kinetics of iron carbonate and iron sulfide scale formation in CO₂/H₂S corrosion, doctoral thesis, the Department of Chemical and Biomolecular Engineering and the Russ College of Engineering and Technology, Ohio University, 2006.
- [29] P.C. Singer, W. Stumm, *J. Am. Water Works Assoc.* (1970) 198–202.
- [30] J.L. Mora-mendoza, S. Turgoose, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1223–1246.
- [31] G.I. Ogundele, W.E. White, *Corrosion* **42** (1986) 71–78.
- [32] K. Videm, A. Dugstad, *Mater. Perform.* **28** (1989) 63–67.
- [33] W. Sun, S. Nešić, CORROSION/2006, paper no. 06365, NACE, Houston, TX, US.
- [34] W. Sun, S. Nešić, *Corrosion* **64** (2008) 334–346.
- [35] D.N. Staicopolus, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 1121–1124.
- [36] K. Videm, A. Dugstad, CORROSION/1987, paper no. 42, NACE, Houston, TX, US.
- [37] S. Nešić, L. Lunde, *Corrosion* **50** (1994) 717–727.
- [38] J.L. Crolet, N. Thevenot, S. Nešić, *Corrosion* **54** (1998) 194–203.
- [39] Y. Sun, S. Nešić, CORROSION/2004, paper no. 04380, NACE, Houston, TX, US.
- [40] S. Nešić, G.T. Solvi, J. Enerhaug, *Corrosion* **51** (1995) 773–787.

- [41] D.W. Shoesmith, P. Taylor, M.G. Bailey, D.G. Owen, *J. Electrochem. Soc.* **127** (1980) 1007–1015.
- [42] J. Amri, E. Gulbrandsen, R.P. Nogueira, *Electrochem. Commun.* **10** (2008) 200–203.
- [43] Y. Garsany, D. Pletcher, B.M. Hedges, CORROSION/2002, paper no. 03324, NACE, Houston, TX, US.
- [44] P.C. Okafor, S. Nešić, *Chem. Eng. Comm.* **194** (2007) 141–157.
- [45] K.S. George, S. Nešić, *Corrosion* **63** (2007) 178–186.
- [46] G. A. Zhang, Y.F. Cheng, *Corros. Sci.* **51** (2009) 1589–1595.
- [47] Y. Gunaltun, S. Punpruk, M. Thammachart, P. Tanaprasertsong, CORROSION/2010, paper no. 10097, NACE, Houston, TX, US.
- [48] A. Babakr, A. Bairamov, *Hydrocarb. Process.* **82** (2003) 93–97.
- [49] Y.M. Gunaltun, D. Supriyatman, J. Achmad, *Oil Gas J.* **97** (1999).
- [50] Y.H. Sun, T. Hong, W.P. Jepson, *Mater. Perform.* **40** (2001) 48–52.
- [51] S. Olsen, A. Dugstad, CORROSION/1991, paper no. 472, NACE, Houston, TX, US.
- [52] B.F.M. Pots, E. Hendriksen, CORROSION/2000, paper no. 31, NACE, Houston, TX, US.
- [53] T.R. Andersen, A.M.K. Halvorsen, A. Valle, A. Dugstad, CORROSION/2007, paper no. 07312, NACE, Houston, TX, US.
- [54] C. Mendez, M. Singer, A. Camacho, S. Hernandez, S. Nešić, Y. Gunaltun, M. Joosten, Y. Sun, P. Gabbetta, CORROSION/2005, paper no. 05278, NACE, Houston, TX, US.
- [55] Y.M. Gunaltun, A. Belghazi, CORROSION/2001, paper no. 01033, NACE, Houston, TX, US.
- [56] M. Singer, A. Camacho, B. Brown, S. Nešić, *Corrosion* **67** (8) (2011) 1-16.
- [57] Z. Zhang, D. Hinkson, M. Singer, H. Wang, S. Nešić, *Corrosion* **63** (2007) 1051–1062.
- [58] T. Pojtanabuntoeng, M. Singer, S. Nešić, CORROSION/2011, paper no. 11330, NACE, Houston, TX, US.

- [59] M. Singer, A. Camacho, B. Brown, S. Nešić, CORROSION/2010, paper no. 10100, NACE, Houston, TX, US.
- [60] E.O. Obanijesu, *Energy Sources, Part A*, **31** (2009) 348–363.
- [61] P. Galicia, I. González, *Electrochim. Acta.* **50** (2005) 4451–4460.
- [62] Z. Zhang, A study of top of the line corrosion under dropwise condensation, doctoral thesis, the Department of Chemical and Biomolecular Engineering and the Russ College of Engineering and Technology, Ohio University, 2008.
- [63] Y. Gunaltun, R. Piccardino, D. Vinazza, CORROSION/2006, paper no. 6170, NACE, Houston, TX, US.
- [64] Y. Gunaltun, L. Payne, CORROSION/2003, paper no. 03344, NACE, Houston, TX, US.
- [65] N. Krstajić, V.D. Jović, An Attempt for Providing Simultaneous Cathodic Protection and Anti-Fouling of Ships in Sea Water, IOS Press, Amsterdam, PAYS-BAS 1992, vol. 39, no 419, 279-285.
- [66] J. Guezennec, *Biofouling* **3** (1991) 339–348.
- [67] P. Refait, M. Jeannin, R. Sabot, H. Antony, S. Pineau, *Corros. Sci.* **71** (2013) 32–36.
- [68] V. Mišković-Stanković, I. Jevremović, I. Jung, K. Rhee, *Carbon*, **75** (2014) 335–344.
- [69] M.M. Popović, B.N. Grgur, V.B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coatings.* **52** (2005) 359–365.
- [70] J.B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, V.B. Mišković-Stanković, *Appl. Surf. Sci.* **256** (2010) 3508–3517.
- [71] J.B. Bajat, J.P. Popić, V.B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coatings.* **69** (2010) 316–321.
- [72] M.D. Maksimović, V.B. Mišković-Stanković, N. V Krstajić, *Surf. Technol.* **27** (1986) 89–94.
- [73] B.N. Grgur, N. V Krstajić, M. V. Vojnović, Č. Lačnjevac, L. Gajić-Krstajić, *Prog. Org. Coatings.* **33** (1998) 1–6.

- [74] N. V Krstajić, B.N. Grgur, S.M. Jovanović, M. V Vojnović, *Electrochim. Acta.* **42** (1997) 1685–1691.
- [75] B. Wang, M. Du, J. Zhang, C.J. Gao, *Corros. Sci.* **53** (2011) 353–361.
- [76] R. Yıldız, A. Döner, T. Doğan, İ. Dehri, *Corros. Sci.* **82** (2014) 125–132.
- [77] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, *Mater. Chem. Phys.* **105** (2007) 331–340.
- [78] D.M. Dražić, L. Vračar, V.J. Dražić, *Electrochim. Acta.* **39** (1994) 1165–1170.
- [79] I.L. Rozenfel'd, *Corrosion inhibitors*, McGraw-Hill Companies, 1981.
- [80] T.A. Söylev, M.G. Richardson, *Constr. Build. Mater.* **22** (2008) 609–622.
- [81] D.J. Choi, S.J. You, J.G. Kim, *Mater. Sci. Eng. A.* **335** (2002) 228–235.
- [82] L.S. McNeill, M. Edwards, *J. AWWA.* **93** (2001) 88–100.
- [83] S. Papavinasam, R.W. Revie, M. Attard, A. Demoz, K. Michaelian, *Corrosion* **59** (2003) 897–912.
- [84] S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, *Appl. Surf. Sci.* **236** (2004) 175–185.
- [85] I. Sekine, Y. Hirakawa, *Corrosion* **42** (1986) 272–277.
- [86] H.H. Uhlig, E.W. Cook, *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 173–177.
- [87] S. Muralidharan, K.L.N. Phani, S. Pitchumani, S. Ravichandran, S.V.K. Iyer, *J. Electrochem. Soc.* **142** (1995) 1478–1483.
- [88] L. Valek, S. Martinez, *Mater. Lett.* **61** (2007) 148–151.
- [89] T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8863–8873.
- [90] M. Finšgar, I. Milošev, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2737–2749.
- [91] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, I. Milošev, *Electrochim. Acta.* **53** (2008) 8287–8297.
- [92] E. McCafferty, M.K. Bernett, J.S. Murday, *Corros. Sci.* **28** (1988) 559–576.
- [93] J. Sinko, *Prog. Org. Coatings.* **42** (2001) 267–282.
- [94] F. Sebenji, L. Hakl, *Korozijska metala: u teoriji i praksi*, Tehnička knjiga, 1980.
- [95] D.A. Carter, C.A. Bishof, F.G. Vogt, US Patent 3837803 A, 1974.
- [96] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, *Corros. Sci.* **45** (2003) 1545–1569.
- [97] Y. Yan, W. Li, L. Cai, B. Hou, *Electrochim. Acta.* **53** (2008) 5953–5960.
- [98] P.R. Roberge, *Handbook of corrosion engineering*, McGraw-Hill New York, 2000.

- [99] M. Iannuzzi, J. Kovac, G.S. Frankel, *Electrochim. Acta.* **52** (2007) 4032–4042.
- [100] Y.A. Albrimi, A.A. Addi, J. Douch, R.M. Souto, M. Hamdani, *Corros. Sci.* **90** (2015) 522–528.
- [101] C. Fiaud, Working Party Report on Corrosion Inhibitors, The Institute of Materials, Lodon, UK, 1994.
- [102] H. Leidheiser, I. Suzuki, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 242–249.
- [103] J.N. Breston, *Ind. Eng. Chem.* **44** (1952) 1755–1761.
- [104] M.A. Hegazy, M. Abdallah, M.K. Awad, M. Rezk, *Corros. Sci.* **81** (2014) 54–64.
- [105] M.. Osman, R. El-Ghazawy, A. Al-Sabagh, *Mater. Chem. Phys.* **80** (2003) 55–62.
- [106] U.J. Ekpe, P.C. Okafor, E.E. Ebenso, O.E. Offiong, B.I. Ita, *Bull. Electrochem.* **17** (2001) 131–135.
- [107] A. Zarrouk, B. Hammouti, T. Lakhliifi, M. Traisnel, H. Vezin, F. Bentiss, *Corros. Sci.* **90** (2015) 572–584.
- [108] I.B. Obot, D.D. Macdonald, Z.M. Gasem, *Corros. Sci.*
doi:10.1016/j.corsci.2015.01.037
- [109] A. Ghazoui, A. Zarrouk, N. Bencacht, R. Salghi, M. Assouag, M. El Hezzat, *J. Chem. Pharm. Res.* **6** (2014) 704–712.
- [110] E. McCafferty, Corrosion Inhibitors, Introduction to Corrosion Science, Springer, 2010, 357–402.
- [111] P. Roy, A. Pal, D. Sukul, *RSC Adv.* **4** (2014) 10607–10613.
- [112] L.K. Wu, X.F. Zhang, J.M. Hu, *Corros. Sci.* **85** (2014) 482–487.
- [113] B. Zhang, C. He, X. Chen, Z. Tian, F. Li, *Corros. Sci.* **90** (2015) 585–596.
- [114] F. Deflorian, S. Rossi, M. Fedel, L.G. Ecco, R. Paganica, M. Bastarolo, *Prog. Org. Coatings.* **77** (2014) 2133–2139.
- [115] J. Bockris, D.A.J. Swinkels, *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 736–743.
- [116] L.M. Vračar, D.M. Dražić, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1669–1680.
- [117] P. Kern, D. Landolt, *Electrochim. Acta.* **47** (2001) 589–598.
- [118] A.O. Yüce, G. Kardacs, *Corros. Sci.* **58** (2012) 86–94.
- [119] R.J. Meakins, *J. Appl. Chem.* **13** (1963) 339–345.
- [120] R.J. Chin, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 545–548.

- [121] W. Durnie, R. De Marco, A. Jefferson, B. Kinsella, *J Electrochem. Soc.* **146** (5) (1999) 1751-1756.
- [122] I. Ahamad, R. Prasad, M. Quraishi, *Corros. Sci.* **52** (2010) 933–942.
- [123] A. E. Stoyanova, E.I. Sokolova, S.N. Raicheva, *Corros. Sci.* **39** (1997) 1595–1604.
- [124] M.S.A. Aal, S. Radwan, A. El-Saied, *Corros. J.* **18** (1983) 102–106.
- [125] A. Popova, *Corros. Sci.* **49** (2007) 2144–2158.
- [126] S.A. Umoren, I.B. Obot, N.O. Obi-Egbedi, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 274–279.
- [127] M. Mihit, S. El Issami, M. Boukalah, L. Bazzi, B. Hammouti, E.A. Addi, *Appl. Surf. Sci.* **252** (2006) 2389–2395.
- [128] I.A. Ammar, F.M. El Khorafi, *Mater. Corros.* **24** (1973) 702–707.
- [129] I.N. Putilova, *Metallic Corrosion Inhibitors*, Pergamon Press, 1960.
- [130] E.S. Ivanov, *Inhibitors for metal corrosion in acid media*, Metall. Moscow. (1986).
- [131] F. Bentiss, M. Lebrini, M. Lagrenée, *Corros. Sci.* **47** (2005) 2915–2931.
- [132] A. Popova, E. Sokolova, S. Raicheva, M. Christov, *Corros. Sci.* **45** (2003) 33–58.
- [133] P.C. Okafor, E.E. Oguzie, G.E. Iniama, M.E. Ikpi, U.J. Ekpe, *Glob. J. Pure Appl. Sci.* **14** (2008) 89–95.
- [134] N. Hackerman, E.S. Snavely, J.S. Payne, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 677–681.
- [135] T. Murakawa, S. Nagaura, N. Hackerman, *Corros. Sci.* **7** (1967) 79–89.
- [136] P.C. Okafor, Y. Zheng, *Corros. Sci.* **51** (2009) 850–859.
- [137] E.E. Oguzie, Y. Li, F.H. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **310** (2007) 90–98.
- [138] M.A. Chidiebere, E.E. Oguzie, L. Liu, Y. Li, F. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **53** (2014) 7670–7679.
- [139] G.T. Hefter, N. A. North, S.H. Tan, *Corrosion* **53** (1997) 657–667.
- [140] S. Ramesh, S. Rajeswari, *Electrochim. Acta.* **49** (2004) 811–820.
- [141] M.A. Arenas, A. Conde, J.J. de Damborenea, *Corros. Sci.* **44** (2002) 511–520.
- [142] R. S. Perkins and T. N. Andersen, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Vol. 5, J. O'M. Bockris and B. E. Conway, (eds.), Plenum Press, New York, 1969.
- [143] A. Kosari, M.H. Moayed, A. Davoodi, R. Parvizi, M. Momeni, H. Eshghi, *Corros. Sci.* **78** (2014) 138–150.
- [144] X. He, Y. Jiang, C. Li, W. Wang, B. Hou, L. Wu, *Corros. Sci.* **83** (2014) 124-136.

- [145] A.I. Altsybeeva, A.P. Dorokhov, S.Z. Levin, *Zash. Met.* **7** (1971) 481–484.
- [146] J.A. Dean, Lange's handbook of chemistry, New York Mc Graw Hill, New York, 1999.
- [147] N. Hackerman, *Corrosion* **18** (1962) 332–337.
- [148] N. Hackerman, A.C. Makrides, *Ind. Eng. Chem.* **46** (1954) 523–527.
- [149] R.C. Ayers, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.* **110** (1963) 507–513.
- [150] A. Akiyama, K. Nobe, *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970) 999–1003.
- [151] N. Eldakar, K.E.N. Nobe, *Corrosion* **33** (1977) 128–130.
- [152] A. Weisstuch, D.A. Carter, C.C. Nathan, *Mater. Prot. Perform.* **10** (1971) 11–15.
- [153] D.C. Zecher, *Mater. Perform.* **15** (1976) 33.
- [154] R.L. Leroy, *Corrosion* **34** (1978) 98–110.
- [155] M. Naghizadeh, D. Nakhaie, M. Zakeri, M. H. Moayedz, *J. Electrochemical Soc.*, **162** (1) (2015) C71–C77.
- [156] Y.I. Kuznetsov, L.P. Kazansky, *Russ. Chem. Rev.* **77** (2008) 219.
- [157] P.B. Raja, M.G. Sethuraman, *Mater. Lett.* **62** (2008) 113–116.
- [158] I.N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik, C. V King, *J. Electrochem. Soc.* **108** (1961) 234C–234C.
- [159] H. Ashassi-Sorkhabi, M.R. Majidi, K. Seyyedi, *Appl. Surf. Sci.* **225** (2004) 176–185.
- [160] R. Yildiz, T. Dougan, I. Dehri, *Corros. Sci.* **85** (2014) 215–221.
- [161] K. Barouni, A. Kassale, L. Bazzi, R. Salghi, B. Hammouti, A. Albourine, *Res. Chem. Intermed.* **40** (2014) 991–1002.
- [162] E. Mueller, C.S. Sikes, B.J. Little, *Corrosion* **49** (1993) 829–835.
- [163] A. S. Fouda, S. EL-Sayyad, M. Abdallah, *Anti-Corrosion Methods Mater.* **58** (2011) 63–69.
- [164] E.S. Ferreira, C. Giacomelli, F.C. Giacomelli, A. Spinelli, *Mater. Chem. Phys.* **83** (2004) 129–134.
- [165] A.A. Rahim, E. Rocca, J. Steinmetz, M.J. Kassim, R. Adnan, M. Sani Ibrahim, *Corros. Sci.* **49** (2007) 402–417.
- [166] F. Zucchi, I.H. Omar, *Surf. Technol.* **24** (1985) 391–399.

- [167] I.B. Obot, A. Madhankumar, *J. Ind. Eng. Chem.* (2014), doi:10.1016/j.jiec.2014.10.019
- [168] F. Suedile, F. Robert, C. Roos, M. Lebrini, *Electrochim. Acta.* **133** (2014) 631–638.
- [169] M. Knag, K. Bilkova, E. Gulbrandsen, P. Carlsen, J. Sjöblom, *Corros. Sci.* **48** (2006) 2592–2613.
- [170] W. Xing, Y. Shan, D. Guo, T. Lu, S. Xi, *Corrosion* **51** (1995) 45–49.
- [171] A. Jaiswal, R.A. Singh, R.S. Dubey, *Corrosion* **57** (2001) 307–312.
- [172] X. Liu, S. Chen, H. Ma, G. Liu, L. Shen, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2006) 814–820.
- [173] W. Villamizar, M. Casales, J.G. Gonzalez-Rodriguez, L. Martinez, *J. Solid State Electrochem.* **11** (2006) 619–629.
- [174] S. Ramachandran, V. Jovančićević, *Corrosion* **55** (1999) 259–267.
- [175] E. Stupnišek-Lisac, A.L. Bozic, I. Cafuk, *Corrosion* **54** (1998) 713–720.
- [176] A. Edwards, C. Osborne, S. Webster, D. Klenerman, M. Joseph, P. Ostovar, *Corros. Sci.* **36** (1994) 315–325.
- [177] D. Wang, S. Li, Y. Ying, M. Wang, H. Xiao, Z. Chen, *Corros. Sci.* **41** (1999) 1911–1919.
- [178] S. Ramachandran, B. Tsai, M. Blanco, H. Chen, Y. Tang, W.A. Goddard, *Langmuir* **12** (1996) 6419–6428.
- [179] R.B. Bird, W.E. Stewart, E.N. Lightfoot, *Transport phenomena*, John Wiley & Sons, 2007.
- [180] M.A. Kelland, *Energy & Fuels.* **20** (2006) 825–847.
- [181] W.W. Frenier, M. Ziauddin, *Formation, removal, and inhibition of inorganic scale in the oilfield environment*, Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2008.
- [182] J.W. Palmer, W. Hedges, J.L. Dawson, *The use of corrosion inhibitors in oil and gas production*, Maney, London, 2004.
- [183] H.A. Craddock, S. Caird, M. Guzzman, H. Wilkinson, others, *A New Class of “Green” Corrosion Inhibitors Development and Application*, in: SPE Int. Oilf. Corros. Symp., 2006.
- [184] M.A. Kelland, *Production chemicals for the oil and gas industry*, CRC press, 2014.
- [185] L. Tiwari, G. R. Meyer, D. Horsup, US Patent 20090149356 A1, 2007.

- [186] K. Tsui, J.E. Wong, CORROSION/2010, paper no. 10326, NACE, Houston, TX, US.
- [187] J.E. Wong, N. Park, CORROSION/2008, paper no. 08345, NACE, Houston, TX, US.
- [188] J. Liu, J.D. Moore, K.P. Skokov, M. Krautz, K. Löwe, A. Barcza, *Scr. Mater.* **67** (2012) 584–589.
- [189] H.J. Chen, G. Kouba, S. Lee, CORROSION/2003, paper no. 03626, NACE, Houston, TX, US.
- [190] E.N. Freeman, G.C. Williamson, *Pipeline Gas J.* (2007) 44–47.
- [191] D. Erickson, E. Buck, J. Kolts, *Mater. Perform.* **32** (1993) 49–56.
- [192] R.L. Martin, CORROSION/2009, paper no. 09288, NACE, Houston, TX, US.
- [193] B.A. Mikšić, M. Shen, A. Furman, R. Kharshan, T. Whited, *Mater. Perform.* **52** (2013) 56–60.
- [194] R.L. Martin, CORROSION/1997, paper no. 337, NACE, Houston, TX, US.
- [195] I. Jevremović, A. Debeljković, M. Singer, M. Achour, S. Nešić, V. Mišković-Stanković, *J. Serb. Chem. Soc.* **77** (2012) 1047–1061.
- [196] G. Schmitt, M. Scheepers, G. Siegmund, CORROSION/2001, paper no. 0132, NACE, Houston, TX, US.
- [197] K. Van Gelder, L. Van Bodegom, A. Visser, *Mater. Perform.* **27** (1988) 17–21.
- [198] C.M. Menendez, J.M. Bojes, J. Lerbscher, *Corrosion* **67** (2011) 35001–35003.
- [199] D. Glasgow, A. Kirkpatrick, N. Obeyesekere, M. Reid, J.J. Wylde, When To Batch and When Not To Batch: An Overview of Integrity Management and Batch Corrosion Inhibitor Testing Methods and Application Strategies, in: SPE Int. Symp. Oilf. Chem., 2013.
- [200] R. De Marco, W. Durnie, A. Jefferson, B. Kinsella, A. Crawford, *Corrosion* **58** (2002) 354–363.
- [201] L. Shouse, M. Logan, G. Brock, H.G. McCormic, CORROSION/2012, paper no. 1611, NACE, Houston, TX, US.
- [202] M.A. Kennard, J.G. McNulty, *Pipes Pipelines Int.* **37** (1992) 14–20.

- [203] J. Quarini, S. Shire, *Proc. Inst. Mech. Eng. Part E, J. Process Mech. Eng.* **221** (2007) 1–10.
- [204] O. Uzu, R. Napier, K. Ngwuobia, others, Niger. Annu. Int. Conf. Exhib., 2000.
- [205] R. Nyborg, A. Dugstad, L. Lunde, *Mater. Perform.* **32** (1993) 57–61.
- [206] O. Pitois, Foam ripening, Wiley Online Library, 2012.
- [207] P. Stevenson, Foam Engineering - Fundamentals and Applications, 2012.
- [208] Foam Engineering : Fundamentals and Applications (2nd Edition), John Wiley & Sons, Somerset, NJ, USA, 2011.
- [209] A.M. Kraynik, *Mrs Bull.* **28** (2003) 275–278.
- [210] G.D. Miles, L. Shedlovsky, J. Ross, *J. Phys. Chem.* **49** (1945) 93–107.
- [211] R.A. Leonard, R. Lemlich, *AIChE J.* **11** (1965) 18–25.
- [212] R. Phelan, D. Weaire, K. Brakke, *Exp. Math.* **4** (1995) 181–192.
- [213] I.M. Lifshitz, V. V Slyozov, *J. Phys. Chem. Solids.* **19** (1961) 35–50.
- [214] H.M. Princen, J.T.G. Overbeek, S.G. Mason, *J. Colloid Interface Sci.* **24** (1967) 125–130.
- [215] J. Lambert, R. Mokso, I. Cantat, P. Cloetens, J.A. Glazier, F. Graner, *Phys. Rev. Lett.* **104** (2010) 248304.
- [216] J. Lambert, I. Cantat, R. Delannay, R. Mokso, P. Cloetens, J.A. Glazier, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 58304.
- [217] C. Monnereau, M. Vignes-Adler, Dynamics of 3D real foam coarsening, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 5228.
- [218] M.A. Borden, M.L. Longo, *Langmuir* **18** (2002) 9225–9233.
- [219] T.B.J. Blijdenstein, P.W.N. De Groot, S.D. Stoyanov, *Soft Matter.* **6** (2010) 1799–1808.
- [220] M. Abkarian, A.B. Subramaniam, S.-H. Kim, R.J. Larsen, S.M. Yang, H.A. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007) 188301.
- [221] A.C. Martinez, E. Rio, G. Delon, A. Saint-Jalmes, D. Langevin, B.P. Binks, *Soft Matter.* **4** (2008) 1531–1535.
- [222] V.S.J. Craig, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **9** (2004) 178–184.
- [223] L.E. Scriven, *Chem. Eng. Sci.* **12** (1960) 98–108.

- [224] D. Weaire, S. Hutzler, *The physics of foams*, Clarendon Press, 1999.
- [225] E. Lorenceau, N. Louvet, F. Rouyer, O. Pitois, *Eur. Phys. J. E: Soft Matter Biol. Phys.* **28** (2009) 293–304.
- [226] M.J. Lockett, R.D. Kirkpatrick, *Trans. Inst. Chem. Eng.* **53** (1975) 267–273.
- [227] G.M. Evans, G.J. Jameson, C.D. Rielly, *Exp. Therm. Fluid Sci.* **12** (1996) 142–149.
- [228] M.S.K.A. Sarkar, G.M. Evans, S.W. Donne, *Miner. Eng.* **23** (2010) 1058–1065.
- [229] N.N. Thondavadi, R. Lemlich, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **24** (1985) 748–753.
- [230] M. Mooney, *J. Rheol.* **2** (1931) 210–222.
- [231] W.W. Frenier, *Oil and Gas Facilities*—June 2014, (n.d.).
- [232] R.K. Prud'homme, *Foams: Theory: Measurements: Applications*, CRC Press, 1995.
- [233] L.L. Schramm, *Foams: fundamentals and applications in the petroleum industry*, American Chemical Society Washington, DC, 1994.
- [234] M. Achour, D. Blumer, T. Baugh, C. Lane, P. Humble, J. Waters, *CORROSION/2011*, paper no 11332, NACE, Houston, TX, US.
- [235] M.H. Achour, D.J. Blumer, T.D. Baugh, *Controlling Top of the Line Corrosion in Hydrocarbon Pipelines*, US Patent No. 8507034 B2.
- [236] L. S Živković, J. B. Bajat, J. P. Popić, B. V. Jegdić, S. Stevanović, V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.* **79** (2014) 43–52.
- [237] M. Heydari, M. Javidi, *Corros. Sci.* **61** (2012) 148–155.
- [238] M. Sluyters-Rehbach, *Pure Appl. Chem.* **66** (1994) 1831–1891.
- [239] V.D. Jović, B.M. Jović, *J. Electroanal. Chem.* **541** (2003) 1–11.
- [240] M.E. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, John Wiley & Sons, 2011.
- [241] S. Nešić, *Corros. Sci.* **49** (2007) 4308–4338.
- [242] S. Nešić, B.F.M. Pots, J. Postlethwaite, N. Thevenot, *J. Corros. Sci. Eng.* **1** (1995).
- [243] K. Bílková, E. Gulbrandsen, *Electrochim. Acta.* **53** (2008) 5423–5433.
- [244] S. Nešić, J. Postlethwaite, S. Olsen, *Corrosion* **52** (1996) 280–294.
- [245] A.A. Aksüt, W.J. Lorenz, F. Mansfeld, *Corros. Sci.* **22** (1982) 611–619.

- [246] M. El Azhar, M. Traisnel, B. Mernari, L. Gengembre, F. Bentiss, M. Lagrenee, *Appl. Surf. Sci.* **185** (2002) 197–205.
- [247] E. McCafferty, *Corros. Sci.* **47** (2005) 3202–3215.
- [248] I. Jevremović, M. Singer, M. Achour, D. Blumer, T. Baugh, V. Mišković-Stanković, Srđan Nešić, *Corrosion* **69** (2) (2013) 186–192.
- [249] M.P. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, *Corros. Sci.* **53** (2011) 4033–4043.
- [250] D.M. Ortega-Toledo, J.G. Gonzalez-Rodriguez, M. Casales, L. Martinez, a. Martinez-Villafañe, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3780–3787.
- [251] E. Gulbrandsen, J. Kvarekvål, H. Miland, *Corrosion* **61** (2005) 1086–1097.
- [252] D.E.J. Talbot, J.D.R. Talbot, *Corrosion science and technology*, CRC Press, 1997.
- [253] H. Kaesche, *Corrosion of metals: physicochemical principles and current problems*, Springer, 2003.
- [254] C. Cao, *Corros. Sci.* **38** (1996) 2073–2082.
- [255] D. Zhan, J. Velmurugan, M. V Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **131** (2009) 14756–60.
- [256] G.S. Attard, P.N. Bartlett, N.R.B. Coleman, J.M. Elliott, J.R. Owen, J.H. Wang, *Science* **278** (1997) 838–840.
- [257] M.W. Breiter, *J. Phys. Chem.* **68** (1964) 2249–2253.
- [258] Y.B. Vassiliev, V.S. Bagotzky, N. V Osetrova, A.A. Mikhailova, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **189** (1985) 311–324.
- [259] L. Niu, Y.F. Cheng, *Appl. Surf. Sci.* **253** (2007) 8626–8631.
- [260] Y. Cheng, *Int. J. Hydrogen Energy.* **32** (2007) 1269–1276.
- [261] I. Jevremović, M. Singer, S. Nešić, V. Mišković-Stanković, *Corros. Sci.* **77** (2013) 265–272.
- [262] R.M. Hill, *Silicone surfactants*, CRC Press, 1999.
- [263] P. Kern, D. Landolt, *Corros. Sci.* **44** (2002) 1809–1824.
- [264] P. Dynarowicz-Lkatka, A. Dhanabalan, O.N. Oliveira Jr, *Adv. Colloid Interface Sci.* **91** (2001) 221–293.
- [265] R.E. Kurtz, A. Lange, G.G. Fuller, *Langmuir* **22** (2006) 5321–5327.
- [266] H.M. Schessler, D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996) 9645–9651.

- [267] D.S. Karpovich, G.J. Blanchard, *Langmuir* **10** (1994) 3315–3322.
- [268] E.A. Flores, O. Olivares, N. V Likhanova, M.A. Domínguez-Aguilar, N. Nava, D. Guzman-Lucero, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3899–3913.
- [269] B.G. Ateya, B.E. El Anadouli, F.M. El Nizamy, *Corros. Sci.* **24** (1984) 509–515.
- [270] L. Li, Q. Qu, W. Bai, F. Yang, Y. Chen, S. Zhang, *Corros. Sci.* **59** (2012) 249–257.
- [271] J. Zhang, X.L. Gong, H.H. Yu, M. Du, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3324–3330.
- [272] J. Zhang, J. Liu, W. Yu, Y. Yan, L. You, L. Liu, *Corros. Sci.* **52** (2010) 2059–2065.
- [273] K. Cattanach, S. Ramachandran, V. Jovancicevic, A. Sherik, CORROSION/2011, paper no. 11085, NACE, Houston, TX, US.
- [274] C. Lu, A.W. Czanderna, Applications of piezoelectric quartz crystal microbalances, Elsevier, 2012.
- [275] J.W. Coburn, Chapter 7 - Quartz Crystal Microbalances for Plasma-Assisted Etching Studies and Applications, in: Appl. Piezoelectric Quartz Cryst. Microbalances, Elsevier, 1984, 221–249.
- [276] M.R. Deakin, D. a Buttry, M.R. Deakln, *Anal. Chem.* **61** (1989) 1147A–1154A.
- [277] I. Jevremović, M. Singer, M. Achour, V. Mišković-Stanković, S. Nešić, CORROSION/2013, paper no. 2321, NACE, Houston, TX, US.
- [278] I. Jevremović, M. Singer, M. Achour, V. Mišković-Stanković, S. Nešić, *Corrosion* **71** (2015) 389–397

Biografija autora

Ivana Jevremović je rođena 01.07.1985. godine, u Smederevu. Na Tehnološko-metalurški fakultet upisala se školske 2004/2005. Godine. Diplomirala je septembra 2010. godine na Katedri za fizičku hemiju i elektrohemiju sa radom na temu „*Elektrohemijsko dobijanje Ag/PVP i Ag/alginat nanokompozita*“, sa ocenom 10. Srednja ocena tokom studija je 9,78. Ivana Jevremović je dobila dve diplome Pante Tutundzića za postignute izvanredne rezultate u toku studiranja (za školsku 2004/2005. i 2005/2006. godinu). Dobitnik je i Specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za izuzetan uspeh tokom studija (2011. godine).

Školske 2010/11. se upisala na doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, studijski program Hemijsko inženjerstvo (Elektrohemija i elektrohemijsko inženjerstvo), pod rukovodstvom mentora prof. dr Vesne Mišković-Stanković, redovnog profesora TMF. Ivana Jevremović je od 1. oktobra 2010. zaposlena u Inovacionom centru TMF.

U toku 2011, 2012 i 2013. godine boravila je u periodima od po tri meseca na Institute for Corrosion and Multiphase Technology, Ohio University u cilju izrade eksperimentalnog dela doktorske teze. Dobitnik je treće nagrade u kategoriji Harvey Herro za primenjenu korozionu tehnologiju u okviru NACE studentske poster sekcije (Harvey Herro Category for the field of the applied corrosion technology, NACE Student Poster Session) za poster pod nazivom "Top-of-the-Line Corrosion (TLC) Mitigation of Mild Steel in CO₂ Environment Using Corrosion Inhibitor Injected within a Foam Carrier" na konferenciji CORROSION/2012, Salt Lake City, Utah, SAD, 2012. godine. Dobitnik je nagrade za najbolju prezentaciju pod nazivom "Use of Quartz Crystal Microbalance (QCM) Measurements to Investigate Novel Top-of-the-Line Corrosion (TLC) Mitigation Method" na međunarodnoj konferenciji 12th Young Researchers' Conference Materials Science and Engineering, Beograd, 2013. godine. Dobitnik je nagrade "Young Scientists Award" za najbolju prezentaciju pod nazivom "Talloil diethylenetriamine imidazoline as corrosion inhibitor for mild steel for both continual immersion and top of the line conditions" na međunarodnoj konferenciji Fifth Regional Symposium on Electrochemistry – South East Europe (RSE- SEE5), Pravets, Bugarska, 2015.

Iz oblasti istraživanja iz koje je predložena tema doktorske disertacije su do sada objavljena tri rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23) i jedan rad u časopisu nacionalnog značaja (M51), dva rada saopštena na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33), četrnaest radova saopštenih na skupovima međunarodnog značaja štampanih u izvodu (M34) i dva rada saopštena na skupu nacionalnog značaja štampana u izvodu (M64).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Ивана Јевремовић
број индекса ДС - 4001/2010

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

ПРИМЕНА ОРГАНСКИХ ИНХИБИТОРА ЗА СПРЕЧАВАЊЕ ПОЈАВЕ КОРОЗИЈЕ НИСКОУГЉЕНИЧНОГ ЧЕЛИКА У ПРИСУСТВУ CO₂

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршила ауторска права и користила интелектуалну својину других лица.

У Београду, 25. мај, 2015. године

Потпис докторанда

Ивана Јевремовић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора
Број индекса
Студијски програм
Наслов рада

Ивана Јевремовић
ДС - 4001/2010
Технолошко инжењерство

**ПРИМЕНА ОРГАНСКИХ ИНХИБИТОРА ЗА СПРЕЧАВАЊЕ ПОЈАВЕ
КОРОЗИЈЕ НИСКОУГЉЕНИЧНОГ ЧЕЛИКА У ПРИСУСТВУ CO₂**

Ментор др Весна Мишковић-Станковић, редовни професор ТМФ

Потписана Ивана Јевремовић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предала за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 25. мај, 2015. године

Ивана Јевремовић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

ПРИМЕНА ОРГАНСКИХ ИНХИБИТОРА ЗА СПРЕЧАВАЊЕ ПОЈАВЕ КОРОЗИЈЕ НИСКОУГЉЕНИЧНОГ ЧЕЛИКА У ПРИСУСТВУ CO₂

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучила.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

Потпис докторанда

У Београду, 25. мај, 2015. године

Ована Јевремовић