

اثر توأم پيريدین و یدیدپتاسیم به عنوان بازدارنده خوردگی فولاد در اسید کلرئیدریک یک مولار

فاطمه بقایی راوری¹ ، اطهره دادگری نژاد

چکیده

در این تحقیق میزان بازدارندگی پیریدین به تنهایی و مخلوطی از پیریدین و یدیدپتاسیم روی فولاد در اسید کلرئیدریک یک مولار با استفاده از روشهای الکتروشیمیایی (پتانسیو دینامیک ، AC امپدانس و روش غوطه وری) بدست آورده شد. نتایج نشان دادند که اضافه شدن پیریدین به اسید کلرئیدریک یک مولار باعث کاهش جریان خوردگی فولاد شده است و افزایش غلظت پیریدین باعث افزایش در صد بازدارندگی آن شده است. با اضافه کردن یدید پتاسیم به پیریدین باعث افزایش بیشتر بازدارندگی نسبت به پیریدین تنها، شده است. نتایج منحنیهای نایکوئیست (AC امپدانس) نشان می دهد که اضافه شدن پیریدین باعث افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش ظرفیت لایه دوگانه (C_{dl}) شده است و همچنین اضافه کردن 0.01 در صد یدیدپتاسیم باعث افزایش در صد بازدارندگی پیریدین شده است. این مخلوط ممانعت کننده مناسبی برای فولاد در اسید کلرئیدریک یک مولار می باشد. همچنین جذب پیریدین و مخلوط یدیدپتاسیم و پیریدین بر روی سطح از جذب ایزوترم لانگمیر پیروی می کنند.

کلمات کلیدی: اسید کلرئیدریک، ممانعت کننده، پیریدین، یدیدپتاسیم، روشهای الکتروشیمیایی

مقدمه

اسیدهای معدنی و مشتقات آنها کاربردهای زیادی در صنایع شیمیایی نفتی و هسته‌ای دارند و در عمل مسائل حاد خوردگی ناشی از آنها می‌باشد که از نظر هزینه و تخریب مواد ناشی از خوردگی آنها در موقعیت مهمی قرار می‌گیرند. اسید شویی یکی از متداولترین راههای بر طرف کردن اکسید فلزات و رسوبات از داخل تجهیزات صنعتی است. اسید کلریدریک یک اسید معدنی قوی و کاربرد زیادی در اسید شویی دارد و ظرفیت بالایی برای حل نمودن لایه‌های اکسیدی دارد. و در صورت عدم استفاده از بازدارنده‌های مناسب، باعث می‌شود که فلز اصلی هم در معرض حملات اسیدی قرار گیرد [3-1] بنابراین با استفاده از بازدارنده‌ها که می‌تواند با کاهش تصاعد هیدروژن و گازها (کم کردن سرعت واکنش کاتدی) باعث کم شدن واکنش آندی و نهایتاً کاهش سرعت خوردگی شوند. معمولاً اکثر بازدارنده‌ها مواد آلی هستند که با جذب بر روی سطح فلز مانع تماس مستقیم فلز با محیط خورنده می‌شوند عمدتاً مواد آلی که دارای نیتروژن، گوگرد و فسفر و اکسیژن و یا مواد آلی که حلقه بنزنی یا پیوند دو گانه یا چند گانه داشته باشند، می‌توانند به عنوان بازدارنده‌های مناسب در محیط‌های اسیدی مورد استفاده قرار گیرند [5 و 4]. در تحقیقات گذشته، پیریدین و مشتقات آن بعنوان بازدارنده برای فولاد و آلومینیم در اسید کلریدریک بررسی کرده اند [10-6]. غالباً مخلوطی از بازدارنده‌های توأم می‌تواند درصد بازدارندگی را افزایش داد. و نتایج مطلوبتری گرفت و با ترکیبی از بازدارنده‌های آلی و معدنی می‌توان درصد بازدارندگی را افزایش داد.

در این تحقیق میزان بازدارندگی پیریدین و اضافه کردن یدید پتاسیم به آن، در غلظتهای مختلف، روی فولاد در اسید کلریدریک یک مولار با روشهای الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار گرفته است.

مواد و روش تحقیق

در این تحقیق از فولاد کربنی با ترکیب عناصر $S=0.32$ و $Mn=0.76$ و $C=0.12$ و $Fe=98.8$ استفاده شد برای آزمایشات غوطه وری فولاد با ابعاد $1 \times 1 \times 5$ سانتی متر استفاده شد. برای آزمایشات الکتروشیمیایی سطحی معادل 1 cm^2 از آن را به یک سیستم تک شاخه مسی وصل (برای اتصال الکتریکی) و در اپوکسی رزین مانت گردید و توسط کاغذهای 300-600-1200 سمباده و با آب مقطر و اتانول شستشو داده شد و در هوای اتاق خشک گردید و آماده شد. برای رسم منحنی‌های پتانسیو دینامیک از پتانسیو استات 5000- Amel استفاده شد و منحنی‌ها از پتانسیل 800- تا 100 میلی ولت با سرعت جاروب 2 mV/Sce اندازه گیری شد. در این آزمایشات از الکترودهای کمکی و الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان مرجع و فولاد به عنوان الکتروود کاری استفاده شد تمام آزمایشات بعد از بیست دقیقه غوطه وری در محلول برای رسیدن به پتانسیل مدار باز نمونه در دمای محیط انجام شد با اضافه کردن اسید کلریدریک 37% (Merk) به آب مقطر تا غلظت 1M اسید کلریدریک آماده شد و در غلظتهای مختلف پیریدین و یدید پتاسیم آزمایشات در دمای محیط انجام شد.

نتایج

در جدول (1) راندمان باز دارندگی (η %) حاصل از آزمایشات کاهش وزن در غلظتهای مختلف پیریدین و در اسید کلرئیدریک یک مولار در دمای محیط بعد از یک ساعت غوطه وری نشان داده شده است. راندمان بازدارندگی با اضافه شدن غلظت پیریدین افزایش پیدا کرده است. راندمان بازدارندگی حاصل از آزمایشات کاهش وزن برای خوردگی فولاد در اسید کلرئیدریک یک مولار با غلظتهای مختلف پیریدین و اضافه شدن 0.01 درصد یدیدپتاسیم از فرمول (1) محاسبه و در جدول (2) نشان داده شده است.

$$\eta (\%) = \frac{W_0 - W_i}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

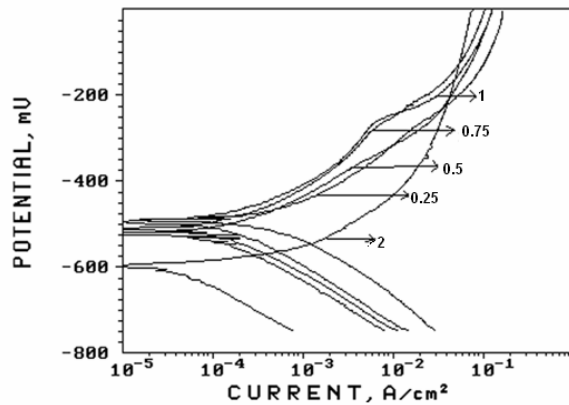
W_0 و W_i به ترتیب کاهش وزن فولاد در اسید کلرئیدریک با و بدون ممانعت کننده می باشد. اضافه شان یدید پتاسیم باعث افزایش راندمان بازدارندگی پیریدین شده است. پیریدین با جذب بر روی سطح با انجام واکنش بین جفت الکترون آزاد نیتروژن با فلز مانند سدی مانع تماس مستقیم اسید و سطح فلز می شود.

جدول (1) راندمان بازدارندگی حاصل از تستهای غوطه وری
جدول (2) راندمان بازدارندگی برای فولاد در 1M HCl
با غلظتهای مختلف پیریدین و 0.01 درصد یدید پتاسیم

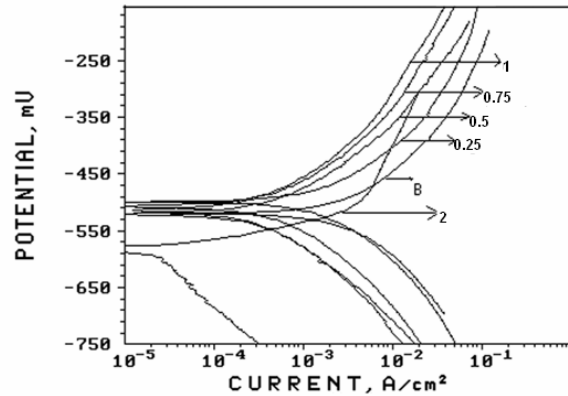
Pyridin Conc.(W%)	η (%)
0.25	72.2
0.5	83.4
0.75	84.5
1.0	86.7
2.0	94.5

Pyridin Conc.(W%)	η (%)
0.25	51.7
0.5	67.7
0.75	75.3
1	77.2
2	85.8

در شکل (1) منحنی های پتانسیو دینامیک فولاد در اسید کلرئیدریک یک مولار با غلظتهای مختلف پیریدین نشان داده شده است. همانطور که از شکل مشاهده می شود اضافه کردن پیریدین به اسید کلرئیدریک یک مولار باعث شیفت منحنیها به سمت چپ شده است که نشاندهنده کاهش دانسیته جریان خوردگی فولاد اسید کلرئیدریک یک مولار با افزایش غلظت پیریدین شده است



شکل (2) منحنی‌های پتانسیو دینامیک فولاد در 1M HCl با غلظت‌های مختلف پیریدین و 0.01 درصد پیریدین



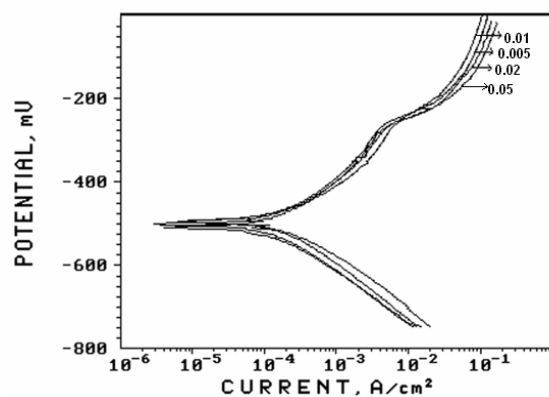
شکل (1) منحنی‌های پتانسیو دینامیک فولاد در 1M HCl با غلظت‌های مختلف پیریدین

در شکل (2) منحنی‌های پتانسیو دینامیک فولاد در اسید کلریدریک یک مولار با غلظت‌های مختلف پیریدین و 0.01 درصد یدید پتاسیم نشان می‌دهد همانطور که مشاهده میشود اضافه کردن یدید پتاسیم به پیریدین باعث کاهش سرعت خوردگی فولاد نسبت به پیریدین تنها شده است. جدول (3) دانسیته جریان خوردگی و درصد بازدارندگی پیریدین به تنهایی و اضافه کردن یدید پتاسیم حاصل از منحنی‌های پتانسیو دینامیک را نشان می‌دهد. دانسیته جریان خوردگی به کمک برونیابی خطوط تافل تا 50 میلی ولت پایین و بالای پتانسیل خوردگی تعیین شده است. اگر چه پتانسیل خوردگی تاغلظت یک درصد تغییر قابل ملاحظه‌ای نکرده است ولی دانسیته جریان خوردگی با اضافه شدن یدید پتاسیم به پیریدین کاهش پیدا کرده است. برای محاسبه راندمان بازدارندگی از رابطه زیر استفاده شد [11].

$$\eta(\%) = \frac{I_0 - I_i}{I_0} \times 100 \quad (2)$$

که I_0 سرعت خوردگی در محلول بدون بازدارنده و I_i سرعت خوردگی در محلول حاوی بازدارنده می‌باشد. با افزایش غلظت پیریدین راندمان بازدارندگی افزایش پیدا کرده و اضافه شدن یدید پتاسیم به پیریدین باعث افزایش بیشتر راندمان بازدارندگی پیریدین به تنهایی شده است. اثر تزیاید تقویتی میان پیریدین و یدید پتاسیم باعث افزایش مکانهای جذب، بر روی سطح شده است.

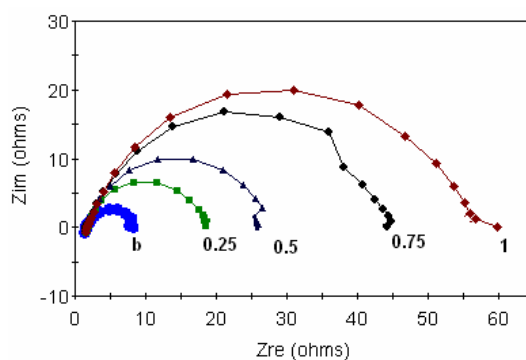
شکل (3) منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد در اسید کلریدریک یک مولار در غلظت‌های مختلف پیریدین با 0.01 درصد یدید پتاسیم را نشان می‌دهد و در جدول (3) نتایج حاصل از آنها را نشان می‌دهد.



شکل (3) منحنی‌های پتانسیو دینامیک فولاد در 1M HCl پیریدین و غلظت‌های مختلف یدید پتاسیم

جدول (3) نتایج حاصل از منحنی‌های پتانسیو دینامیک فولاد در 1M HCl با غلظت‌های مختلف پیریدین و 0.01 درصد یدید پتاسیم

Pyridin _{Conc.} (W%)	KI _{Conc.} (W%)	E _{corr} (mV)	I _{corr} (μA/Cm ²)	η (%)
Blank	-	-504	943	-
0.25	-	-494	545	42.4
0.25	0.01	-491	198	79.0
0.5	-	-517	250	73.5
0.5	0.01	-493	92	90.3
0.75	-	-521	223	76.4
0.75	0.01	-504	84	91.1
1	-	-512	171	81.9
1	0.01	-514	72	92.4
2	-	-603	71	92.5
2	0.01	-597	28	97.1



شکل (4) منحنی‌های نایکوئیست مربوط به فولاد در 1M HCl و با غلظت‌های مختلف پیریدین

شکل (4) منحنیهای نایکوئیست مربوط به فولاد در اسید کلریدریک یک مولار و با غلظتهای مختلف پیریدین را نشان می دهد.

همانطور که مشاهده می شود منحنیها تقریباً به صورت نیم دایره هستند و نشاندهنده این است که پروسه خوردگی تحت کنترل انتقال بار می باشد افزایش غلظت پیریدین باعث بزرگ شدن قطر نیم دایره ها شده است. و نشاندهنده این است که مقاومت انتقال بار افزایش پیدا کرده است. و مقاومت انتقال بار را می توان از اختلاف بین امپدانس حقیقی در فرکانسهای پایین و بالا به دست آورد و سپس طبق روابط زیر درصد بازدارندگی از فرمول 3 و ظرفیت لایه دو گانه از فرمول 4 برای پیریدین را محاسبه کرد [11].

$$\eta(\%) = \frac{R_i - R_0}{R_i} \times 100 \quad (3)$$

R_i و R_0 به ترتیب مقاومت انتقال بار برای الکترولیت بدن ممانعت کننده و با ممانعت کننده می باشد:

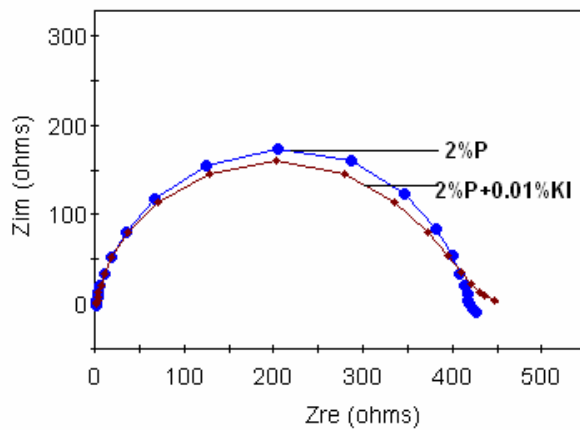
$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi W_{max} R_t} \quad (4)$$

در جایکه، C_{dl} = ظرفیت لایه دو گانه ؛ R_t = مقاومت انتقال بار و W_{max} = فرکانس اوج می باشد در جدول (4) مقاومت انتقال بار و ظرفیت لایه دو گانه و درصد بازدارندگی آورده شده است. چنانچه مشاهده می شود افزایش غلظت پیریدین باعث افزایش مقاومت انتقال بار که نتیجه آن کاهش خوردگی است و همچنین افزایش غلظت پیریدین باعث کاهش ظرفیت لایه دو گانه شده که دلیل آن، تشکیل لایه جذبی منسجم تر بر روی سطح می باشد.

جدول (4) نتایج حاصل از منحنیهای نایکوئیست فولاد در 1M HCl در غلظتهای مختلف پیریدین

Pyridine Conc (%)	$R_t (\Omega \text{cm}^2)$	$C_{dl} (\mu \text{FCm}^{-2})$	$\eta (\%)$
Blank	7.3	823	-
0.25	17.1	330	57.3
0.5	24.2	301	69.5
0.75	43.1	227	83.0
1	58.3	196	87.4

در شکل (5) منحنیهای نایکوئیست مربوط به فولاد در اسید کلریدریک یک مولار با دو درصد پیریدین و مخلوط 0.5 درصد پیریدین و 0.01 درصد یدیدپتاسیم را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود نیم دایره های هر دو تقریباً یک اندازه هستند. و نشاندهنده این مطلب است که مقاومت انتقال بار هر دو مساوی و میزان خوردگی دو درصد پیریدین و مخلوط 0.5 درصد پیریدین و 0.01 درصد یدیدپتاسیم تقریباً با هم برابر است.



شکل (5) منحنیهای نایکوئیست فولاد در 1M HCl با دو درصد پیریدین (2%P) و 0.01 درصد یدید پتاسیم و 0.5 درصد پیریدین (0.01% KI+P0.5%)

جدول (5) نتایج حاصل از منحنیهای پلاریزاسیون فولاد در اسید کلریدریک یک مولار با 0.5 درصد پیریدین و غلظتهای مختلف یدید پتاسیم رانشان می دهد. همانطور که از مقدار راندمان بازدارندگی مشاهده می شود اضافه شدن 0.01 درصد یدید پتاسیم به 0.5 درصد پیریدین، راندمان بازدارندگی آن را معادل دو درصد پیریدین به تنهایی کرده است.

جدول (5) نتایج حاصل از منحنیهای پتاسینودینامیک فولاد در 1M HCl با 0.5 درصد پیریدین و غلظتهای مختلف یدید پتاسیم

KI Conc (W%)	$I_{corr} (\mu A/Cm^2)$	$E_{corr} (mV)$	η (%)
00	250	-517	73.5
0.005	97	-499	89.7
0.01	92	-435	90.3
0.02	101	-482	89.3
0.05	111	-505	88.2

تاثیر اختلاط دو ملکول بازدارنده را می توان با فاکتور S از فرمول زیر بررسی و محاسبه کرد [12].

$$S = \frac{1 - \eta_{1,2}^{Calc}}{1 - \eta_{1,2}^{meas}} \quad (5)$$

که $\eta_{1,2}^{Calc}$ راندمان بازدارندگی دو بازدارنده بدون تاثیر ملکولهای دو بازدارنده بر هم می باشد که از فرول زیر محاسبه می گردد.

$$(6)$$

$$\eta_{1,2}^{Calc} = \eta_1 + \eta_2 - \eta_1 \eta_2$$

که $\eta_1 = \frac{1-I_1}{I_0}$, $\eta_2 = \frac{1-I_2}{I_0}$, $\eta_{1,2}^{Meas} = \frac{1-I_{1,2}}{I_0}$ که I_1 دانسیته جریان خوردگی بازدارنده پیریدین و I_2 دانسیته جریان خوردگی بازدارنده یدید پتاسیم و $I_{1,2}$ دانسیته جریان خوردگی مخلوط دو بازدارنده پیریدین و یدید پتاسیم در محلول اسید کلریدریک یک مولار می‌باشد. با جایگزین کردن آنها در فرمول (7) می‌توان S را بدست آورد.

$$S = \frac{I_1 I_2}{I_{1,2} I_0} \quad (7)$$

مقدار S وقتی که یک باشد هیچگونه برهم کنشی بین دو بازدارنده وجود ندارد و تاثیری برهم نمی‌گذارند مادامیکه مقدار $S > 1$ باشد اثر تقویتی دو بازدارنده وجود دارد و باعث افزایش راندمان بازدارندگی شده است. و مادامیکه $S < 1$ اثر متقابل بین دو بازدارنده وجود دارد. مقادیر S برای غلظتهای مختلف پیریدین و یدید پتاسیم از فرمول (7) محاسبه و در جدول (5) مشاهده می‌شود. مقادیر S بزرگتر از یک می‌باشد و می‌توان نتیجه گرفت که اضافه شدن آینون I^- در محلول اسید کلریدریک یک مولار و پیریدین راندمان بازدارندگی پیریدین را افزایش داده و تاثیر تقویت کنندگی دارد و احتمالاً باعث افزایش جذب بازدارنده‌ها بر روی سطح شده و راندمان بازدارندگی را نسبت به محلولی که هر کدام از آن بازدارنده‌ها به تنهایی دارند به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داده است.

جدول (5) فاکتور S برای 0.5 درصد پیریدین و غلظتهای مختلف یدید پتاسیم

KI Conc(W%)	S
0.005	1.23
0.01	1.30
0.02	1.18
0.05	1.07

رسم منحنی‌های ایزوترم جذب

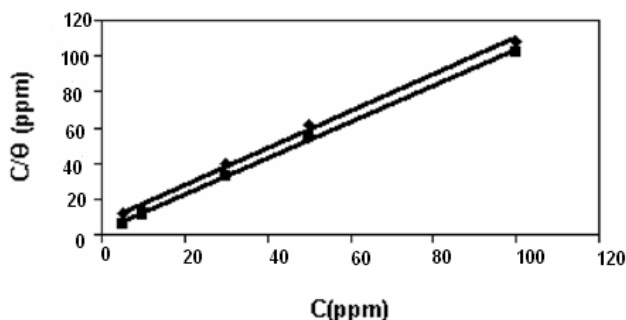
نیروهای جانبی میان بازدارنده‌های جذب شده تاثیرات مهمی در پوشاندن سطح فلز و نهایتاً در راندمان بازدارندگی دارند. عمل جذب ممکن است به دلیل نیروهای جاذبه الکترواستاتیکی بین ملکول‌های بازدارنده و فلز باشد یا برهم کنش بین جفت الکترونهای آزاد یا الکترونهای π موجود در ملکول بازدارنده، با فلز باشد. در ملکول پیریدین عنصر نیتروژن و حلقه بنزنی وجود دارد تمایل فلز آهن برای کوئوردینه شدن با نیتروژن و حلقه بنزنی شناخته شده است [13].

بررسی‌های انجام شده نشان داده که جذب بازدارنده‌های استفاده شده از معادله لانگمیر بهتر پیروی می‌کنند و برای رسم منحنی‌های ایزوترم لانگمیر از رابطه زیر استفاده شده است.

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (8)$$

که θ درجه سطح پوشش شده و C غلظت بازدارنده‌ها در محلول و K ثابت جذب می‌باشد. و $\theta = \frac{\eta}{100}$ است و η را می‌توان از نتایج کاهش وزن یا نتایج حاصل از منحنی‌های پلاریزاسیون بدست آورد. بنابراین در رابطه لانگمیر C/θ بر حسب C باید خطی باشد با توجه به منحنی‌های رسم شده در شکل (6) در می‌یابیم که

رفتار جذب بازدارنده (پیریدین) و مخلوط دو بازدارنده (پیریدین و یدیدپتاسیم) از جذب ایزوترم لانگمیر پیروی می کنند.



شکل (6) منحنی های جذب لانگمیر برای فولاد در اسید کلریدریک یک مولار
 ◆ پیریدین ■ یدیدپتاسیم

نتیجه گیری

- 1- پیریدین بازدارنده مناسبی در اسید کلریدریک یک مولار می باشد که با افزایش غلظت آن باعث افزایش درصد بازدارندگی می شود.
- 2- پیریدین از نوع بازدارنده های مختلط (آندی و کاتدی) می باشد.
- 3- عملکرد مناسب مخلوط بازدارنده های پیریدین و یدیدپتاسیم مشاهده شده است و اضافه کردن یدیدپتاسیم به پیریدین باعث افزایش راندمان بازدارندگی نسبت به پیریدین تنها شده است.
- 4- اضافه شدن 0.01 درصد یدیدپتاسیم به پیریدین باعث مصرف کمتر پیریدین شده است.
- 5- جذب شیمیایی پیریدین و مخلوط پیریدین و یدیدپتاسیم روی سطح از جذب ایزوترم لانگمیر تبعیت می کنند.

Reference

1. G. Schmits, British Corrosion J, A19, 1984, 165.
2. V.S. Sastri, Corrosion Inhibitors, 1998, John Wiley & Sons.
3. M.G. Fontana, Corrosion Engineering, 1987, Mc Craw Hill.
4. X.L. Cheng, H.Y. Ma, H. Chen, R. Yu, X. Chen, Z.M. Yao, Corrosion Sci, 1999, A41, 321.
5. S. Kertit, B. Hammouti, Applied Surface Sci, A93, 1996, 69.
6. A.A. Abdel Fattah, K.M. Atia, F.S. Ahmed, M.I. Roushdy, Corrosion Prev Control, A33, 1986, 67.
7. k. F. Khaled, K. Babic-Samardzija, N. Hackerman, Journal of Applied Electrochemistry, A34, 2004, 697.
8. J.M. Sykes, British Corrosion Journal, A 25, 1990, 175.
9. H.S. Awad, Anti Corrosion Methods and Materials, 53, 2006, 110.
10. M. Kliskic, J. Radosevic, S. Gudic, J of Applied Electrochemistry, 27, 1997, 947.
11. F. Bentiss, M. Traisnel, M. Lagrenee, Corrosion Science, 42, 2000, 124.
12. K. Aramaki and, N. Hackerman, J. Electrochem. Soc, A116, 1969, 568.
13. D.F. Shriver, P.W. Atkins, C.H. Langford, Inorganic Chemistry. Prees 2nd, Oxford University Press, 1994, 239.

The blends of pyridine and potassium iodide as corrosion inhibition of carbon steel in 1M HCl

1-F. Baghaei Ravari 2-A. Dadgareenezhad

Abstract

The inhibition efficiency of pyridine on carbon steel in 1MHCl was investigated by electrochemical tests (potentiodynamic polarization ,AC impedance and weight loss measurements), alone and in blends with potassium iodide. Results obtained reveal that the inhibition efficiency increased with increasing pyridine concentration and the inhibiting action of pyridine is considerably enhanced by the addition of potassium iodide. The results of Nyquist plots obtained from AC impedance show the double layer capacitance decreases and the charge transfer resistance increases and the addition of 0.01% potassium iodide, its inhibition efficiency increased too. Adsorption of this compound either alone or in combination with iodide potassium on the metal surface is found to be Langmir adsorption isotherm. That suggest the presence of iodide ions in solution increases the surface coverage.

Key words: Hydrochloric Acid, Inhibitor, Pyridine, Iodide Potassium, Electrochemical tests.