Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE

UDC 543.552

Masalovich M.S., Zagrebelnyy O.A., Evdokimov A.A., Belyaev V.E., Skorb E.V. Quantitative analysis of corrosion inhibitors in formation water by cyclic voltammetry

Количественный анализ ингибиторов коррозии в пластовой воде методом циклической вольтамперометрии

Masalovich Maria Sergeevna,
Associate Professor of Infochemistry Scientific Center, St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), St. Petersburg
Zagrebelnyy Oleg Anatolevich,
Researcher of Infochemistry Scientific Center, St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), St. Petersburg
Evdokimov Alexey Alexandrovich,
Engineer of Infochemistry Scientific Center, St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), St. Petersburg
Belyaev Vadim Evgenievich,
Junior Researcher of Infochemistry Scientific Center, St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), St. Petersburg
Skorb Ekaterina Vladimirovna,
Professor, Director of Infochemistry Scientific Center, St. Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics (ITMO University), St. Petersburg
Масалович Мария Сергеевна,
доцент НОЦ инфохимии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург
Загребельный Олег Анатольевич,
научный сотрудник НОЦ инфохимии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург
Евдокимов Алексей Александрович,
инженер НОЦ инфохимии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург
Беляев Вадим Евгеньевич,
младший научный сотрудник НОЦ инфохимии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург
Скорб Екатерина Владимировна,
профессор, директор НОЦ инфохимии, Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики (Университет ИТМО), г. Санкт-Петербург

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

Abstract. *The article describes a new method for determining the concentration of the corrosion inhibitor benzotriazole in formation water by cyclic voltammetry using single-use screen-printed copper electrodes of a strictly specified area. Using the Langmuir model, the adsorption coefficient of the inhibitor on the copper surface was calculated and an equation was derived that relates the change in the electrochemical response from the concentration of benzotriazole, taking this coefficient into account. As the electrochemical response, the amount of electricity obtained by integrating the current over time under the anode peak of each fifth cyclic voltammogram at a given concentration of benzotriazole was selected. The technique is simple in hardware and can be applied in the field.*

Keywords: *inhibitors, corrosion, benzotriazole, cyclic voltammetry, Langmuir equation, adsorption coefficient, coating coefficient*

Аннотация. *В статье описан новый способ определения концентрации ингибитора коррозии бензотриазол в пластовой (попутно добываемой) воде методом циклической вольтамперометрии с помощью однократно используемых трафаретно-печатных медных электродов строго заданной площади. С помощью модели Ленгмюра был рассчитан коэффициент адсорбции ингибитора на поверхности меди и выведено уравнение, связывающее изменение электрохимического отклика от концентрации бензотриазола, с учетом этого коэффициента. В качестве электрохимического отклика было выбрано количество электричества, полученное интегрированием тока по времени под анодным пиком каждой пятой цикловольтамперограммы при заданной концентрации бензотриазола. Методика проста в аппаратурном оформлении и может быть применена в полевых условиях.*

Ключевые слова: *ингибиторы, коррозия, бензотриазол, циклическая вольтамперометрия, уравнение Ленгмюра, коэффициент адсорбции, коэффициент покрытия*

Ингибиторная защита представляет собой гибкий, универсальный и малозатратный метод антикоррозионной защиты, который помогает замедлить коррозию промысловых трубопроводов. Этот подход основан на использовании химических веществ — ингибиторов коррозии, которые формируют защитную пленку или молекулярный адсорбционный слой на внутренней поверхности трубопроводов, тем самым снижая скорость коррозийных процессов.

Эффективность этой пленки зависит от её поддержания в рабочем состоянии через регулярное добавление ингибитора. Это означает, что необходимо обеспечить стабильное поступление ингибитора в поток транспортируемой жидкости с постоянным дозированием. С одной стороны, доза ингибитора должна быть достаточной для снижения скорости коррозии металла трубопровода до приемлемого уровня, что определяется в ходе опытно-промышленных испытаний и уточняется в процессе эксплуатации конкретного трубопровода. С другой стороны, максимальная концентрация ингибитора ограничивается экономическими факторами и его воздействием на окружающую среду.

Ключевым параметром, мониторинг которого позволяет оценить соблюдение технологических требований к эксплуатации трубопровода и эффективность ингибирования, является остаточное содержание ингибитора (ОСИ).

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

Известны спектрофотометрические и спектрофлюорометрические способы, а также ряд электрохимических способов определения концентрации ингибиторов коррозии. Большинство из них являются лабораторными методиками и не пригодны к использованию для поточного анализа или анализа в полевых условиях.

Базовым подходом к определению ОСИ, в частности на основе алкилимидазолинов, является экстракция хлороформом молекулярных ассоциатов ингибитора с азокрасителем с последующим спектрофотометрическим или фотоколориметрическим детектированием по характеристической длине волны [1]. Способ достаточно специфичен и подходит только для ингибиторов, образующих устойчивые ассоциаты. Ограничением данного способа также является многостадийность и трудоемкость пробоподготовки перед измерениями оптической плотности растворов ингибитора.

Использование люминесцентных способов [2] ограничено способностью молекул ингибиторов к релаксации по излучательному механизму.

Среди вольтамперометрических известен метод оценки концентрации по величине анодного пика от катион-радикалов, образующихся в результате предварительного электрохимического окисления. Построение калибровочных кривых основано на способности ингибиторов кислотной коррозии, таких как "Секангаз - 9Б", "Виско - 904 NIK", "Сепакорр - 5478 AM", "Додиген 4482 - 1", к электрохимическому окислению в неводных средах до соответствующих катион-радикалов при потенциале 1,0 В [3].

В патенте [4] описан подход к определению концентрации ингибиторов коррозии, в том числе на основе алкилимидазолинов, методом квадратно-волновой вольтамперометрии или дифференциально-импульсной вольтамперометрии (полярографии). Пики сорбции (восстановления) ингибиторов фиксируются в отрицательной области потенциалов. Однако существует ряд сложностей для автоматизации методики: для проведения измерений необходима сложная конструкция электрохимической ячейки с использованием ртути, дегазация электрохимической ячейки во избежание самопроизвольного окисления адсорбированных молекул, поддержание pH растворов буферными системами, более того ингибиторы различного типа могут иметь пики в различном диапазоне потенциалов, что усложняет процесс регистрации и обработки сигнала.

Известен также способ определения ингибитора коррозии октадециламина в водном теплоносителе [5] по количеству электричества под пиками кислородной газоразрядки. С увеличением содержания октадециламина площадь пиков тока, связанных с выделением кислорода, пропорционально уменьшается. Концентрацию

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

октадециламина определяют по разнице в измерениях параметра адсорбции кислорода до и после контакта электрода с водным теплоносителем по калибровочной зависимости.

Среди электрохимических способов определения концентрации ингибиторов коррозии также известен способ оценки содержания ингибитора в многоэлектродной системе [6]. В патенте описан комплексный подход с использованием методов хроноамперометрии и импедансметрии. Предсказание концентрации ингибитора осуществляется путем обработки множества сигналов – хроноамперометрических кривых и диаграмм Найквиста – и сопоставления с моделью машинного обучения, в виде классификации или регрессии. Тем не менее регрессионная зависимость предсказанной концентрации от истинной не показала высокое значение коэффициента детерминации (R^2 составил 0,8554).

Настоящее исследование направлено на создание электрохимической методики, позволяющей в полевых условиях получить данные об остаточной концентрации ингибитора в пластовой воде [7].

Экспериментальная часть

Измерения проводили в полной электрохимической ячейке с помощью одноразовых печатных медных электродов, изготовленных методом электрохимического травления фольгированного стеклотекстолита FR4 (Резонит, Россия) при комнатной температуре и атмосферных условиях. Каждый печатный электрод состоял из внутреннего круга (площадь 7,1 мм²) и внешнего кольца (площадь 25,5 мм²), выполненных из медной фольги, разделённых изолирующей полосой стеклотекстолита. Токосъемники от круга и кольца (рабочего и вспомогательного электродов, соответственно) подключали к соответствующим выводам потенциостата-гальваностата P-150X фирмы Elins.

В качестве фонового электролита использовали модель пластовой воды, содержащую следующие концентрации ионов [мг/дм³]: Ca^{2+} 561, Ba^{2+} 72, Sr^{2+} 169, Mg^{2+} 44, Na^{+} 6580, K^{+} 12, Cl^{-} 11120, HCO_3^{-} 275. Общая минерализация составила 18,8 г/дм³. В качестве ингибитора использовали коммерчески доступный реактив бензотриазол (CAS 95-14-7, ChimCraft, Россия) без предварительной очистки. Для цикловольтамперометрических измерений была подготовлена серия растворов пластовой воды с концентрациями бензотриазола от 0 до 60 г/м³.

Электрохимический отклик регистрировали в режиме циклической вольтамперометрии. Каждое измерение включало 5 циклических вольтамперограмм, зарегистрированных в диапазоне напряжений от -1,5 В до +1,5 В со скоростью сканирования 50 мВ/с, после чего печатные электроды и растворы утилизировали.

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

Далее интегрировали ток анодного пика пятого цикла и строили калибровочный график зависимости интегрального тока от концентрации ингибитора.

Физико-химическое описание взаимодействия ингибитора с поверхностью электрода проводили путем моделирования изотермой монослойной адсорбции Ленгмюра [8], рассчитывали коэффициент адсорбции, и далее проводили коррекцию калибровочного графика с учетом коэффициента адсорбции.

Линейную аппроксимацию и нелинейную аппроксимацию моделью Ленгмюра осуществляли в программном пакете OriginPro 2024.

Результаты и обсуждение

Электрохимические свойства медных электродов в двухэлектродной симметричной ячейке в пластовой воде заданной минерализации без ингибитора и в присутствии бензотриазола показаны на рис.1.

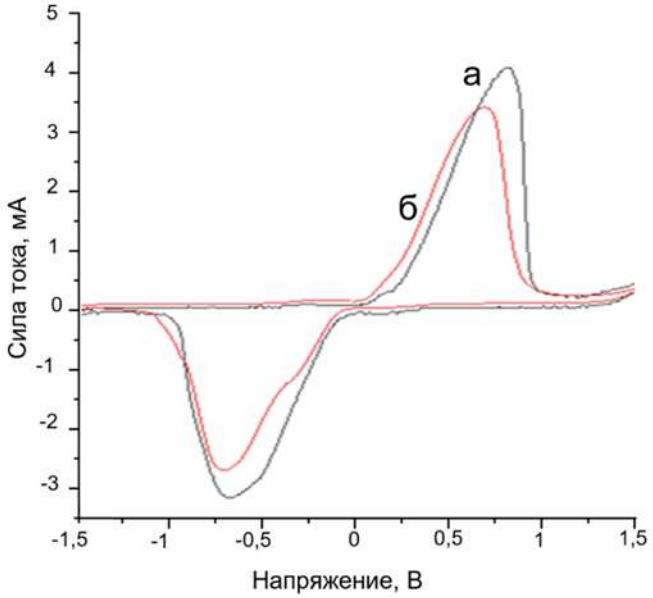

Рисунок 1. Циклические вольтамперограммы, полученные на печатном медном электроде в пластовой воде, а- без ингибитора, б – в присутствии ингибитора, скорость сканирования потенциала 50 мВ/с

Как видно из рисунка, электроактивное поведение меди проявляется двумя пиками в соответствии с величиной приложенного напряжения. При положительном смещении при +0,8 В наблюдается анодный пик, вероятно, обусловленный окислением меди рабочего электрода до оксида меди (I), гидроксида меди (II) или хлорида меди (I) [9]. При отрицательном потенциале при -0,6 В регистрируется катодный пик, обусловленный, по-видимому, окислением противоэлектрода, в то же время может происходить и восстановление окисленных фрагментов до Cu^0 на рабочем электроде.

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

При добавлении раствора ингибитора пики тока уменьшаются пропорционально добавленной концентрации ингибитора, что согласуется с представлениями об образовании молекулами бензотриазола поверхностной пленки, препятствующей дальнейшей коррозии металла. Таким образом, построив калибровочную зависимость токовой характеристики от концентрации бензотриазола, можно будет определять неизвестное содержание данного ингибитора в пластовой воде. В данной работе в качестве токовой характеристики выбрано количество электричества, затраченное на окисление рабочего электрода (численно равная площади под анодным пиком цикловольтамперограммы).

На рис. 2 показана калибровочная кривая в виде линейной убывающей функции, демонстрирующая уменьшение количества электричества, проходящего через двухэлектродную ячейку при добавлении бензотриазола в диапазоне концентраций от 10 до 60 г/м^3.

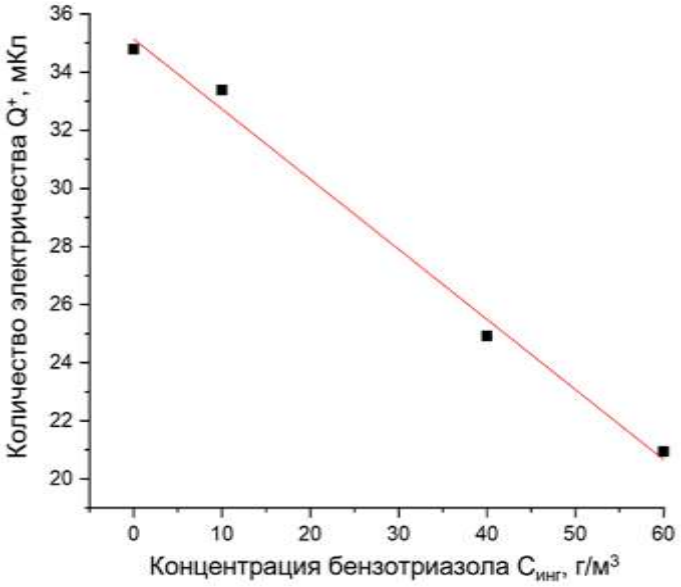

Рисунок 2. Калибровочный график зависимости количества электричества, полученного интегрированием тока под анодной волной цикловольтамперограммы по времени, от концентрации ингибитора

Поскольку очевидно, что количество электричества, проходящее через электрохимическую ячейку, зависит от плотности покрытия электрода ингибитором, то можно представить изучаемую зависимость в координатах коэффициента покрытия Θ от концентрации ингибитора, где Θ рассчитывается по формуле [10]:

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

$$\Theta = 1 - \frac{Q^+}{Q_0^+} \quad (1)$$

где Q^+ - положительный заряд вольтамперограммы при данной концентрации ингибитора $C_{инг}$, Q^+_0 - положительный заряд вольтамперограммы при $C_{инг}$ = 0. (Рис. 3).

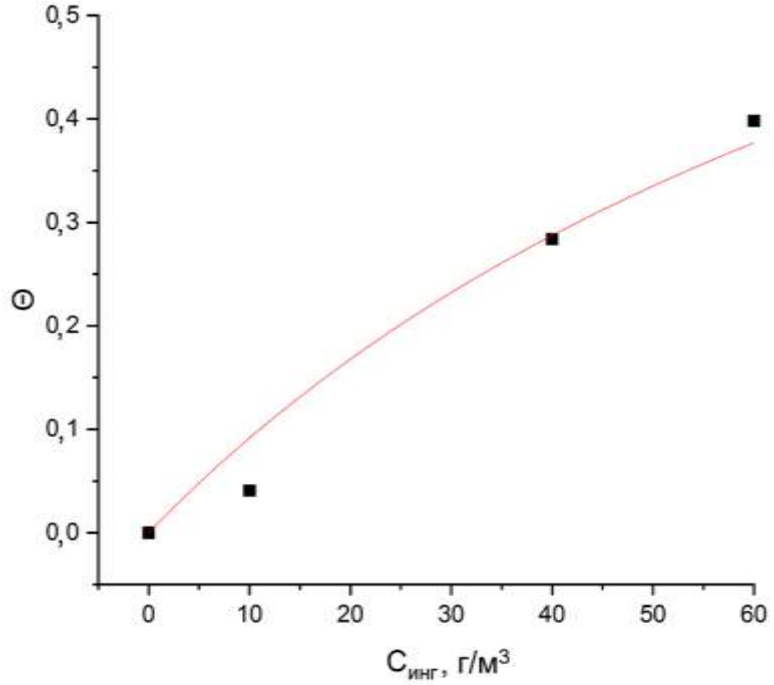

Рисунок 3. Зависимость коэффициента покрытия медной поверхности от концентрации ингибитора с аппроксимацией изотермой Ленгмюра

Допуская, что покрытие образовано монослоем ингибитора, полученную зависимость можно аппроксимировать изотермой Ленгмюра, описываемой уравнением (2):

$$y = \frac{abx}{1 + bx} \quad (2)$$

где a=1, b=$K_{адс}$=0,01008 м^3/г, что эквивалентно 1200 дм^3/моль, x=$C_{инг.}$

Перепишем уравнение (2) в виде (3):

$$\Theta = \frac{K_{адс} C_{инг}}{1 + K_{адс} C_{инг}} \quad (3)$$

Приравняв правые части уравнений (1) и (3), выразим количество электричества Q^+ через концентрацию ингибитора $C_{инг}$:

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

$$Q^{+} = Q_0^{+}\left(1 - \frac{K_{адс}C_{инг}}{1 + K_{адс}C_{инг}}\right) = \frac{Q_0^{+}}{1 + K_{адс}C_{инг}} \quad (4)$$

Далее исходную калибровочную зависимость количества электричества от концентрации бензотриазола можно скорректировать через уравнение (4) и построить соответствующий график (Рис. 4).

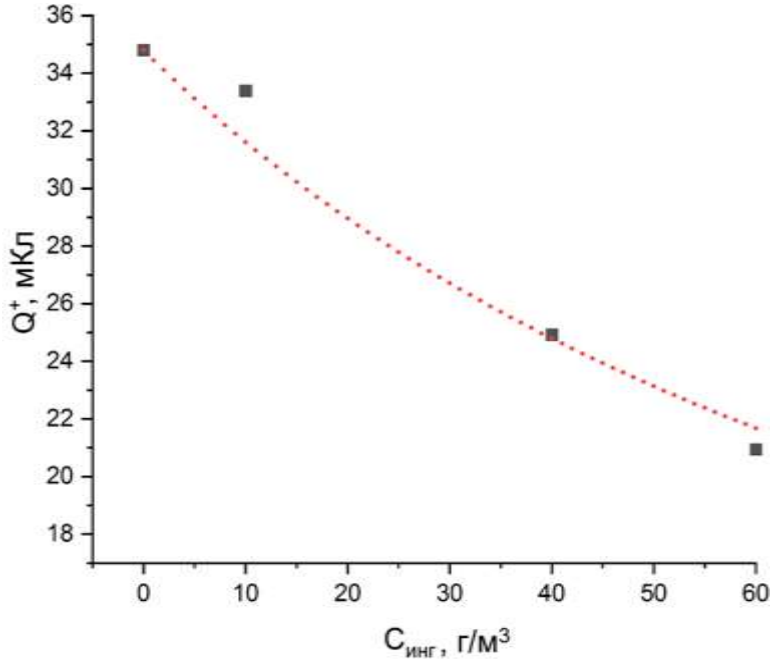

Рисунок 4. Калибровочный график зависимости количества электричества Q^{+} от концентрации ингибитора с аппроксимацией по уравнению (4), где $K_{адс}$=1200 дм^3/моль

Уравнение Ленгмюра таккже позволяет вычислить энергию Гиббса при адсорбции молекул ингибитора на поверхность и определить, к какому типу - физической или химической адсорбции относится описываемый процесс или оценить преимущественный вклад того или иного типа адсорбции [11] в соответствии с уравнением (5):

$$K_{адс} = \frac{1}{C_{H_2O}} \exp\left(-\frac{G_{адс}^{0}}{RT}\right) \quad (5)$$

где $\Delta G^{0}_{адс}$ – стандартная свободная энергия адсорбции, C_{H2O} – молярная концентрация жидкой воды, равная 55,34 М при 25° С, R – универсальная газовая постоянная, численно равная 8,31446262 м^2 кг с$^{-2}$ К$^{-1}$ моль$^{-1}$, T – температура [К].

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

Рассчитанное значение $\Delta G^0_{адс}$ при 298 K равно $\Delta G_{адс}$ = -27509 Дж/моль для бензотриазола на медных электродах, что согласуется с литературными данными [12-14].

Отрицательные значения ΔG^0_{ads} связаны с самопроизвольной адсорбцией ингибитора на поверхности меди [15]. В общем, принято, что для значений до -20 кДж/моль, процесс протекает по принципу физической адсорбции, при которой ингибирование обусловлено электростатическими взаимодействиями между заряженными молекулами и заряженной металлической поверхностью, в то время как значения в области -40 кДж /моль или меньше рассматривались как хемосорбция, обусловленная распределением заряда или переносом заряда от молекул ингибитора на металлическую поверхность с образованием ковалентной связи [16, 17]. Значения -27,5 кДж/моль можно отнести к преимущественной физической сорбции с незначительным вкладом хемосорбции.

Заключение

Бензотриазол – ингибитор, широко используемый для профилактики коррозии меди и ее сплавов. В ходе настоящего исследования был разработан способ количественного определения бензотриазола в пластовых (попутно-добываемых) водах путем анализа циклических вольтамперограмм, полученных на одноразовых трафаретно-печатных медных электродах строго заданной площади. Анализ проводят с помощью потенциостата и упрощенной двухэлектродной электрохимической ячейки, без дорогостоящей платины и электрода сравнения, что удешевляет и облегчает автоматизацию процесса, а также использование в полевых условиях.

Применение модели монослойной адсорбции Ленгмюра позволило рассчитать коэффициент адсорбции бензотриазола на поверхности меди и скорректировать калибровочную зависимость электрохимического отклика от концентрации с учетом этого коэффициента.

Решение задачи оперативного мониторинга остаточного содержания ингибитора позволяет управлять процессами снижения скорости коррозии в трубопроводах нефтегазовой отрасли с возможностью гибкого реагирования на изменение коррозионной ситуации, что дает возможность снизить капитальные затраты и текущие расходы на эксплуатацию.

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

References

1. ASTM D2327-80. Method of Test for Primary and Secondary Amines in Water, 1989

2. US5278074A. Method of monitoring and controlling corrosion inhibitor dosage in aqueous systems, 1992.

3. Ru 2145079 C1. Способ количественного определения ингибиторов кислотной коррозии в неводных средах, Бюл. 3, 2000.

4. EP 3168 611 A1. Corrosion or scale inhibitor dosage in industrial water, Bull. 2017/20.

5. Ru 2107286 C1. Способ определения концентрации октадециламина в водном теплоносителе и устройство для его осуществления, 1998.

6. US 2020/ 0176088 A1. Method and system for estimating corrosion inhibitor concentration using a multi-electrode array sensor, 2020.

7. Патент 2823917 C1. Российская Федерация. Способ определения концентрации ингибиторов коррозии в пластовой воде (варианты). Масалович М.С., Алиев Т.А., Загребельный О.А., Евдокимов А.А., Домарева Н.П., Беляев В.Е., Петрова М.С., Скорб Е.В. Опубликовано 30.07.2024, бюл. №22.

8. I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc., 40 (1916), p. 1361

9. Aliev, T., et al. (2023). Electrochemical Sensor to Detect Antibiotics in Milk Based on Machine Learning Algorithms. ACS Appl. Mater. Interfaces, 15(44), 52010-52020. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsami.3c12050

10. Y. Chen, Y.Y. Jiang, Z.Y. Ye, Z. Zhang; Adsorption Dynamics of Benzotriazole on Copper in Chloride Solution. CORROSION 1 September 2013; 69 (9): 886–892. https://doi.org/10.5006/0889

11. P. M. Niamien, F. K. Essy, A. Trokourey, D. Sissouma, and D. Diabate, Inhibitive effects of 2-mercaptobenzimidazole (MBI) and 2-thiobenzylbenzimidazole (TBBI) on copper corrosion in 1 M nitric acid solution, African Journal of Environmental Science and Technology, 5 (2011) 641-652.

12. Gerengi, H., Bereket, G. Adsorption and inhibition effect of benzotriazole on brass-118 and brass-MM55 in artificial seawater. Prot Met Phys Chem Surf 48, 361–366 (2012). https://doi.org/10.1134/S2070205112030070

13. KHADOM, ANEES A, YARO, APRAEL S, & KADHUM, ABDUL AMIR H. (2010). ADSORPTION MECHANISM OF BENZOTRIAZOLE FOR CORROSION INHIBITION OF COPPER-NICKEL ALLOY IN HYDROCHLORIC ACID. Journal of the Chilean Chemical Society, 55(1), 150-152. https://dx.doi.org/10.4067/S0717-97072010000100035

Professional science applies the Creative Commons Attribution (CC BY 4.0) license to the materials published-
https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/deed.ru|

14. Parook Feroz Khan, Vaithianathan Shanthi, Rupesh K. Babu, Srinivasan Muralidharan, Rakesh Chandra Barik, Effect of benzotriazole on corrosion inhibition of copper under flow conditions, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 3, Issue 1, 2015, Pages 10-19, https://doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.005

15. J.D. Talati, D.K. Gandhi, N-heterocyclic compounds as corrosion inhibitors for aluminium-copper alloy in hydrochloric acid, Corrosion Science, 23 (1983) 1315-1332.

16. Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, Crevice corrosion of stainless steels in sodium chloride solution, Corrosion Science, 18 (1978) 953-960.

17. A. Yurt, S. Ulutas, H. Dal, Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases, Applied Surface Science, 253 (2006) 919-925.