

## STUDIMI I NDIKIMIT TË $\text{CuCl}_2$ NË EFEKTIVITETIT MBROJTËS TË DISA INHIBITORËVE TË ÇELIKUT ME KARBON NË TRETËSIRË HCL

### INVESTIGATION OF $\text{CuCl}_2$ IMPACT IN PROTECTION EFFICIENCY OF SOME CARBON STEELS CORROSION INHIBITORS IN HCL SOLUTIONS

LAME (GALO) ALKETA<sup>1</sup>, KONDAKÇIU (MUÇELLI) ERIONA<sup>1</sup>, SEITI BUJAR<sup>2</sup>, PRIFTI MIHAL<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences University of Tirana, Albania, Laboratory of Corrosion

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Natural Sciences University of Tirana, Albania.

Email: alketalame@yahoo.com

#### ABSTRACT

Acid corrosion inhibitors are usually used in several industrial processes to control the corrosion of metals. They find wide applications in pre-treatment composition in cleaning solutions for industrial equipments, as well as in acidification of oil wells. Corrosion behaviors of different metals have been studied in industrial acid mixtures. Most acid corrosion inhibitors are organic compounds such as formalin and urotropin which are two inhibitors that can be used in acidic environments especially in hydrochloric acid solutions. But it's very important to emphasize the influence of chloride cupric on the increase of the effectiveness of formalin and urotropin. The presence of  $\text{CuCl}_2$  decreases in a sensitive way the corrosion rate.  $\text{CuCl}_2$  forms in metal surface a compact film which prohibits penetration of acid in metal. The  $\text{CuCl}_2$  impact in inhibition effect on carbon steel corrosion was studied in different concentration of HCl and at different temperatures. This study was carried out by weight loss method.

**Key words:** carbon steel,  $\text{CuCl}_2$  additive, hydrochloric acid inhibitor.

#### PËRMBLEDHJE

Inhibitorët e korrozionit kanë përdorim të gjërë në disa procese industriale për të kontrolluar korrozionin e metaleve. Ato gjejnë zbatim të gjërë si në përbërjen e tretësirave pastruese për trajtim paraprak ashtu edhe në acidifikimin e puseve të nxjerrjes së naftës dhe të gazit. Është studiuar sjellja e metaleve të ndryshëm në përzjerje acide të ndryshme industriale. Pjesa më e madhe e inhibitorëve acidë janë acide organike si formalina e urotropina të cilët përdoren kryesisht në

HCl. Është shumë me interes të studiohet ndikimi i  $\text{CuCl}_2$  në rritjen e efektivitetit të tyre. Prania e tij ul në mënyrë të ndjeshme shpejtësinë e korrozionit.  $\text{CuCl}_2$  formon në sipërfaqen e metalit një film kompakt i cili pengon depërtimin e acidit mbi sipërfaqen e metalit. Ndikimi i  $\text{CuCl}_2$  në efektin inhibues mbi çelikut me karbon studiohet për përqëndrime të ndryshme të HCl dhe temperature të ndryshme duke përdorur metodën peshore.

**Fjalët kyçe:** çelik me karbon, shtesë  $\text{CuCl}_2$ , inhibitor i acidit klorhidrik.

#### HYRJE

Zakonisht për përpunimin kimik të puseve të naftës përdoret acidi klorhidrik me përqëndrime të ndryshme[3]. Acidi klorhidrik, tepër korrodues, shkakton shumë probleme ku veçohet korrodimi i tubit të prodhimit, i cili realizohet sipas dy rrugëve: 1) bashkëveprimi elektrokimik dhe 2) bashkëveprimi kimik midis Fe dhe HCl. Në të dy raste është tepër i rrezikshëm për shkak të çlirimit të hidrogjenit atomik i cili shkakton këputjen e tubit të prodhimit si pasojë e thyeshmërisë hidrogjenore [1, 2, 5, 6]. Materiali është çelik i markës N-80.

Çeliku	C %	Si %	Mn %	Co %	Mo %	Ni %	Al %	Ti %	Fe %
N-80	0.45	0.3	1.5	-	0.1	1.45	0.18	0.25	95.7

**Tabela 1.** Përbërja e çelikut N-80

Metoda e përdorur është metoda peshore. Shpejtësia e korrozionit në  $\text{gr/m}^2\text{orë}$ ,  $\text{mm/vit}$  dhe fektiviteti i inhibitorit në përqindje llogaritet me formulat[1]:

$$V_{(\text{g/m}^2\text{orë})} = \frac{\Delta m}{S \times t}, \quad V_{(\text{mm/vit})} = \frac{87.6 \Delta m}{dAt}, \quad E\% = \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100$$

$\Delta m$  ndryshimi i masës në g,

S sipërfaqja në  $\text{m}^2$ ,

A sipërfaqja e punws në  $\text{cm}^2$ ,

d densiteti i mostrës në  $\text{g/cm}^2$ ,

t koha e ekspozimit në orë dhe

$\Delta m_0$  e  $\Delta m$  janë diferencat në peshë në mungesë dhe në prani të inhibitorit.

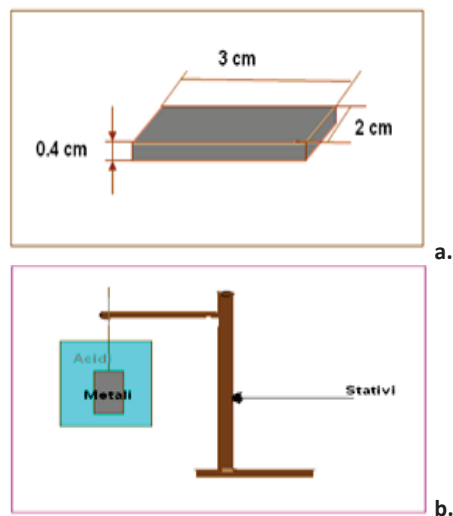
### PJESA EKSPERIMENTALE

#### Përgatitja e mostrës.

Mostrat janë në formë paralelpedi me përmasa:

$$(2 \times 3 \times 0.4)\text{cm}.$$

Eksperimentimi kryhet në qetësi, në ajrim natyror, në ndryshimin e përqëndrimit të tretësirës acide, në temperatura të ndryshme dhe për shtesa të ndryshme të  $\text{CuCl}_2$  referuar inhibitorit formalinë dhe urotropinë.



**Figura 1.** Përmasat e mostrës (-a-), skema e aparatit eksperimentues (-b-).

Pas prerjes, mostrat shënohen dhe polirohen në gjithë sipërfaqen me letra poliruese 120, 240, 500, 1000. Pastrohet sipërfaqja me ujë të distiluar, thahet me ajër të ngrohtë e të presuar, çyndrohet në banjë me

ultratinguj me petroleter, acetone e metanol për 10 minuta, shpërlahet me ujë të distiluar dhe thahet me ajër të ngrohtë e të presuar.

Pas këtij trajtimi ruhet në eksikator për t'iu nënshtruar peshimit me peshore analitike.

#### Përgatitja e mjedisit korrodues

1.Seria e parë eksperimentuese prej 6 provash është tretësira e ajruar 22% e HCl në prani të inhibitorit urotropinë nga 0.5% deri në 3% në  $25^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë [4].

2.Seria e dytë eksperimentale prej 6 provash është tretësira e ajruar 22% e HCl në prani të inhibitorit formalinë nga 0.5% deri në 3% në  $25^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë [5].

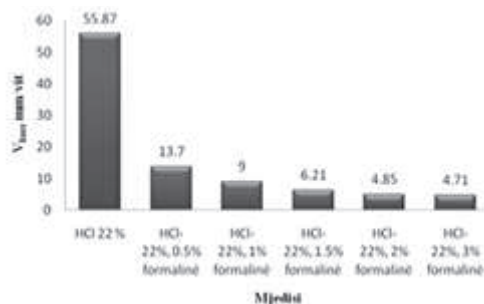
3.Seria e tretë eksperimentale prej 7 provash është tretësira e ajruar 22% e HCl me inhibitor formalinën nga 0.5% deri në 3% në prani të  $\text{CuCl}_2$  nga 50 deri në  $80\text{mg/l}$  në  $25^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë.

4.Seria e katërt eksperimentale prej 12 provash është tretësira e ajruar 32% e HCl me inhibitorin formalinë nga 0.4% deri në 2% në prani të  $\text{CuCl}_2$  prej  $100\text{mg/l}$  në  $65-70^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë.

5.Seria e pestë eksperimentale prej 11 provash është tretësira e ajruar 32% e HCl me inhibitorin urotropinë nga 0.2% deri në 2.4% në prani të  $\text{CuCl}_2$  prej  $100\text{mg/l}$  në  $65^\circ\text{C}$  deri  $70^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë.

6.Seria e gjashtë eksperimentale prej 8 provash që i përket tretësirës së ajruar 32% e HCl me kombinime të ndryshme urotropinë formalinë dhe në prani të  $\text{CuCl}_2$  prej  $100\text{mg/l}$  në  $75-80^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë.

7.Seria e shtatë eksperimentale prej 5 provash i përket tretësirës së ajruar 16% e HCl me kombinime të ndryshme urotropinë dhe formalinë në prani të  $\text{CuCl}_2$  80 e  $100\text{mg/l}$  në  $90^\circ\text{C}$  në kushte qetësie për 16 orë.



**Figura 2.** Histograma e shpejtësisë së korrozionit për shtesa të ndryshme Urotropine.

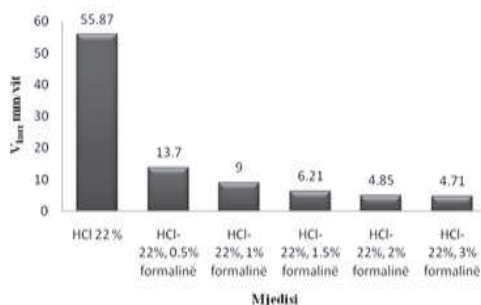
#### Përpunimi i të dhënave dhe diskutim i rezultateve

Zgjidhet HCl 22% pasi është përqëndrim që përdoret zakonisht në pusët e naftës.

Tabela dhe grafiku tregojnë se urotropina ka ndikim të mirë përkundrejt korrozionit acid. Shtesa e urotropinës nga 0.5 - 3 % në HCl 22 % sjell ulje të shpejtësisë së korrozionit rreth 14 herë krahasuar me tretësirën pa inhibitor. Tabela 3 dhe histograma e figurës 3 jep ndikimin e formalinës në HCl 22 % ndaj korrozionit acid.

Tretësira e përdorur	$V_{korr}$ (g/m <sup>2</sup> orë)	$V_{korr}$ (mm/vit)	Efektiviteti i inhibitorit E (%)
HCl-22%	49.53	55.87	-
HCl-22%,0.5% urotropinë	9.26	10.44	81,31
HCl-22%,1% urotropinë	4.88	5.50	90,16
HCl-22%,1.5% urotropinë	4.41	4.97	91,1
HCl-22%,2% urotropinë	4.26	4.80	91,41
HCl-22%,3% urotropinë	3.55	4,00	92,84

**Tabela 2.** Ndikimi i urotropinës në uljen e shpejtësisë së korrozionit për tretësirën HCl 22%.



**Figura 3.** Varësia e shpejtësisë së korrozionit nga shtesa e formalinës.

Formalina jep efektivitet të mirë. Shpejtësia e korrozionit ulet 6 – 11,5 herë krahasuar rastit kur nuk përdoret. Ndikimi i formalinës ndaj korrozionit acid, është pak më i dobët se i urotropinës. Kjo duket në rezultatet krahasuese të tabelave 3 dhe 4.

Tretësira e përdorur	$V_{korr}$ (g/m <sup>2</sup> orë)	$V_{korr}$ (mm/vit)	Efektiviteti i inhibitorit (%)
HCl 22 %	49.53	55.87	-
HCl-22%, 0.5% formalinë	12.15	13.70	75,47
HCl-22%, 1% formalinë	7.98	9,00	83,89
HCl-22%, 1.5% formalinë	5.51	6.21	88,88
HCl-22%, 2% formalinë	4.30	4.85	91,32
HCl-22%, 3% formalinë	4.18	4.71	91,57

**Tabela 3.** Ndikimi i formalinës në shpejtësisë së korrozionit në tretësirë HCl 22%.

Tretësira e përdorur	$V_{korr}$ (g/m <sup>2</sup> orë)	$V_{korr}$ (mm/vit)	Efektiviteti mbrojtës E (%)
HCl-22%	49.53	55.87	-
HCl22%+0.5% formalinë+50mg CuCl <sub>2</sub>	5.07	5.72	89,76
HCl22%+0.5% formalinë+80mg CuCl <sub>2</sub>	4.96	5.59	89,99
HCl22%+1% formalinë + 50mg CuCl <sub>2</sub>	4.75	5.36	90,41
HCl 22% + 1% formalinë+80mg CuCl <sub>2</sub>	4.64	5.23	90,64
HCl22%+1.5% formalinë+ 50mg CuCl <sub>2</sub>	4.30	4,85	91,32
HCl22%+1.5% formalinë+ 80mg CuCl <sub>2</sub>	4.29	4.84	91,34

**Tabela 4.** Ndikimi i shtimit të përzierjes formalinë – CuCl<sub>2</sub> në shpejtësisë e korrozionit në HCl 22%

#### Ndikimi i CuCl<sub>2</sub> në rritjen e efektivitetit të formalinës dhe urotropinës

Përdorimi i CuCl<sub>2</sub> ul shpejtësinë e korrozionit. Janë kryer eksperimente duke bërë kombinime të ndryshme të tretësirave acide me përqëndrime të ndryshme me shtesa të inhibitorëve dhe CuCl<sub>2</sub>. Eksperimentet janë kryer në një interval temperaturash 25-90<sup>0</sup>C. Tabela 4

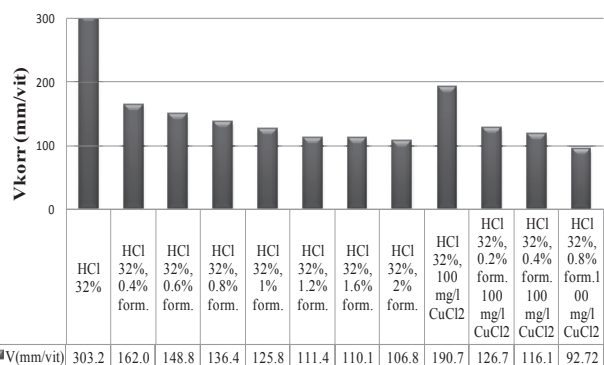
jep rezultatet e marra nga kombinimet e formalinës me  $\text{CuCl}_2$  në HCl 22% në 25<sup>0</sup>C.

Tabelat 3 e 4 tregojnë se efektiviteti inhibues i formalinës përmirësohet në prani të  $\text{CuCl}_2$ , sidomos me rritjen e sasisë së tij. Shtimi i 80 mg  $\text{CuCl}_2$ /l rrit efektivitetin e formalinës rreth 2,5 herë. Tabelat 5 dhe 6 japin ndikimin  $\text{CuCl}_2$  në përmirësimin e vetive inhibuese të formalinës dhe urotropinës në temperatura të larta.

Tretësira e përdorur	$V_{\text{korr}}$ (g/m <sup>2</sup> orë)	$V_{\text{korr}}$ (mm/vit)	Efektiviteti mbrojtës E(%)
HCl 32%	268.91	303,32	-
HCl 32% + 0.4% formalin	143.63	162.01	46,59
HCl 32% + 0.6% formalin	131.94	148.83	50,90
HCl 32% + 0.8% formalin	120.95	136.43	55,00
HCl 32% + 1% formalin	111.56	125.84	58,51
HCl 32% + 1.2 % formalin	98.82	111.47	63,25
HCl 32% + 1.6 % formalin	97.66	110.16	63,68
HCl 32% + 2 % formalin	94.71	106.83	64,78
HCl 32% +100mg $\text{CuCl}_2$	169.14	190.79	37,09
HCl 32%+0.2% formalin+100mg $\text{CuCl}_2$	112.35	126.73	58,22
HCl 32%+0.4% formalin+100mg $\text{CuCl}_2$	102.97	116.15	61,71
HCl 32%+0.8% formalin+100mg $\text{CuCl}_2$	82.20	92.72	69,43

**Tabela 5.** Ndikimi i shtimit të formalinës dhe i kombinimit të saj me  $\text{CuCl}_2$  në uljen e shpejtësisë së korrozionit në HCl 32% në 65-70<sup>0</sup>C

Vihet re se HCl 32 %, në 65-70 <sup>0</sup>C pa inhibitor, shkakton korrozion në masën 32 % të metalit për kohën e ekspozimit 16 orë. Shtimi i inhibitorëve ul korrozionin 4-20 herë. Formalina nga 0,4 –2% nuk e ul shpejtësinë e korrozionit acid më shumë se 3 herë në 65 – 70 <sup>0</sup>C. Kombinimi me  $\text{CuCl}_2$  ul shpejtësinë e korrozionit, rreth 3,3 herë. Formalina humbet vetitë e saj inhibuese në temperatura > 60<sup>0</sup>C, prania e 100mg/l  $\text{CuCl}_2$  i përmirëson dukshëm e fektivitetin.



**Figura 4.** Efektiviteti i formalinës dhe kombinimit të saj me  $\text{CuCl}_2$  në uljen e shpejtësisë së korrozionit për HCl 32% në 65-70<sup>0</sup>C.

Tretësira e përdorur	$t^0$	$V_{\text{korr}}$ (g/m <sup>2</sup> orë)	$V_{\text{korr}}$ (mm/vit)	Efektiviteti mbrojtës E (%)
HCl 32%	65-70	268.91	303.32	-
HCl 32%, 0.2% urotropinë	65-70	111.08	125.3	58.70
HCl 32%, 0.4% urotropinë	65-70	72.13	81.36	73,17
HCl 32%, 0.6% urotropinë	65-70	47.96	54.10	82.16
HCl 32%, 0.8% urotropinë	65-70	43.89	49.51	83.68
HCl 32%, 1% urotropinë	65-70	43.65	49.24	83.77
HCl 32%, 1.6% urotropinë	65-70	41.14	46.41	84.70
HCl 32%, 2% urotropinë	65-70	37.50	42.3	86.05
HCl 32%, 2.4% urotropinë	65-70	36.05	40.66	86.62
HCl 32%, 0.2% urotropinë, 100mg $\text{CuCl}_2$	65-70	48.47	54.67	81.98
HCl 32%, 0.4% urotropinë, 100mg $\text{CuCl}_2$	65-70	39.93	45.04	85.15

**Tabela 6.** Ndikimi i urotropinës dhe i kombinimit të saj me  $\text{CuCl}_2$  në uljen e shpejtësisë së korrozionit në HCl 32% në 65-70<sup>0</sup>C

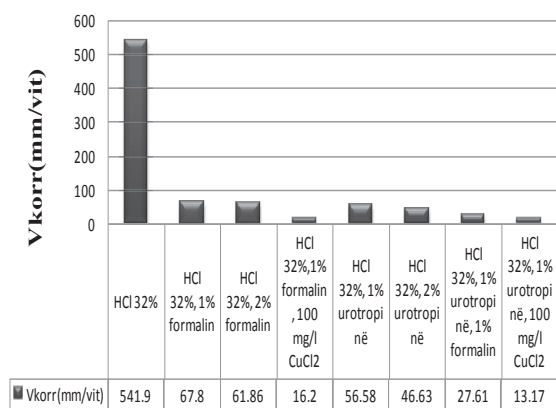
Tabela 6 tregon se shtesa e  $\text{CuCl}_2$  është më efektive në rastin e urotropinës. Urotropina është inhibitor më i mirë acid i temperaturave të larta.

Urotropina 0,2 – 2,4 %, ul shpejtësinë e korrozionit rreth 7,5 herë ndërsa formalina rreth 3 herë. Në 65 -70

$^{\circ}\text{C}$  është më e qëndrueshme se formalina. Tabela 7 jep kombinime të ndryshme të HCl 32% me formalinën, urotropinën dhe  $\text{CuCl}_2$  për  $75\text{-}80^{\circ}\text{C}$ . Tabela 7 me histogramën e figurës 5 tregojnë që efektivitet më të mirë për  $75\text{-}80^{\circ}\text{C}$  ka 1% urotropinë + 100 mg  $\text{CuCl}_2$ /l.

Tretësira e përdorur	$t^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{korr}}$ ( $\text{g}/\text{m}^2$ orë)	$V_{\text{korr}}$ (mm /vit)	Efektiviteti mbrojtës E (%)
HCl 32%	75-80	480.45	541.9	
HCl 32%, 1% formalin	75-80	60.10	67.8	87,49
HCl 32%, 2% formalin	75-80	54.84	61.86	88,58
HCl 32%, 1%formalin, 100mg/lCuCl <sub>2</sub>	75-80	14.36	16.2	97,01
HCl 32%, 1% urotropinë	75-80	50.15	56.58	89,51
HCl 32%, 2% urotropinë	75-80	41.34	46.63	91,4
HCl 32%, 1% urotropinë, 1%formalinë	75-80	24.48	27.61	94,90
HCl 32%, 1% urotropinë, 100mg/lCuCl <sub>2</sub>	75-80	11.68	13.17	97,57

**Tabela 7.** Ndikimi i kombinimeve të ndryshme urotropin, formalinë dhe  $\text{CuCl}_2$  në uljen e shpejtësisë së korrozionit në  $75\text{-}80^{\circ}\text{C}$  në HCl 32%.

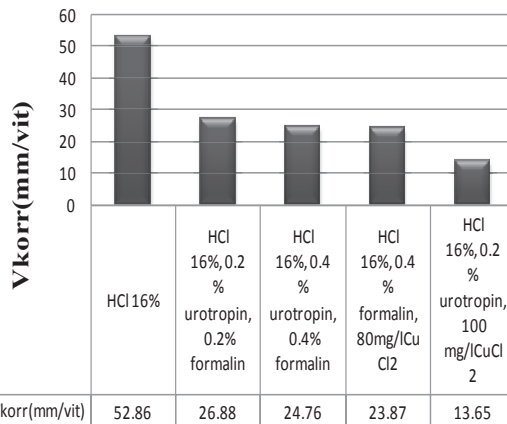


**Figura 5.** Efekti i kombinimeve të ndryshme inhibuese në uljen e shpejtësisë së korrozionit në  $75\text{-}80^{\circ}\text{C}$  për HCl 32%.

Tabela 8 jep kombinime të ndryshëm të inhibitorëve për të parë raportet më efektive që ndikojnë në uljen e shpejtësisë së korrozionit në HCl 16% në  $90^{\circ}\text{C}$ .

Tretësira e përdorur	$t^{\circ}\text{C}$	$V_{\text{korr}}$ ( $\text{g}/\text{m}^2$ orë)	$V_{\text{korr}}$ (mm /vit)	Efektiviteti mbrojtës E (%)
HCl 16%	90	46.86	52.86	
HCl 16% + 0.2% urotropinë+ 0.2% formalin	90	23.83	26.88	49,15
HCl 16% + 0.4% urotropinë+ 0.4% formalin	90	21.95	24.76	53,16
HCl 16% + 0.4% formalin+ 80mg/lCuCl <sub>2</sub>	90	21.16	23.87	55,05
HCl 16% + 0.2% urotropinë+ 100mg/lCuCl <sub>2</sub>	90	12.10	13.65	74,13

**Tabela 8.** Ndikimi i kombinimeve të inhibitorëve të ndryshëm në uljen e shpejtësisë së korrozionit në  $90^{\circ}\text{C}$  për HCl 16%.



**Figura 6.** Efektshmëria e kombinimeve të ndryshme urotropin formalin dhe  $\text{CuCl}_2$  në uljen e shpejtësisë së korrozionit për HCl 16% në  $90^{\circ}\text{C}$ .

Për HCl 16%, në  $90^{\circ}\text{C}$ , rezultat më të mirë jep: 0,2% urotropinë, 200 mg  $\text{CuCl}_2$ /100 ml. Shpejtësia e korrozioni ulet rreth 4 herë krahasuar me tretësirën pa inhibitor.

## PËRFUNDIME

1. Formalina 3% në HCl 22% ka efektivitet 91,57%, në temperaturën 25<sup>0</sup>C. Mbi 60°C vetitë e saj mbrojtëse ulen. Formalina me CuCl<sub>2</sub> kombinohet sipas:

Në HCl 22%:

a) 1,5% formalinë, 80 mg CuCl<sub>2</sub>/l në 25°C me efektivitet 91,34%. CuCl<sub>2</sub> i rrit 2.5 herë efektivitetin.

Në HCl 32%:

a) 0.8% formalinë, 100 mg CuCl<sub>2</sub>/l me efektivitet 69,43%. CuCl<sub>2</sub> i rrit 40% efektivitetin.

b) 1% formalinë, 100 mg CuCl<sub>2</sub>/l në 75-80°C me efektivitet 97,01%. CuCl<sub>2</sub> i rrit 13% efektivitetin.

2. Urotropina 3% në HCl 22% në 25<sup>0</sup>C ka efektivitet 92,84%. Ajo ka vlera mbrojtëse në temperatura > 60°C kombinuar me CuCl<sub>2</sub> sipas raporteve të mëposhtëm:

Në HCl 32% e 65-70<sup>0</sup>C

Urotropina 2,4% ka efektivitet 86,62%

0.4% urotropinë +100mgCuCl<sub>2</sub>/l ka efektivitet 85.15%.

Në HCl 32% e 75-80<sup>0</sup>C:

a) 1% urotropinë +1% formalinë me efektivitet 90,89% .

b) 1% urotropinë +100 mg CuCl<sub>2</sub>/l me efektivitet 97,57 % .

Në HCl 16% e 90<sup>0</sup>C:

0,2% urotropinë, 100 mg CuCl<sub>2</sub>/l me efektivitet 74,13%.

## LITERATURA

1. Mars G. Fontana, Corrosion Engineering, 1986, McGraw-Hill Book Company, USA

2. Hjuges.B. Engineering Stimulation.

3. Petani. P., Kodheli. Sh. (1988) Korrozioni në pusët e naftës nga lëngjet larëse.. Patos. Fondi i ish Q. K. Sh. H. Fier.

4. Corrosion inhibitors. Rosenfild.

5. G. Schmitt, (1997) "testing of Inhibitors" 4<sup>th</sup> Intensive Course in theory and practice of Corrosion inhibitors, organized by the Working Party "Corrosion Inhibitors" in cooperation with the European Federation of Corrosion at Dechema, Frankfurt am Main, February 24<sup>th</sup>-28<sup>th</sup>.

6. Jones, L. W. (1988) Corrosion and Water Technology for Petroleum Producers, Tulsa, Okla, Oil and Gas Consultants International.