

بررسی اثر بازدارنده تجاری ایمیدازولین بر خوردگی خطوط لوله انتقال گاز

با استفاده از روش EIS

حامد چاقروند^۱، محمد جعفر هادیان فرد^۲

چکیده

روش EIS یکی از پر کاربردترین روش ها برای بررسی تاثیر بازدارنده بر خوردگی است. از طریق این روش می توان اطلاعات زیادی را در رابطه با رفتار و بازدهی یک بازدارنده تعیین نمود. در این پژوهش بازدهی و تاثیر بازدارنده تجاری ایمیدازولین بر خوردگی خطوط لوله انتقال گاز مورد بررسی قرار گرفته است. به همین منظور از این بازدارنده در غلظت های گوناگون بهره گرفته شده و بازدهی آن در هر حالت با استفاده از داده های روش EIS محاسبه گردید که نتایج آن نشان از افزایش بازدهی با افزایش غلظت بازدارنده دارد اما در غلظت های بالاتر از ۸۰ ppm بازدارندگی تغییرات کمی دارد. همچنین نتایج آنالیز FTIR و تصاویر SEM به دست آمده برای تبیین رفتار خوردگی مورد استفاده قرار گرفته اند. در انتها با توجه به داده های به دست آمده نوع ایزوترم جذب بازدارنده به صورت ایزوترم جذب لانگمیر تعیین شده است. تغییرات انرژی آزاد جذب محاسبه شده معادل $252/33$ KJ/mol - نشان می دهد جذب به صورت فیزیکی انجام گردیده است.

واژه های کلیدی: بازدارنده تجاری ایمیدازولین، روش EIS، خطوط لوله انتقال گاز

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت دانشگاه شیراز، Hamed.Chaghervand@Gmail.com

۲- استاد بخش مهندسی مواد دانشگاه شیراز

۱. مقدمه

استخراج، بهره برداری، انتقال، پالایش و نگهداری نفت و گاز شامل مراحل مختلف و پیچیده ای است و یکی از معضلات موجود در این مراحل مشکلات ناشی از خوردگی می باشد [۱]. یکی از راههای جلوگیری از خوردگی در لوله های نفت و گاز استفاده از ممانعت کننده های خوردگی است. ترکیبی که به محیط به عنوان ممانعت کننده افزوده می شود غالباً حاوی سه عامل می باشد. (۱) یک یا چند ترکیب فعال ممانعت کننده، (۲) حلال پایه، (۳) افزودنی هایی که نقش پخش کننده و جلوگیری از تشکیل امولسیون را برعهده دارند [۲]. به دلیل عملکرد متفاوت بازدارنده ها، جهت به کار گیری در هر سیستم باید آنها را مورد بررسی قرار داد. روش الکتروشیمیایی طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی از بهترین روش های موجود برای ارزیابی بازدهی بازدارنده هاست. با استفاده از این روش می توان تاثیر غلظت ممانعت کننده ها را بر میزان خوردگی را تعیین و در صورت وجود، مقدار بهینه ی آن را مشخص کرد، همچنین این روش اطلاعات زیادی در رابطه با فرآیند جذب ممانعت کننده ارائه می نماید [۳].

۲. مواد، تجهیزات و روش ها

آلیاژی مورد بررسی در این پژوهش فولاد کربنی ASTM A106 Grade B مورد استفاده در خطوط لوله گاز بوده است. جدول ۱ نتایج آنالیز کوانتومتری انجام گرفته روی فولاد تحت بررسی را نشان می دهد. همچنین ممانعت کننده مورد استفاده در این پژوهش از نوع ممانعت کننده های تجاری ایمیدازولین بوده است. بررسی های الکتروشیمیایی با استفاده از یک الکتروود کار از جنس فولاد مورد نظر، الکتروود مرجع کالومل و یک الکتروود کمکی پلاتینی و در غلظت های گوناگون ممانعت کننده در محلول انجام پذیرفت. در این پژوهش از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات μ Autolab 3 به منظور بررسی رفتار خوردگی به روش امپدانس الکتروشیمیایی استفاده گردید. برای انجام آزمایشات در شرایط مورد نظر، نمونه های فلزی آماده سازی شد و سطوح تماس نمونه ها نیز به ۱ سانتی متر مربع کاهش یافت. این آزمایشات در محدوده ی فرکانس ۱۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز انجام شد. نرم افزارهای مورد استفاده در آزمایشات امپدانس نرم افزار اجرایی FRA و نرم افزار تحلیل داده EIS ANALYZER بود. محلول مورد استفاده در آزمایشات از ترکیبات مایع و گاز محلول موجود در لوله های انتقال گاز تشکیل گردیده است که همراه با گاز از داخل چاه خارج شده بود. طبق نتایج ارائه شده این محیط خورنده حاوی ترکیبات موجود در جدول ۲ می باشد.

جدول ۱ - نتايج آناليز کوانتومتري نمونه آلياژ فلزي تحت بردسي

عناصر آلياژي	کربن	منگنز	فسفر	گوگرد	سيليسيم	کرم	مس	موليبدن	نيکل	واناديوم
درصد عناصر	۰/۱۳۹	۰/۷۳۰	۰/۰۱۹	۰/۰۱۰	۰/۲۷۵	۰/۰۶۹	۰/۲۴۶	۰/۰۵۵	۰/۰۹۶	۰/۰۰۲

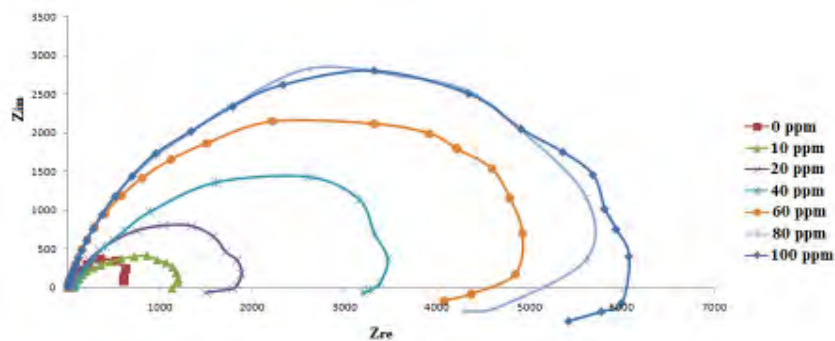
جدول ۲ - ترکيب شيميايي محلول خورنده

محتويات و مشخصات محلول	غلظت يون کلريد	غلظت بي کربنات	غلظت يون سولفات	غلظت يون آهن	غلظت يون منگنز	PH
مقدار	%/۱/۴	%/۰/۰۴	%/۰/۴	۱ppm	۶۹۴ppb	۵/۳۵

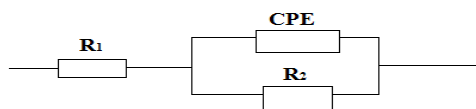
برای تعيين پیوند های ایجاد شده بين ممانعت کننده و سطح فلز، آناليز شيميايي به روش طيف سنجی عبوری اشعه ی مادون قرمز و با استفاده از دستگاه FTIR-Model 8300 انجام گرفت.

۳. آزمایشات طيف سنجی امپدانس الکتروشيميايي

آزمایشات امپدانس الکتروشيميايي در شرایط استاتیک، در حضور و عدم حضور بازدارنده و پس از طی ۲ ساعت غوطه وری درون الکترولیت انجام پذیرفت. شکل ۱ منحنی های نایکوئیست برای فولاد مورد نظر در محلول حاوی غلظت های متفاوت ممانعت کننده را نشان می دهد که با توجه به آن افزودن بازدارنده به محلول خورنده موجب افزایش قطر منحنی های امپدانس و در نتیجه باعث کاهش شدت جریان خوردگی و در نتیجه کاهش نرخ خوردگی فولاد مورد نظر شده است. قابل ذکر است که نمودارهای نایکوئیست حاصل برای نمونه در محیط خورنده در حضور بازدارنده و در فرکانس های پایین دارای یک حالت شبه القایی است. این حالت به فرآیند تنش زدایی از سطح به خاطر جذب یونهای منفی موجود در محلول و در حضور بازدارنده نسبت داده می شود [۴] و در برخی موارد نیز دلیل آن را انحلال مجدد فیلم پسیو یا انحلال فیلم ناشی از حضور بازدارنده دانسته اند [۵].



شکل ۱ - منحنی نایکوئیست فولاد در محلول خورنده در غلظتهای مختلف بازدارنده



شکل ۲ - مدار معادل مورد استفاده جهت ارزیابی منحنی های به دست آمده از آزمایشات امپدانس الکتروشیمیایی

نمودارهای نایکوئیست به دست آمده با انطباق با مدار معادل شکل ۲ مورد ارزیابی قرار گرفتند. مقادیر CPE با استفاده بر اساس رابطه (۱) محاسبه شده است.

$$CPE = Y_0 (\omega)^{n-1} \quad (1)$$

که در آن Y_0 ثابت CPE، ω فرکانس زاویه ای در شرایط حداکثر امپدانس موهومی و n توان CPE می باشد [۶]. با توجه به این نمودار CPE تحت عنوان عنصر فاز ثابت معرفی می گردد، R_2 نیز بیانگر مقاومت انتقال بار و R_1 مقاومت محلول را نشان می دهد. نتایج داده های امپدانس حاصل از انطباق نمودارهای نایکوئیست در جدول ۳ ارائه شده است. واضح است که افزایش مقاومت پلاریزاسیون و کاهش C_{dl} با افزایش غلظت بازدارنده بیانگر ایجاد فیلم مقاوم روی سطح و کاهش خوردگی فولاد می باشد. در واقع زمانی که ممانعت کننده با ثابت دی الکتریک پایین تر جایگزین مولکول های آب دارای ثابت دی الکتریک بالاتر در لایه دوگانه می شود، ظرفیت خازن لایه دوگانه کاهش می یابد [۶].

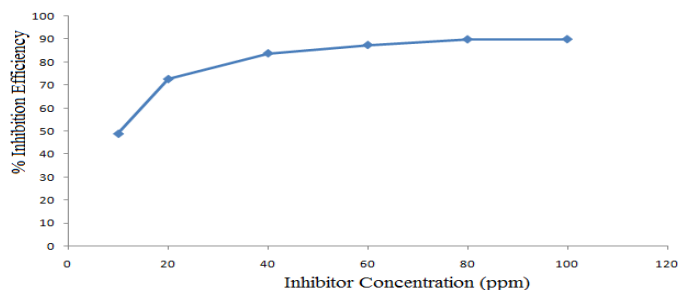
جدول ۳ - نتايج داده های امپدانس بدست آمده برای فولاد در محلول حاوی غلظت های گوناگون بازدارنده

غلظت بازدارنده (ppm)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \text{s}^n$)	n	Cdl (μFcm^2)
بدون بازدارنده	۶۰۳/۳	۴۹۵/۲	۰/۹۹۷۸	۴۹۳/۹
۱۰	۱۱۸۴	۳۱۵/۲	۰/۹۳۸۲	۲۹۵/۵
۲۰	۲۲۱۵/۶	۱۵۴	۰/۹۰۹۷	۱۳۸/۴
۴۰	۳۷۵۵/۳	۷۵/۴	۰/۸۸۳۳	۶۳/۸
۶۰	۴۸۴۸/۱	۲۸/۶	۰/۸۸۱۲	۲۱/۹
۸۰	۶۰۳۶	۲۱/۴	۰/۸۷۹۶	۱۶/۱
۱۰۰	۶۰۷۴/۲	۲۱/۱	۰/۸۷۶۹	۱۵/۸

شکل ۳ نمودار تغییرات درصد بازدارندگی بر حسب تغییرات غلظت بازدارنده را نشان می دهد. مقادیر درصد بازدارندگی بنا بر رابطه (۲) به دست آمده است.

$$\% IE = \left(1 - \left(\frac{R_p^0}{R_p^{inh}}\right)\right) \quad (2)$$

که در آن R_p^0 مقاومت پلاریزاسیون در عدم حضور بازدارنده و R_p^{inh} مقاومت پلاریزاسیون در حضور بازدارنده است [۷].

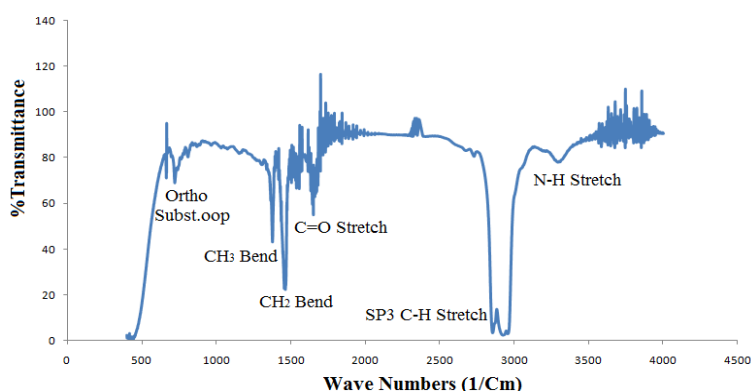


شکل ۳ - تغییرات درصد بازدارندگی ممانعت کننده E903i در محلول خورنده بر حسب تغییرات غلظت ممانعت کننده

همانطور که در شکل ۳ نشان داده شده است، بازدهی برای ۱۰۰ ppm بازدارنده تا مقدار ۹۰/۰۶ درصد افزایش یافته است. نکته قابل توجه در این نمودار این است که با افزایش غلظت ممانعت کننده، درصد تغییرات بازده کاهش یافته و تفاوت محسوسی بین غلظت های ۸۰ ppm و ۱۰۰ ppm دیده نمی شود به طوریکه درصد بازدارندگی در ۸۰ ppm برابر با ۹۰ درصد و در ۱۰۰ ppm برابر با ۹۰/۰۶ می باشد.

۴. آنالیز FTIR

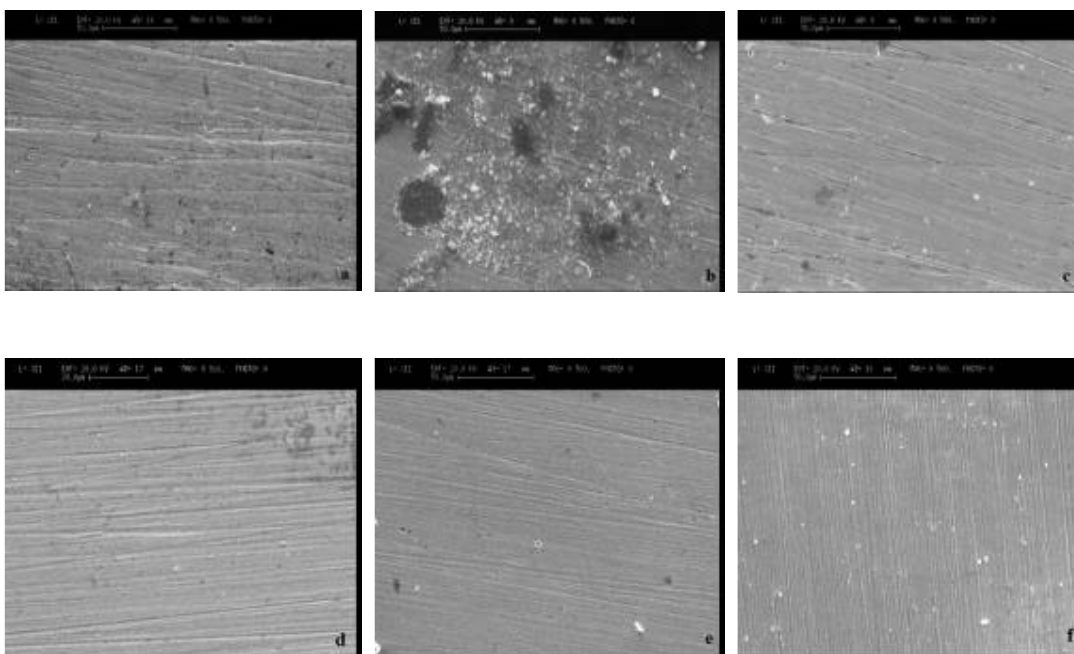
شکل ۴ نتایج آنالیز توسط اشعه ی مادون قرمز را نشان می دهد. واضح است که یکی از پیوند های تشکیل شده بر روی سطح فلز را گروه عامل جذبی دارای ترکیبات آلی نیتروژن دار به همراه رشته های هیدروکربنی تشکیل می دهند. پیک های ناشی از N-H که در فرکانس ۳۲۹۱/۳ هرتز مشخص است نشان دهنده ی جذب کششی این پیوندها هستند. پیوند های C=O با سطح فلز نیز که در فرکانس ۱۶۴۸/۱ نشان داده شده اند در انتهای شاخه های هیدروکربنی حضور دارند. پیک قوی SP³ C-H نشان دهنده ی دیگر پیوند های کششی موجود در لایه بازدارنده بوده که این پیوند ها در زنجیره های هیدروکربنی ممانعت کننده حضور دارند. در نمودار مربوط به ممانعت کننده همراه با ترکیبات پیوندی CH₂ و CH₃ که به ترتیب در فرکانس های ۱۴۶۳/۹ و ۱۳۷۸/۵ هرتز دیده می شوند، پیوند C-H نیز در ۷۳۲ هرتز با شدتی کمتر ملاحظه می گردد که این قسمت ها نیز در قسمت زنجیره هیدروکربنی حاضر هستند.



شکل ۴ - نتایج آنالیز FTIR

۵. نتايج آناليز سطحی میکروسکوپ SEM

شکل ۵ تصاویر SEM مربوط به نمونه های فلزی غوطه ور شده در شرایط مورد آزمایش را نمایش می دهد. چنانکه مشخص است حالت a مربوط به فلز قبل از غوطه وری در محیط خورنده بوده و با مقایسه آن با تصویر b نمایانگر خوردگی محلول است، اما در حالت c که بازدارنده به مقدار ۱۰ ppm مورد استفاده قرار گرفته است لایه بازدارنده روی سطح فلز مانع از خوردگی می گردد. در تصویر d که مربوط به نمونه قرار گرفته در محلول حاوی ۴۰ ppm مانع کننده است لایه بازدارنده یکنواخت تر و با ضخامت بیشتری روی فلز تشکیل می شود. با توجه به تصاویر e و f که به ترتیب مربوط به نمونه های آزمایش شده در محلول های حاوی ۸۰ ppm و ۱۰۰ ppm بازدارنده بوده اند لایه ضخیم تر است اما تفاوت چندانی میان این تصاویر قابل رویت نیست که این امر نتایج قبل را تایید می کند.



شکل ۵ - تصاویر SEM از نمونه های فلزی غوطه ور شده در محلول با غلظت های گوناگون بازدارنده

۶. ایزوترم جذب ممانعت کننده

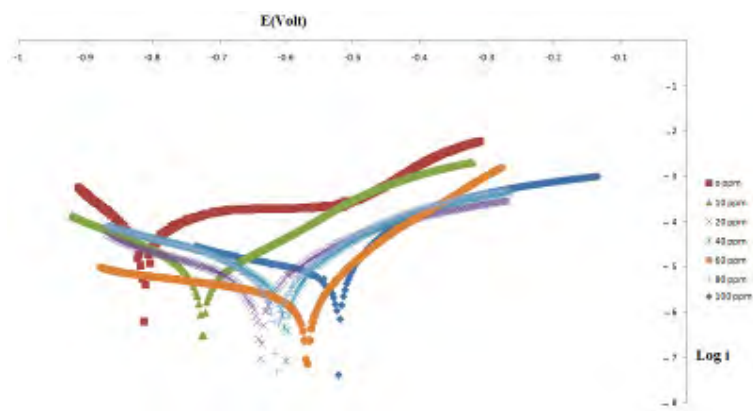
رفتار بازدارنده ها در سیستم های گوناگون ارتباط زیادی با نوع ایزوترم جذب بازدارنده در یک فرآیند دارد. بیان ریاضی و ارتباط پارامترهای ایزوترم جذب لانگمیر که در مورد اغلب بازدارنده های آلی مورد استفاده در صنایع نفت و گاز دیده می شود به صورت زیر است [۸].

$$\frac{C}{1-C} = K_{ads} \cdot C \quad (۴)$$

که در آن K_{ads} ثابت تعادل فرآیند جذب ممانعت کننده، C غلظت ممانعت کننده و C کسر پوشیده شده سطح به وسیله ممانعت کننده می باشد. کسر پوشیده شده سطح به وسیله ممانعت کننده از رابطه ی زیر قابل محاسبه خواهد بود [۹].

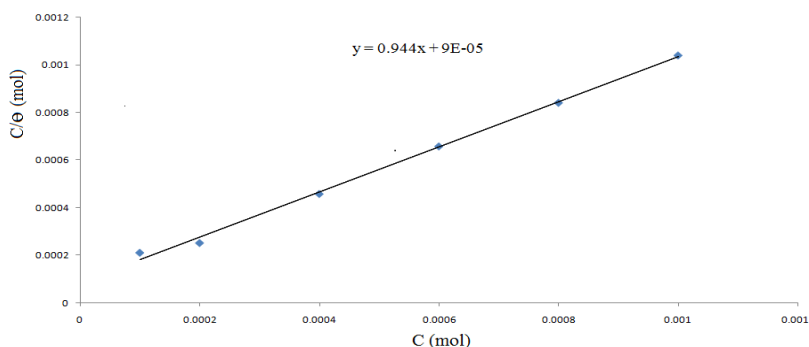
$$= 1 - \frac{i_{inh}}{i_0} \quad (۵)$$

که در آن i_0 چگالی جریان خوردگی در حالت فقدان بازدارنده و i_{inh} چگالی جریان خوردگی در حالت حضور بازدارنده می باشد. این جریان ها با استفاده از آزمایشات پلاریزاسیون به دست آمده اند که نمودارهای آن در شکل زیر آمده است.



شکل ۶ - نمودارهای پلاریزاسیون به دست آمده در شرایط گوناگون آزمایشات

به این ترتیب پس از رسم منحنی تغییرات $\frac{C}{\theta}$ بر حسب C می توان به نوع ایزوترم جذب پی برد. چنانکه در شکل (۷) ملاحظه می گردد شیب خط ترسیم شده تقریباً برابر با مقدار واحد بوده و ممانعت کننده از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می نماید.



شکل ۷- نمودار ایزوترم جذب لانگمیر برای فولاد در محیط خورنده در حضور ممانعت کننده

مقدار ثابت تعادل فرآیند جذب ممانعت کننده از طریق برونیایی قابل محاسبه می باشد و می توان با استفاده از K_{ads} و معادله زیر تغییرات انرژی آزاد را تعیین و با توجه به آن، نوع جذب فیزیکی یا شیمیایی در فرآیند مورد بررسی را تعیین نمود [۹].

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (6)$$

که در این رابطه ΔG_{ads} تغییرات انرژی آزاد ناشی از جذب، T دمای کلوین و R ثابت جهانی گازها می باشد. بنابر معادله بهترین خط عبور کرده از نقاط رسم شده در نمودار $\frac{C}{\theta} - C$ مقدار ثابت تعادل فرآیند جذب معادل $11/1$ KJ/mol به دست می آید. با توجه به رابطه (۶) و ثابت تعادل فرآیند مقدار انرژی آزاد جذب در دمای 27 درجه سانتی گراد برابر با مقدار $-33/252$ KJ/mol به دست آمده و نشان می دهد فرآیند خود به خودی است. از آنجایی که مقدار تغییرات انرژی آزاد 40 KJ/mol - یک مقدار مرزی بین جذب فیزیکی و شیمیایی ممانعت کننده ها بر سطح فلز محسوب می شود، لذا مقدار به دست آمده بیش از آن تاییدی بر جذب فیزیکی ممانعت کننده بر روی سطح خواهد بود [۹].

نتیجه گیری

- ۱) افزایش غلظت بازدارنده تجاری ایمیدازولین خوردگی سیستم خطوط لوله گاز را شدیداً کاهش می دهد که این امر با توجه به کاهش ظرفیت خازنی و افزایش مقاومت پلاریزاسیون مشاهده می گردد.
- ۲) غلظت ۸۰ ppm بازدارنده با توجه به رسیدن بازدهی به مقدار ۹۰ درصد و اختلاف اندک راندمان این حالت با مقدار این پارامتر در غلظت بالاتر بازدارنده، به عنوان غلظت بهینه در شرایط استاتیک محلول خورنده موجود در خطوط انتقال گاز معرفی می گردد.
- ۳) جذب بازدارنده مذکور به صورت فیزیکی و از طریق گروه های نیتروژن دار بر روی سطح انجام گرفته و از ایزوترم جذب لانگمیر تبعیت می نماید.

۷. منابع و مراجع

- 1- P. Roberge, Handbook of Corrosion Engineering, 1st Edition, McGraw-Hill, 1999.
- 2- P. Jackman and L.M. Smith .L.M, Advances in Corrosion Control and Materials In Oil and Gas Production, IOM Communications Ltd, 1999.
- 3- R. Kelly and J. Scully, Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, 2003.
- 4- M. Behpou, S.M. Ghoreish and N. Soltani, "Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution", Corrosion Science , 50, 2008, 2172- 2178.
- 5- R. Solma and G. Kardas, "Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media", Electrochimica Acta, 53, 2008, 5941-5952.
- 6- Z. Tao, S. Zhang and W. Li, "Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives", Corrosion Science, 13, 2009, 78-81.
- 7- H. Ashassi-Sorkhabi, N. Ghalebsaz-Jeddi, F. Hashemzadeh and H. Jahani, " Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid by some polyethylene glycols", Electrochimica Acta , 51, 2006, 3848-3854.
- 8- X. Zhang, F. Wang, Y.He, and Y. Du, "Study Of The Inhibition Mechanism Of Imidazoline Amide On CO2 Corrosion Of Armco Iron", Corrosion Science , 43, 2001, 1417-1431.
- 9- O.K. Abiola, "Adsorption of (4-amino-2-methyl-5-pyrimidinyl methylthio) acetic acid on mild steel from hydrochloric acid solution", Corrosion Science, 83, 2006, 315-322.

Evaluation of the effect of commercial imidazoline inhibitor on gas transformation pipelines corrosion by use of EIS method

Hamed Chaghervand*, Mohammd Jafar Hadianfard

** Materials and Metallurgical Engineering Department, Iran University of Shiraz, Iran
Hamed.Chaghervand@Gmail.Com*

Abstract

EIS method is one of the most applicable methods for evaluation the effect of inhibitors on corrosion. The most information in relation with behavior and effect of inhibitor can determined by this method in this research, efficiency and effect of commercial imidazoline inhibitor on gas transformation pipeline corrosion are evaluated. therefore different concentrations of the inhibitor is used and the efficiency is calculated by the use of EIS method data in each state that results show increase of efficiency by increase of inhibitor concentration, but at concentrations upper than 80 ppm the efficiency have a few change. also the FTIR analysis results and SEM pictures are used to express the corrosion behavior. Lastly the type of inhibitor adsorption isotherm is determined to Langmuir adsorption isotherm. Calculated change in free energy equal to -33.252 KJ/mol show the physical adsorption.

Keywords: commercial imidazoline inhibitor, EIS method, gas transformation pipelines