

مطالعه موردی

مروری بر مکانیزم خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های ترش در صنایع نفت و گاز

نادر کمالی^{۱*}، مهدی جاویدی^۲

^۱ کارشناس ارشد، ^۲ دانشیار، دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

* نویسنده مسئول: nader.kamali@shirazu.ac.ir

تاریخ ارسال: ۱۴۰۰/۱۲/۲۰ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۳/۲۰

چکیده

این مقاله مروری بر خوردگی ترش فولاد کربنی ساده و ساختار شناسی آن در محیط ترش حاوی CO_2 و H_2S و بازدارنده‌های خوردگی مناسب در این محیط می‌باشد. فولاد ساده کربنی به دلیل خواص مکانیکی مطلوب قیمت پائین عمده‌ترین آلیاژ مورد استفاده جهت ساخت تجهیزات فرایندی و سیستم‌های لوله کشی صنعتی و خطوط لوله در مراحل بهره‌برداری، پالایش و انتقال نفت و گاز می‌باشد. با این وجود در محیط‌های ترش فولاد کربنی ساده با نرخ بالایی خورده می‌شود که این نوع خوردگی به ویژه در جریان‌های چند فاز با نرخ بالاتری رخ می‌دهد. استفاده از بازدارنده‌های خوردگی یکی از روش‌های منطقی و از دیدگاه اقتصادی، باصرفه به منظور مقابله با خوردگی در این محیط هاست. در این پژوهش سعی شده تا به سیر پیشرفت بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های ترش از گذشته تا به امروز از جمله بازدارنده‌هایی با ترکیبات معدنی همچون سدیم سولفات و یا ترکیبات آلی که به چهار دسته کلی بازدارنده‌های پایه آمین و ایمیدوزالین و پلیمری و مواد فعال سطحی Gemini تقسیم می‌شوند، پرداخته و نقاط قوت و ضعف هر یک بیان شود.

واژه‌های کلیدی: بازدارنده خوردگی، خوردگی ترش، بازدارنده معدنی، بازدارنده آلی

Case Study

A Review of Corrosion Mechanisms and Corrosion Inhibitors in Sour Environments in the Oil and Gas Industry

N. kamali ¹, M. Javidi ²

¹ M.Sc, ² Associate Professor, Faculty of Materials Engineering, Shiraz University, Shiraz, Iran

* Corresponding Author: nader.kamali@shirazu.ac.ir

Submission: 2022, 03, 11 Acceptance: 2022, 06, 10

Abstract

This article is an overview of carbon steel corrosion and its corrosion product structure in acid medium containing H₂S and CO₂ and suitable corrosion inhibitors in this environment. Carbon steel is the main construction material for process equipment, piping system and transmission pipelines because of its availability and reasonable cost. However, in acidic environments, which containing H₂S gas, carbon steel corrodes at high rates, especially in multiphase flows corrodes at higher rates. The use of corrosion inhibitors is one of the logical and, from an economic point of view, cost-effective strategy to combat corrosion in these environments. In this study, the development of corrosion inhibitors in acidic environments from the past to the present, including inhibitors with mineral compounds such as sodium sulfate or organic compounds, which are divided into four general categories of inhibitors of Amine, Imidazoline, Polymeric and Gemini, has been investigated.

Keywords: Corrosion inhibitor, Sour corrosion, Mineral inhibitor, Organic inhibitor

۱- مقدمه

صنایع نفت و گاز بخش اصلی اقتصاد جهان را در دست دارند به گونه‌ای که امروزه ۲ تا ۳ درصد از اقتصاد جهان با درآمد سالانه حدود ۲ تریلیون دلار را در بر می‌گیرند و علاوه بر آن تخمین زده شده که تا سال ۲۰۴۰ بیش از ۲۵٪ سوخت مورد نیاز جهان را تشکیل دهند [۲۱]. اما این صنعت با مشکلات جدی در زمینه خوردگی خطوط لوله و مخازن نگهداری در حین تولید، انتقال و ذخیره‌سازی محصولات دست به گریبان است. عموم ذخایر نفت و گاز طبیعی باقی‌مانده (ذخایری که اکتشاف و استخراج نشده‌اند) در مناطق سخت و حساسی چون آب‌های عمیق و مناطق دور از دسترس در قطب‌ها و... قرار دارند که دسترسی به این مخازن و برداشت از آن‌ها را غیرممکن کرده است. شرایط محیطی غالب در مخازن نفت و گاز همچون دما و فشار بالا، حضور گازهای اسیدی چون H_2S و CO_2 و کلریدها باعث شده تا با بوجود آمدن پدیده خوردگی در تجهیزات، مشکلات ناشی از برداشت و پالایش حامل‌های انرژی و هزینه‌های ناشی از آن را روز به روز افزایش دهد [۴ و ۵].

خوردگی ترش مشکل دیرینه‌ای است که مهندسین در صنایع نفت و گاز با آن روبرو هستند و اولین بار در دهه ۱۹۴۰ در چاه‌های نفت لوئیزیانا در ایالت تگزاس آمریکا گزارش شده است [۶ و ۷]. خوردگی ترش یک کلمه مرسوم برای معرفی نوعی خوردگی در محیط‌های آبی (خوردگی تر) است که در حضور میزان قابل توجهی از گازهای اسیدی H_2S و CO_2 رخ می‌دهد که عموماً از آن به منظور بیان خوردگی کلی و موضعی در فولادهای کربنی ساده و کم‌آلیاژ استفاده می‌شود. بر اساس استاندارد NACE MR0175 فشار جزئی سولفید هیدروژن برای آنکه بر روی نوع و مکانیزم خوردگی اثر گذار باشد می‌بایست بیش از ۰/۳ کیلوپاسکال باشد [۸ و ۶۷].

در سرتاسر جهان تعداد چاه‌های نفت و گاز حدود ۹۵۰,۰۰۰ عدد تخمین زده شده که یک سوم آن‌ها بدلیل حل شدن گازهای ترش در آن‌ها، سیال خروجی از این چاه‌ها به شدت خورنده می‌باشد. با افزایش عمر چاه (مدت زمانی که از آن برداشت

می‌شود) نسبت میزان آب موجود به منابع نفت و گاز موجود در مخازن افزایش می‌یابد که این امر خود باعث افزایش هرچه بیشتر انحلال گازهای ترش در آب و در نتیجه افزایش خوردن بودن محیط می‌شود. علاوه بر آن در برخی موارد به منظور افزایش فشار درون چاه و در نتیجه‌ی آن استخراج نفت و گاز، آب دریا را به درون چاه تزریق می‌کنند که این امر خود میزان آب موجود در چاه و خوردگی محیط را افزایش می‌دهد [۹-۱۱]. استخراج و انتقال نفت و گاز ترش، مواد و تجهیزات را در خطر خوردگی به‌ویژه خوردگی موضعی ناشی از H_2S و CO_2 قرار می‌دهد. زمانی که H_2S در دمای پایین در سیال وجود داشته باشد یک لایه نازک (فیلم) سولفید آهن در اثر خوردگی فولاد بر روی سطح ایجاد می‌شود که این یک لایه محافظ است. حال اگر این لایه به صورت موضعی از بین رود، خوردگی موضعی با نرخ بالا رخ خواهد داد که بسیار مخرب است [۸ و ۱۲].

در عین حال خوردگی فلزات امری غیر قابل اجتناب است، که دانشمندان و مهندسان همواره در تلاش برای بهبود استراتژی‌ها برای کاهش نرخ خوردگی تا کمترین حالت ممکن بوده‌اند. روش‌های مختلفی برای کاهش خوردگی ارائه شده که از جمله روش‌های کارآمد و موثر در مقابله با خوردگی می‌توان به انتخاب مناسب مواد برای کاربردهای مختلف، بکارگیری سیستم‌های حفاظت کاتدی و آنودی، کاهش خوردگی محیط، استفاده از پوشش‌های محافظ، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی و بهبود طراحی سیستم اشاره داشت. یکی از روش‌های مهم و کارآمد جهت کنترل خوردگی در محیط ترش، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در خطوط انتقال و ظروف و تجهیزات فرایندی و سیستم‌های لوله‌کشی صنعتی می‌باشد [۱۳].

۲- خوردگی ترش فولاد و عوامل موثر

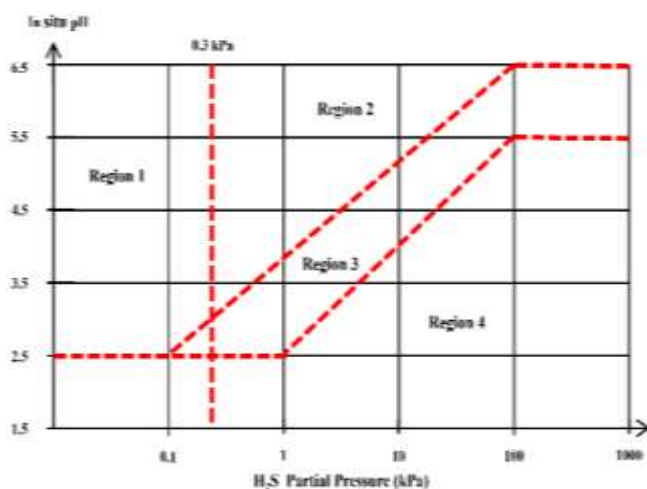
خوردگی ترش یک معضل دیرینه در صنایع وابسته به نفت و گاز است. خوردگی ترش بیان‌کننده نوعی خاص از خوردگی

فلزات به ویژه فولادها در یک محیط آبی حاوی گازهای اسیدی H_2S و CO_2 است [۶ و ۷].

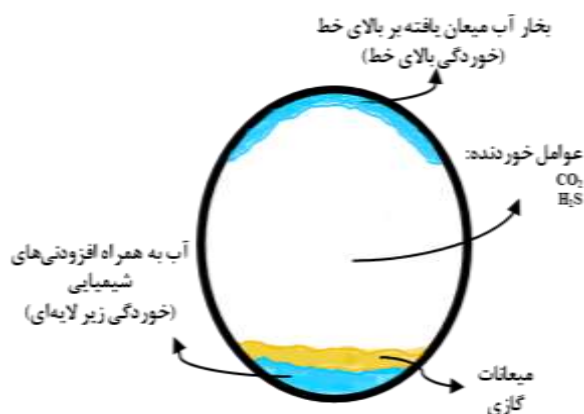
این نوع خوردگی در خطوط انتقال گاز چند فازي بسیار شایع است. شکل ۱ سطح مقطع یک لوله‌ی چند فازي مایع-گاز که مایعات و گازهای متفاوتی در آن وجود دارد را نشان می‌دهد. تمامی آبی (آب و آب نمک در سطح پائینی و بخار میعان شده در نیمه بالایی) که سطح داخلی را تر می‌کنند باعث رخ دادن خوردگی ترش می‌شوند [۸]. اما غلظت گاز H_2S باید به اندازه کافی بالاتر از غلظت گاز CO_2 باشد تا بر مکانیزم خوردگی اثرگذار باشد. براساس استاندارد بین‌المللی مهندسی خوردگی NACE MR0175، فشار جزئی گاز هیدروژن سولفید می‌بایست بالاتر از ۰/۳ کیلوپاسکال باشد [۶۷].

طبق این استاندارد که در شکل ۲ نیز نشان داده شده، مکانیزم خوردگی در حضور گازهای H_2S و CO_2 به چهار ناحیه کلی تقسیم بندی می‌شود. در ناحیه‌ی شماره ۱ فشار جزئی

گاز H_2S بسیار جزئی و کم است، بنابراین مکانیزم غالب بر خوردگی، خوردگی شیرین یا همان خوردگی CO_2 است. در ناحیه‌ی شماره ۲ فشار جزئی گاز H_2S کمی بیشتر از حد بحرانی است که کمتر از آن اثری بر مکانیزم خوردگی ندارد و باعث خوردگی ترش می‌شود، در ناحیه‌ی شماره ۳ فشار جزئی گاز H_2S به اندازه‌ای است که یک خوردگی متوسط را سبب می‌شود که یک تغییر کوچک در فشار جزئی گاز H_2S (pH_2S) بر روی فرآیند اثر می‌گذارد و در نهایت در ناحیه‌ی شماره ۴، فشار جزئی گاز H_2S به حدی بالا است که باعث خوردگی ترش شدید می‌شود و pH موضعی محیط بسیار کم است. در قسمتی دیگر از این استاندارد برای تعیین مکانیزم غالب بر خوردگی در یک سیستم حاوی CO_2 و H_2S آمده است که، اگر نسبت pCO_2/pH_2S کمتر از ۲۰ باشد خوردگی سولفید هیدروژن و اگر pCO_2/pH_2S بیشتر از ۵۰۰ باشد خوردگی کربن دی‌اکسید غالب است و در بازه بین این دو ترکیبی از هر دو مکانیزم اتفاق می‌افتد [۶۵ و ۶۷].



شکل ۲ - نواحی عملیاتی خوردگی ترش بر مبنای فشار جزئی گاز H_2S بر اساس استاندارد NACE MR0175 [۶۷].



شکل ۱ - نمای شماتیک سطح مقطع خط لوله انتقال گاز چند فازي حاوی گاز H_2S [۸].



در اینجا K_{H_2S} ثابت انحلال و K_1 و K_2 به ترتیب ثابت های یونیزه شدن اولیه و ثانویه اند.

۲-۱- واکنش آندی - انحلال آهن

در مرحله اول انحلال یون bisulfide (HS^-) به عنوان Complexing agent و در مرحله دوم یون S^{2-} ایجاد می‌شود که طی آن دو الکترون در دو مرحله انتقال می‌یابد و نرخ یکی از مراحل که کندتر است، نرخ انحلال و نرخ انجام واکنش آندی را مشخص می‌کند و در نتیجه آن یون $FeSH^+$ ایجاد و پس از آن منجر به تشکیل لایه‌ی سولفید آهن که عموماً دارای ساختار Mackinawite است و یا یون Fe^{2+} محلول می‌شود [۸].

۲-۲- واکنش کاتدی - احیای هیدروژن

در طی فرآیند انحلال آهن (واکنش آندی)، تشکیل هیدروژن، واکنش کاتدی غالب و اصلی است. با این حال علاوه بر یون هیدروژن گونه‌های دیگر همچون H_2CO_3 ، H_2S ، HCO_3^- و HS^- نیز الکترون‌های تولیدی را در واکنش کاتدی مصرف می‌کنند. نرخ انجام واکنش کاتدی متناسب با غلظت یون H^+ و H_2S است. در نواحی‌ای که نرخ خوردگی بالا است، سرعت انتقال جرم (برای انجام واکنش‌های کاتدی) بر روی نرخ واکنش اثر می‌گذارد [۸]. واکنش کاتدی ممکن است علاوه بر سطح فولاد بر روی لایه‌ی سولفید آهن یا رسوبات رسانایی که در تماس الکتریکی با سطح فولاد هستند رخ دهد و حتی در لایه‌های متخلخل از سولفید آهن و رسوبات سطح، ناحیه‌ی کاتدی بسیار بیشتر از سطح فولاد (ناحیه‌ی آندی) است که باعث ایجاد پدیده خوردگی گالوانیک قابل توجهی می‌شود [۱۷].

۲-۳- ساختار شناختی خوردگی ترش

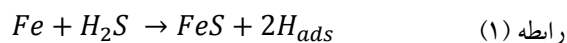
خوردگی ترش با مکانیزم‌های مختلفی رخ می‌دهد که هر کدام شاخصه‌های مختلفی دارند و به دو دسته کلی خوردگی یکنواخت/عمومی و موضعی تقسیم بندی می‌شود.

۲-۳-۱- خوردگی حفره‌ای، شیاری و لبه‌ای

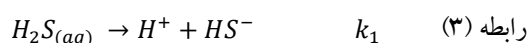
نوعی خوردگی موضعی است که به یک نقطه یا سطح کوچک محدود شده و منجر به تشکیل حفره می‌شود. ویژگی

فولاد کربنی ساده بدلیل دارا بودن خواص مکانیکی مطلوب و قیمت به نسبت پائین ماده سازنده خطوط انتقال، مخازن، لوله‌ها و تجهیزات زیر دریا در صنایع نفت و گاز ترش است، که در محیط‌های ترش با نرخ بالایی خورده می‌شود. تجربیات و مطالعات در این زمینه نشان می‌دهد که فیلم سولفید آهن که طی خوردگی ترش بر روی سطح تشکیل شده می‌تواند برای مدت زمانی طولانی مانع خوردگی شود. مهم‌ترین نوع خوردگی موضعی در محیط‌های ترش به عنوان خوردگی زیر لایه‌ای و خوردگی بالای خط می‌باشد. خوردگی زیر لایه‌ای زمانی رخ می‌دهد که لایه محافظ FeS یا رسوبات روی سطح در نتیجه تنش یا استحاله فازی دچار شکست موضعی شود و خوردگی بالای خط نیز در اثر میعان بخار آب حاوی گازهای اسیدی موجود در فاز گاز بر ناحیه بالای خط لوله در موقعیت بین ساعت ۱۱ تا ۱۳ از مقطع خط لوله رخ می‌دهد [۱۴].

خوردگی ترش در اثر یک سری واکنش‌های پیچیده شیمیایی و الکتروشیمیایی رخ می‌دهد. این خوردگی زمانی به وقوع می‌پیوندد که یک ماده فلزی با محلول آبی حاوی H_2S در تماس قرار گیرد. ساده‌ترین و خلاصه‌ترین واکنش، اکسید شدن آهن و تبدیل آن به Fe^{2+} و در مقابل احیای پروتون (یون H^+) و تبدیل آن به هیدروژن اتمی است. هیدروژن اتمی بر روی سطح کاتد با یک اتم هیدروژن دیگر ترکیب می‌شود و گاز هیدروژن متصاعد می‌کند، یا آنکه جذب سطح فولاد شده و باعث تردی هیدروژنی و در ادامه منجر به خوردگی توأم با تنش و ترک ناشی از تردی هیدروژنی می‌شود [۸].



فرایند خوردگی ترش با حل شدن گاز سولفید هیدروژن در آب و تجزیه‌ی H_2S محلول به H^+ و HS^- آغاز می‌شود، که در این مرحله بر اساس pH الکترولیت سه ترکیب سولفور دار زیر ایجاد می‌شود [۱۵ و ۱۶]:

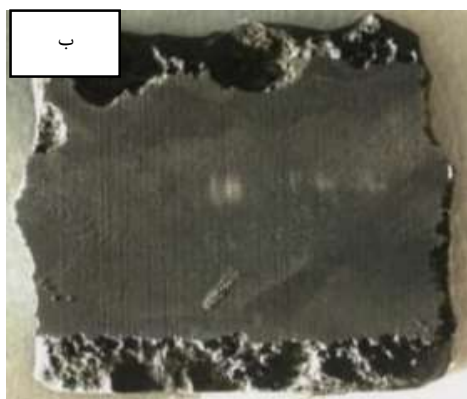


کاهش جرم و خوردگی آن مربوط به خوردگی لبه‌ای است. دلیل اصلی این نوع خوردگی، اثر گالوانیک ناشی از لایه‌ی رسانای سولفید آهن و سطح فولاد است، که در اثر تلاطم سیال شدت می‌یابد [۱۹].

۲-۴- محصولات خوردگی و لایه‌ی سطحی

خوردگی آهن و فولاد در محیط آبی حاوی گاز H_2S منجر به راسب شدن سولفید آهن می‌شود که گونه‌های متفاوت با ساختار، کریستالوگرافی، ضرایب استوکیومتری و خواص فیزیکی‌های متفاوتی را شامل می‌شود. سولفید فلزات در حالت کلی کووالان‌تر از اکسیدهای همان فلزات است. سولفیدها به دلیل خاصیت قطبی شدن بالایی که دارند می‌توانند ساختار لایه‌ای ایجاد کنند. در جدول ۱ مشخصه‌هایی اعم از ساختار کریستالی، ثابت انحلال و خواص الکتریکی گونه‌های مختلف سولفید آهن نشان داده شده است. ساختار Pyrrhotite با نسبت استوکیومتری ۱:۱ کمترین میزان انحلال را در بین سولفیدهای آهن دارد، اما با این وجود محصول اولیه‌ی خوردگی ترش نیست و برعکس، نرخ تولید سولفید آهن با ساختار Mackinawite و سولفید آهن آمورف بسیار بالاتر است که تبدیل آن‌ها به ساختار Pyrrhotite در دمای کمتر از $100^\circ C$ بسیار آهسته است [۲۰-۲۲].

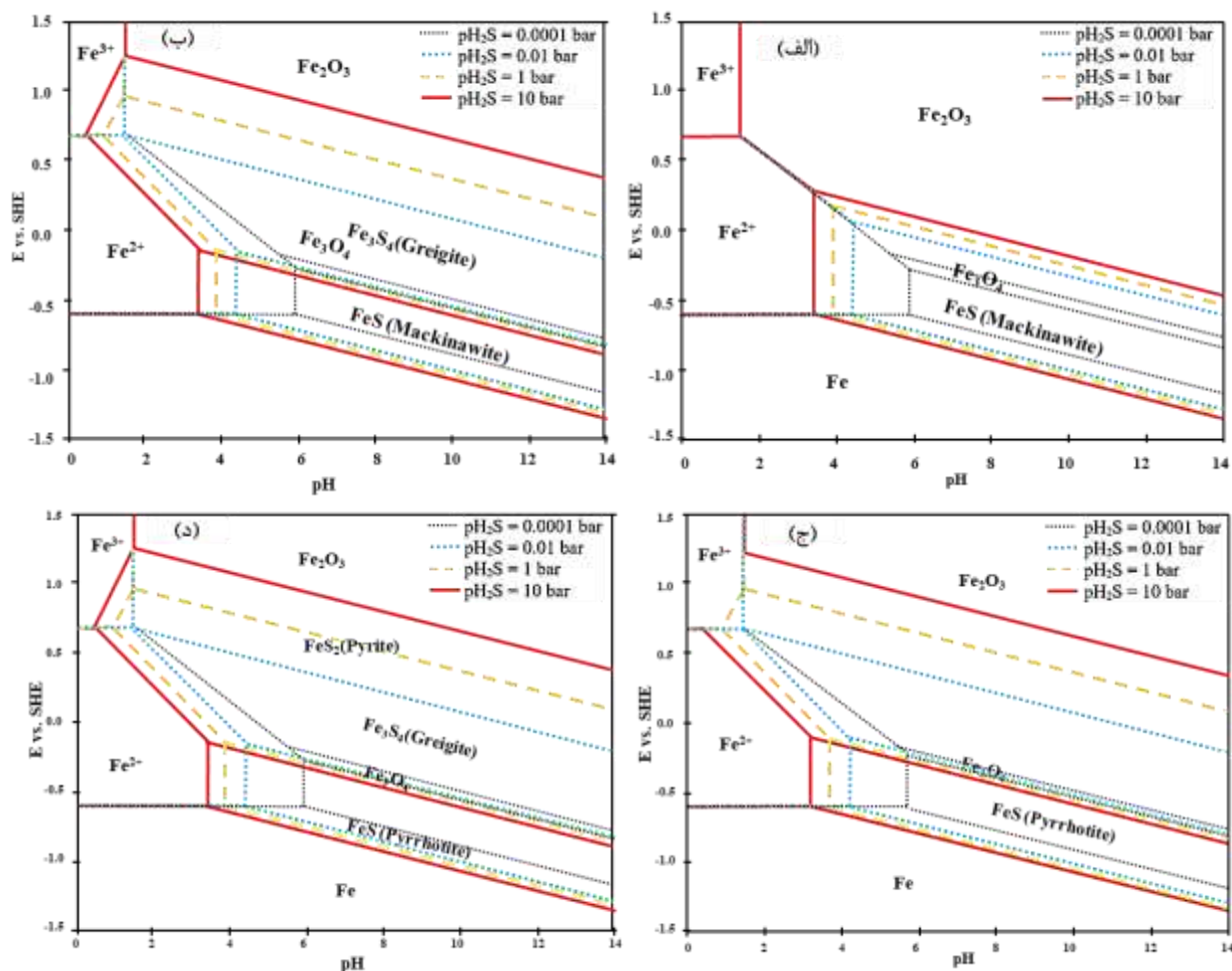
ذاتی لایه‌ی FeS که به دلیل خوردگی ترش بر روی سطح فولاد ایجاد شده، باعث نوعی خوردگی موضعی می‌شود [۱۸]. حفره‌های پهن و بزرگ و نیز همانطور که در شکل ۳ (الف) نشان داده شده خوشه‌ای از حفره‌های کنار هم که در نتیجه خوردگی حفره‌ای در محیط ترش بوجود آمده اند منجر به شکست و یا نشتی می‌شوند. به گونه‌ای که گروهی از حفره‌های کوچک می‌توانند به یکدیگر متصل شوند و باعث ایجاد حفره‌های بزرگ و پهن شوند [۱۹]. نوعی خوردگی موضعی است که در زیر یا مجاور ناحیه‌ای که بوسیله‌ی یک لایه و یا پوشش محافظ از تماس مستقیم با محیط محافظت شده رخ می‌دهد. خوردگی لبه‌ای و شیاری عموماً ناشی از اثرات هندسه قطعه‌ی فلزی است، اما با این وجود بدان معنا نیست که این اتفاق غیر مرتبط با شرایط محیط صنعت است. در شرایط آزمایشگاهی مشاهده شده که محصولات خوردگی اولیه با ساختار Mackinawite از روی سطح فلز ترک خورده و ورقه ورقه می‌شود. اگر نرخ رشد این لایه بوسیله‌ی اعمال یک جریان اضافی یا افزایش غلظت محلول الکترولیت و... بیشتر شود احتمال ایجاد تنش و ترک بالاتر می‌رود. شکل ۳ (ب) خوردگی شیاری شدید فولاد X۶۵ در یک محیط با pH ثابت که طی ۲۵ روز صورت گرفته را نشان می‌دهد. در مرکز این قطعه هیچ نوع خوردگی موضعی رخ نداده و مقدار کمی خوردگی یکنواخت روی داده است، پس تمامی



شکل ۳- خوردگی ترش فولاد X۶۵: (الف) خوردگی حفره‌ای و تشکیل خوشه (ب) خوردگی لبه‌ای [۱۹].

جدول ۱ - خواص و ساختار کریستالی سولفیدهای آهن [۲۰-۲۲].

نام	فرمول شیمیایی	ساختار کریستالی	نوع رسانایی	انحلال پذیری (۲۵°C)
FeS آمورف	$\text{Fe}(\text{HS})_2, \text{FeS}_x$	نانو کریستال	-	$1/4 \times 10^{-17}$
Machinawite	$\text{Fe}_{1+x}\text{S}, x = 0.005 - 0.025$	تتراگونال	فلزی	$2/9 \times 10^{-18}$
FeS مکعبی	FeS	مکعبی	فلزی نوع p	-
Troilite	FeS	هگزاگونال	فلزی	$6/2 \times 10^{-17}$
Pyrrhotite	Fe_{1-x}S	هگزاگونال	فلزی نوع p	$2/7 \times 10^{-19}$
-	Fe_7S_8	مونوکلینیک	-	-
Smythite	$\text{Fe}_9\text{S}_{11}, \text{Fe}_7\text{S}_8$	هگزاگونال	-	-
Greigite	Fe_3S_4	مکعبی	نیمه فلزی	$3/0 \times 10^{-55}$
Marcasite	FeS_2	اوتورومبیک	نیمه رسانا	$5/6 \times 10^{-31}$
Pyrite	FeS_2	مکعبی	نیمه رسانا	$5/6 \times 10^{-31}$



شکل ۴ - نمودار پوربه سیستم $\text{Fe-H}_2\text{O-H}_2\text{S}$ که در آن الف) Mackinawite/Pyrrhotite، ب) Mackinawite/Greigite، ج) Mackinawite/Greigite/Pyrrhotite، د) Mackinawite/Greigite/Pyrrhotite/Pyrite [۲۳].

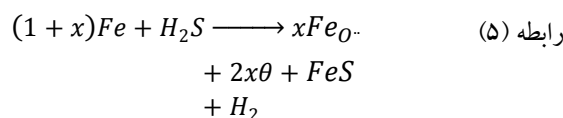
پایداری سولفید آهن بر اساس تغییرات pH و پتانسیل الکتریکی در دمای °C ۸۰ و فشار ۱۰-۱۰۰۰۱ bar سولفید هیدروژن در

۲-۴-۱ - ساختار آمورف سولفید آهن

شناسایی لایه‌ی آمورف سولفید آهن براساس ساختار و درجه اکسایش امری مشکل است. این ساختار در مقیاس نانویی دارای ساختار کریستالی است که به عنوان سولفید آهن با طول عمر کوتاه و رسوبات سیاه رنگ با فرمول شیمیایی $Fe(HS)_2$ شناخته می‌شود. مشخص شده که سولفید آهن آمورف همان نانو کریستال‌های Mackinawite است که در کنار یکدیگر قرار گرفته اند [۲۴ و ۲۵].

۲-۴-۲ - ساختار Mackinawite ($Fe_{1+x}S$)

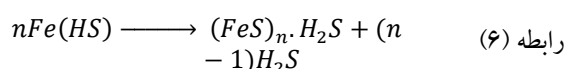
سولفید آهن با ساختار تتراگونال و چگالی ویژه $4/26 \text{ g/cm}^3$ و فرمول شیمیایی $Fe_{1+x}S$ است که در آن مقدار x در بازه بین ۰/۰۰۵ تا ۰/۰۲۵ است که در نتیجه با توجه به ضرایب استوکیومتری مشخص می‌شود که در این ساختار کریستالی کمبود گوگرد وجود دارد. این ساختار به کرات به عنوان محصول اولیه‌ی خوردگی ترش در محیط حاوی هیدروژن سولفید تا دمای °C ۱۶۰-۱۴۰ معرفی شده است. سولفید آهن تولید شده با ساختار Mackinawite به مرور تجزیه می‌شود تا دیگر ساختارهای سولفید آهن نظیر Troilite و Pyrrhotite را ایجاد کند. این ساختار همچون فلزات رسانا است، از این رو بستر بسیار مناسبی برای احیای پروتون (H^+) دیگر اسیدها است [۲۱، ۲۲، ۱۸]. تشکیل ساختار Mackinawite از آهن در محیط آبی حاوی هیدروژن سولفید یک واکنش حالت جامد است که مستقیم بر روی سطح فولاد یا آهن طی رابطه (۵) رخ می‌دهد [۲۶].



سولفید نهایی دارای ساختار تتراگونال با آهن بین نشین و الکترون اضافی θ است که باعث همان رسانایی الکتریکی می‌شود که پیش تر گفته شده بود. به همین دلیل واکنش احیای هیدروژن بر روی سطح تماس محلول و سولفید آهن با

دی‌گرام‌های مختلف Fe-S-H₂O پوربه در شکل ۴ نمایش داده شده است [۲۳].

ساختار Mackinawite رخ می‌دهد اما نرخ انجام این واکنش بوسیله‌ی سرعت نفوذ یون Fe^{2+} به درون لایه‌ی مرزی ایجاد شده کنترل می‌شود [۸]. همانطور که در قسمت قبل بیان شد FeS با ساختار Mackinawite از سولفید آهن آمورف ایجاد می‌شود که در آن جوانه‌های Mackinawite رشد کرده است [۲۷].



پیوند هیدروژنی که بین ساختارهای H₂S است پایداری ترمودینامیکی ساختار Mackinawite را بالا می‌برد و به عنوان یک مانع در برابر استحاله آن به دیگر ساختارها عمل می‌کند، به همین علت پایداری سولفید آهن با ساختار Mackinawite در دامنه‌ی نسبتاً وسیعی از pH بوده و پتانسیل الکتریکی پایدار و استحکام مکانیکی آن بالا است [۸]. نتایج بررسی محصولات ناشی از خوردگی ترش که بر روی سطح فولاد ایجاد شده اند بوسیله‌ی آنالیز اشعه ایکس و جذب اشعه‌ی IR نشان می‌دهد که عموماً دارای ساختار Mackinawite است. با مقایسه طول پیوندهای Fe-Fe در ساختار Mackinawite که چیزی حدود Å ۲/۶۰ است با طول همین پیوند در ساختار آهن α که برابر Å ۲/۴۸ است مشاهده می‌شود که طول پیوندهای Fe-Fe بسیار نزدیک به یکدیگر هستند و همین موضوع رسانایی الکتریکی ساختار Mackinawite را توجیح می‌کند و باعث می‌شود تا یک شکاف انرژی کمتر از ۰/۰۳ eV داشته باشد [۲۸].

۲-۴-۳ - ساختار Troilite (FeS)

این ساختار که معروف به FeS استوکیومتری است دارای شبکه کریستالی هگزاگونال با عیوب جای خالی بسیار کمی است. این ساختار در طبیعت تنها در بقایای شهاب سنگ‌ها مشاهده شده که به دلیل غلظت بسیار کم عیوب در آن، رسانایی الکتریکی بسیار کمی دارد [۸ و ۲۹].

۲-۴-۴ - ساختار Pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$) و Pyrite (FeS_2)

Pyrrhotite یک ساختار غیر استوکیومتری با فرمول

در مقابل ساختارهای Pyrite و Troilite به لحاظ ترمودینامیکی ناپایدار است. در شکل ۵ ساختارهای کریستالی سولفیدهای آهن که پیش‌تر بیان شد، آمده است [۳۰].
 شکل ۶ نمودار فازی آهن و سولفور، که ترکیبات و ساختارهای مختلف را بر اساس ترکیب شیمیایی و دما نشان می‌دهد.

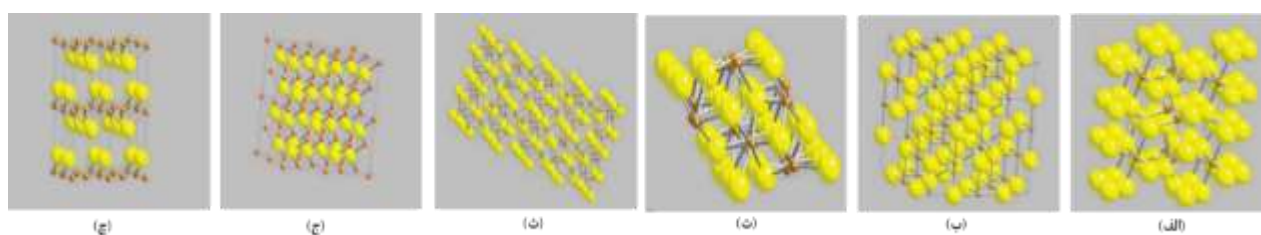
۲-۵- عوامل محیطی موثر بر خوردگی ترش

نرخ خوردگی ترش و مورفولوژی محصولات ناشی از خوردگی تحت تاثیر شرایط عملیاتی چون دما، فشار جزئی گازهای CO_2 و H_2S ، pH، غلظت نمک‌های حل شده، سرعت و رژیم سیال است که در ادامه به توضیح مختصر برخی از این عوامل پرداخته شده است.

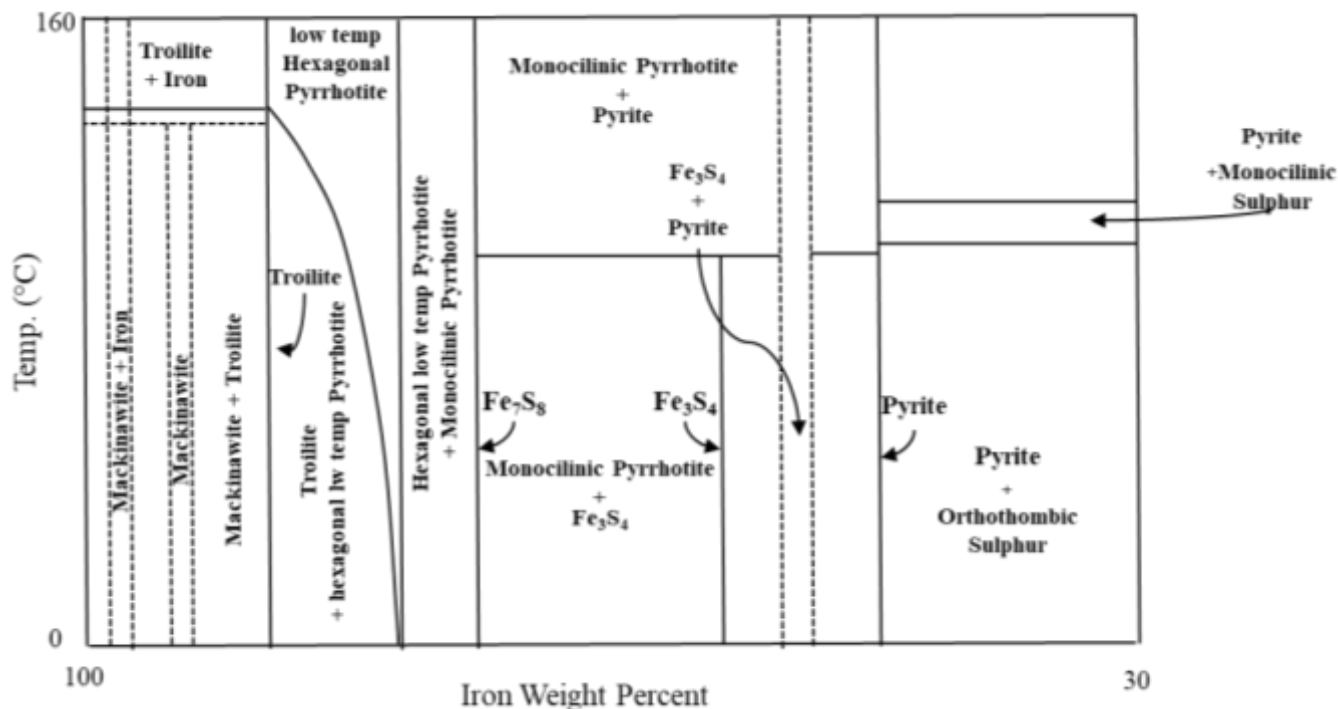
شیمیایی Fe_{1-x}S (x=۰ تا x=۰/۱۷) است در حالی که ساختار Troilite یک ساختار استوکیومتری یا همان ساختار Pyrrhotite با $x=۰$ است. و Pyrite نوع سولفید آهن فراوان‌ترین ماده‌ی معدنی سولفیدی در طبیعت است. Pyrite و Pyrrhotite پایدارترین فازهای سولفید آهن است [۸ و ۶۶].

۲-۴-۵- ساختار Greigite (Fe_3S_4)

Greigite ساختاری از سولفید آهن با فرمول شیمیایی Fe_3S_4 است که شامل سولفور در مکان‌های اصلی شبکه مکعبی فشرده و ۸ عدد یون آهن در مکان‌های بین‌نشین تتراهدرال و ۱۶ عدد یون آهن دیگر در مکان‌های بین‌نشین اوکتاهدرال می‌باشد. این ساختار سولفید آهن فرومغناطیس است. ساختار Greigite



شکل ۵- ساختار کریستالی ترکیبات سولفید آهن: (الف) Mackinawite، (ب) Cubic iron sulfide، (ت) Pyrrhotite، (ث) Troilite، (ج) Greigite، (چ) Pyrite (ساخته شده با Crystal Maker) [۳۰].



شکل ۶- نمودار فازی سیستم آهن- سولفور [۳۰].

۲-۵-۱- اثر دما

تغییرات دما بر روی کلیه فرآیندهای فیزیکی و شیمیایی مرتبط با خوردگی نظیر نرخ واکنش شیمیایی، سرعت انتقال بار، میزان حلالیت و نرخ تشکیل لایه‌ی سطحی اثر می‌گذارد. اثر دما برای یک محیط ترش بر اساس مطالعات آقای کوآرکوال در شکل ۷ آمده است که بر طبق این نمودار کمترین نرخ خوردگی در بازه‌ی دمایی $100-90^{\circ}\text{C}$ مشاهده که محافظ‌ترین لایه‌ی FeS یا همان Troilite در این بازه‌ی دمایی تشکیل می‌شود [۳۱].

۲-۵-۲- اثر فشار جزئی گاز H_2S

فشار جزئی و متعاقباً غلظت هیدروژن سولفید در محلول آبی بر غلظت اکسید کننده‌ها (H^+ و H_2S ملکولی) و رسوب آنیون‌ها (سولفید و بی سولفید) اثر می‌گذارد، بنابراین تغییر در فشار جزئی H_2S بر خوردگی اثر می‌گذارد. آقای کوآرکوال یک مطالعه در رابطه با چاه‌های نفت در دمای بالا 120°C و فشار جزئی $1/4-4/2$ bar ($20-61$ Psi) سولفید هیدروژن انجام داده، که طی آن یک سری خوردگی به صورت حفره‌های سطحی در شرایطی که نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ پائین و حدود $0/2$ بوده مشاهده شده است [۳۱]. در حالیکه در غلظت‌های بالای H_2S هیچ نوع خوردگی موضعی مشاهده نشده است. علاوه بر آن در یک مطالعه دیگر که بر روی خطوط انتقال انجام شده و در شکل ۸ نیز به آن اشاره شده، در شرایطی با فشار جزئی 10 bar، حفره‌هایی با عمق تا $100\text{ }\mu\text{m}$ پس از سه هفته مشاهده شده است،

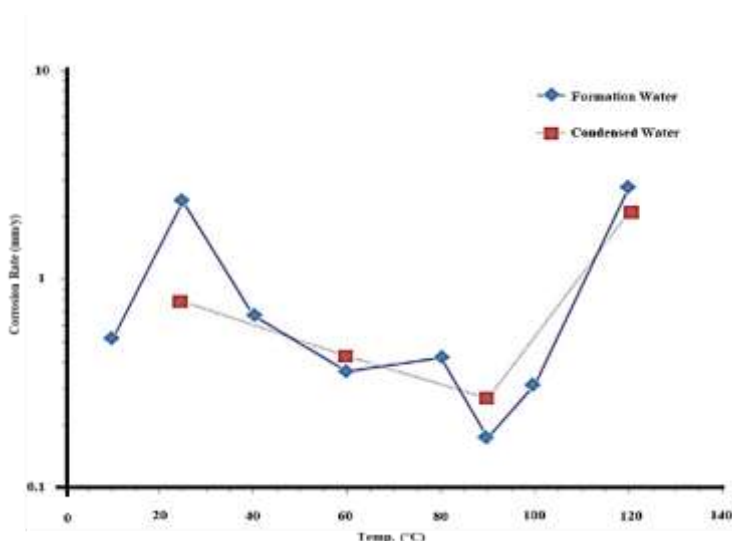
در حالی که در همان شرایط با فشار جزئی 30 bar برای H_2S ، خوردگی باعث ایجاد یک سطح با زبری بالا شده اما هیچ گونه حفره جداگانه‌ای تشکیل نشده است [۳۲].

۲-۵-۳- سرعت و رژیم سیلان

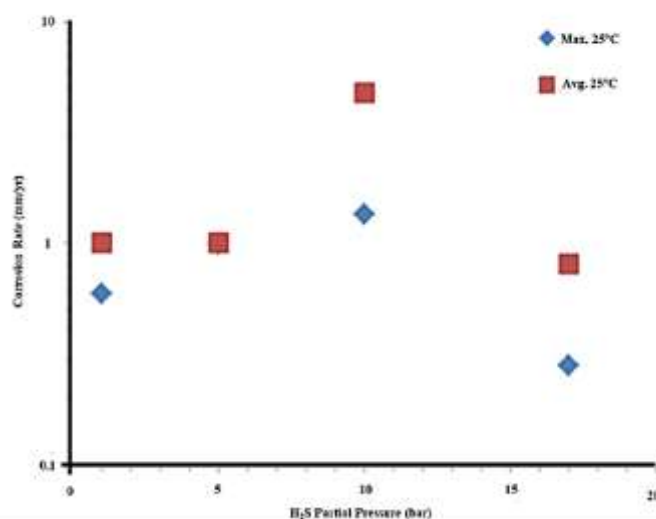
سیلان و نیروهای عرضی به شیوه‌های مختلفی بر شرایط خوردگی سطحی اثر می‌گذارند، برای مثال با حذف لایه‌ی سطحی یا ایجاد ترک در آن نرخ انتقال جرم را تغییر می‌دهند. حتی در مقابل، نرخ کم سیلان و راکد ماندن سیال می‌تواند به دلیل انباشته شدن جامدات و آب، منجر به افزایش نرخ خوردگی شود [۳۲].

۲-۵-۴- نمک‌های حل شده

سطح بالای شوری و کلریدها در الکترولیت بر خوردگی ناشی از سولفور و دیگر خوردگی‌های موضعی همچون خوردگی گالوانیک موثر است. در یک مطالعه، آزمون‌های خوردگی ترش در دو محیط حاوی محلول $0/5\text{ wt}\%$ و $20\text{ wt}\%$ - 15 نمک NaCl و با فشار جزئی $3/5$ bar برای گازهای CO_2 و H_2S که در دمای 60°C انجام شده مشاهده گردید در شرایطی که غلظت نمک $20\text{ wt}\%$ بوده حفره‌هایی با عمق $180\text{ }\mu\text{m}$ بعد از دو هفته تشکیل، درحالی که در شرایطی که غلظت نمک $0/5-1\text{ wt}\%$ هیچ گونه خوردگی موضعی رخ نداده اما نرخ خوردگی در غلظت نمک $2-5\text{ wt}\%$ بیشتر بوده است [۳۳].



شکل ۷- میانگین نرخ خوردگی و تغییرات آن بر اساس دما در شرایط 10 bar فشار H_2S ، 10 bar فشار CO_2 [۳۱].



شکل ۸- نرخ کاهش جرم میانگین و بیشترین نرخ خوردگی حفره ای در اثر H₂S در محلول ۱۰۰ g/l NaCl و ۱۵۰ ppm HCO₃⁻ و ۳۰ و ۳۱.

۲-۵-۵- خصلت قلیایی و pH

افزایش خصلت قلیایی و در ادامه آن pH یک محیط آبی ترش، غلظت اکسیدکننده‌ها (H⁺) را کاهش داده و غلظت آنیون‌های راسب شونده (Sulfide و Bisulfide) را افزایش می‌دهد. این اتفاق در واقع نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد. اما یک سری آزمایشات نشان داده که افزایش pH ممکن است خوردگی موضعی را افزایش دهد [۳۴ و ۳۵].

۲-۶- بازدارنده خوردگی در محیط‌های حاوی گاز ترش

حال راه حل این مشکل چیست؟ دهه اول ۱۹۰۰ در تسلط بازدارنده‌های خوردگی غیرآلی (معدنی) بود که از آن برای حفاظت فولاد کربنی در محیط‌های مختلف استفاده می‌کردند. با این وجود در سال ۱۹۴۵ یک بازدارنده آلی برای خوردگی ترش معرفی شد و بر طبق مطالعات Menawl [۳۷] حدود ۳۷ ppm و ۱۲۵ ppm فرمالدهید نرخ خوردگی فولاد کم‌آلیاژ در محیط ترش را از ۰/۹۲ Ib/sq.ft.yr به ترتیب به ۰/۱۰۵ Ib/sq.ft.yr و ۰/۱۱۳ کاهش داد. در واقعیت فرمالدهید با سولفید هیدروژن واکنش داده و یک ترکیب واسطه ایجاد کرده که با سطح فولاد واکنش داده و یک لایه محافظ را ایجاد می‌کند. این مطالعه در اصل آغاز به کارگیری ترکیبات آلی به عنوان بازدارنده خوردگی ترش بود. در سال‌های ۱۹۴۷ و ۱۹۴۹ اولین ترکیبات آمین‌دار به عنوان بازدارنده خوردگی در آب

دریا که حاوی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید بود مورد استفاده قرار گرفت و بعد از آن ترکیباتی چون آلکین‌ها و آریل‌ها که ترکیبات آمینی با جرم مولکولی بالا بوده‌اند به عنوان بازدارنده خوردگی ترش کشف شد [۳۸ و ۳۹]. اواسط سده ۱۹۰۰ دسته دیگری از مواد آلی با عنوان ایمیدازولین‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی ترش کشف شدند. در یک گزارش دسته‌ای از ترکیبات ایمیدازولین جایگزین معرفی شد، که مولکول‌های آن شامل حداقل یک گروه هیدروکربنی آلیفاتیک یا سیکلوآلیفاتیک با حداقل ۸ تا ۳۲ اتم بود و به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط‌های خورنده حاوی گازهای اسیدی CO₂ و H₂S مورد استفاده قرار می‌گرفته‌اند. پس از آن آقای Bennet [۴۰] در سال ۱۹۵۵ بیان کرد که ترکیبات ایمیدازولین‌ها با وزن مولکولی بالا حلالیت بسیار عالی در هیدروکربن‌ها دارند و محافظت محسوسی را در محیط‌های ترش ایجاد می‌کنند. امروزه نیز ایمیدازولین‌ها ترکیبات شیمیایی بسیار عالی در زمینه بازدارندگی خوردگی ترش محسوب می‌شوند. دسته دیگری از بازدارنده‌های خوردگی ترش ترکیبات فعال سطحی به ویژه ترکیبات فعال سطحی پایه Gemini هستند. بر اساس موضوعات بیان شده بازدارنده خوردگی ترش به چهار دسته اصلی آمین‌ها، ایمیدازولین‌ها، ترکیبات فعال سطحی پایه Gemini و پلیمرهای پایه آبی تقسیم می‌شوند و ترکیبات شیمیایی و شکل ساختاری برخی از بازدارنده‌های آلی در شکل ۹ آورده شده است [۴۱].

شکل ۹ - شکل شماتیک ساختار برخی از انواع بازدارنده‌های آلی محیط ترش. [نویسنده]

پایه آمین با نام‌های A تا E در شرایطی با فشار ۸۰ کیلو پاسکال، دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد، به مدت زمان ۷۲ ساعت، فشار هیدروژن سولفید برابر ۶۲۰ کیلو پاسکال و فشار کربن دی اکسید ۲۱۰ کیلو پاسکال مورد بررسی قرار گرفتند و این بازدارنده‌ها از مواد مورد استفاده و رایج در صنعت نفت و گاز بودند، B و C و D بازدارنده‌های جدید بودند که C و D حاوی ترکیبات آمینی چهارگانه و B حاوی ترکیب آمین تک‌گانه بودند. طی این آزمایش مشاهده شد که بازدارنده‌های جدید از لحاظ شیمیایی و گرمایی پایدارتر از نمونه‌های تجاری بوده‌اند و نیز عملکرد بسیار عالی در مقابل خوردگی حفره‌ای فولاد از خود نشان داده‌اند [۴۵]. مطالعات محققان نشان می‌دهد که بازدارنده‌های پایه آمین می‌توانند تا ۹۹ درصد از فولاد کربنی در مقابل خوردگی ترش محافظت کنند [۴۶]. در مطالعه دیگری از Tributhyl amine به عنوان بازدارنده فرار و موثر برای محافظت از فولاد در محیط‌های ترش به منظور جلوگیری از خوردگی بالای خط یاد شده است [۴۷-۴۹]. تعداد انگشت شماری از بازدارنده‌ها وجود دارند که از واکنش آمین‌ها با α و β -ethylenically، آلدهیدهای غیر اشباع، کتون‌ها، اسیدهای چرب، هالیدهای ترکیبات آلی و فلزهای واسطه بوجود می‌آیند که Cyclohexyl amine، Ethylene diamine، Propylene diamine، Trimethylene diamine، Phenylene diamine نمونه‌هایی از این دسته‌اند [۴۸]. واکنش تشکیل ترکیبات فوق در بسیاری از موارد واکنش معروف Cortron AR- و ترکیب آمین‌ها با گروه کربونیل است و FENTACARE 1227، CONQOR-303A، 505 از جمله بازدارنده‌های تجاری پایه آمین هستند [۴۹].

۲-۶-۱ - بازدارنده پایه آمین

آمین‌ها ترکیبات آلی هستند که دارای نیتروژن با جفت الکترون آزاد هستند. آمین‌ها از مشتقات آمونیاک بوده که بر اساس ذات ترکیب و نیتروژن‌های جایگزین شده در ساختار به سه دسته‌ی ترکیبات آمینی Primary، Secondary و Tertiary تقسیم می‌شوند. متیل آمین و دی متیل آمین و تری متیل آمین سه مثال برای این سه دسته آمین می‌باشد. هرگاه که یک گروه حلقوی جایگزین نیتروژن در ترکیب آمینی می‌شود، به آن آمین حلقوی می‌گویند. خواص الکتریکی و درجه حلالیت گروه جایگزین در ساختار، تاثیر بسیار عمیقی بر ویژگی‌های اساسی و رفتار آمین‌ها دارد. این ترکیبات کاربردهای صنعتی و تجاری بسیار زیادی همچون در تولید لاستیک، مواد دارویی، فیبر و رزین‌های مصنوعی دارند. علاوه بر این آن‌ها بازدارنده‌های خوردگی بسیار خوبی در محیط‌های خورنده با ترکیبات شیمیایی متنوع هستند [۴۲ و ۴۳]. در یک گزارش بازدارنده‌های خوردگی آمینی که در نفت محلول هستند آمده است که برای نمونه بازدارنده خوردگی برای محیط‌های ترش و شیرین بوده و مکانیزم آن ایجاد لایه محافظ است مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به نتایج مقایسه بازدارنده‌های خوردگی پایه آمین با بازدارنده تجاری محیط ترش با عنوان Chevron، مشاهده شده که بازدارنده خوردگی آمینی نسبت به بازدارنده تجاری در غلظت‌های کمتر از ۵۰۰-۲۰۰۰ ppm و مدت زمان‌های طولانی (حدود ۷۲ ساعت) و دماهای بالا (175°C - 30°C) بهتر عمل کرده است. میانگین نرخ خوردگی با بازدارنده آمینی برابر 0.06 mm/y بوده در حالی که برای بازدارنده تجاری برابر 0.4 mm/y بوده است [۴۰ و ۴۴]. در یک آزمایش، گروهی از بازدارنده‌های

که استفاده از alkanol amine به عنوان معروف‌ترین بازدارنده پایه آمین باعث می‌شود تا با گازهای اسیدی وارد واکنش شود. برای مثال Monoethanol amine با گاز CO₂ واکنش می‌دهد و N-(2-hydroxyethyl)ethylene diamine را ایجاد می‌کند که باعث از بین رفتن بازدارنده‌ی اولیه می‌شود و علاوه بر آن در غلظت‌های wt% ۴/۰ به بالا خورنده است. علاوه بر آن Diglycolamine نیز در حضور گاز کربن‌دی‌اکسید تخریب می‌شود که در نتیجه آن N-bis(hydroxyethyl)urea که شبیه ترکیب قبلی بوده و باعث خورنده شدن محیط می‌شود را تولید می‌کند، که به همین دلیل استفاده از آمین‌ها به عنوان بازدارنده خوردگی ترش کاهش یافت [۵۰].

۲-۶-۲- بازدارنده پایه Imidazoline

ایمیدازولین‌ها به طور گسترده در صنایع نفت و گاز استفاده می‌شوند. ایمیدازولین‌ها ترکیبات دارای دو حلقه هتروسیکلیک هستند که در ساختار آن‌ها نیتروژن وجود دارد و از Imidazole مشتق می‌شوند. ساختار ایمیدازولین می‌تواند به سه قسمت کلی گروه Patent (گروهی که به حلقه اصلی متصل شده و Hydrophilic head یا سر آبدوست نام دارد)، حلقه Imidazoline (که شامل یک حلقه پنج عضوی می‌شود) و قسمت آخر که دم آبریز نام دارد. ترکیبات ایمیدازولین‌ها دارای سه ایزومر با نام‌های ۲-Imidazoline، ۳-Imidazoline و ۴-Imidazoline هستند که از بین این سه ایزومر، ایزومر ۲-Imidazoline در دسترس‌ترین آن‌ها است و در برخی مواد طبیعی و دارویی یافت می‌شود. برای مثال این نوع ایزومر کاربردهای دارویی چون ضد قند خون، ضد التهاب، ضد فشار خون و ضد افسردگی را دارد [۱۳].

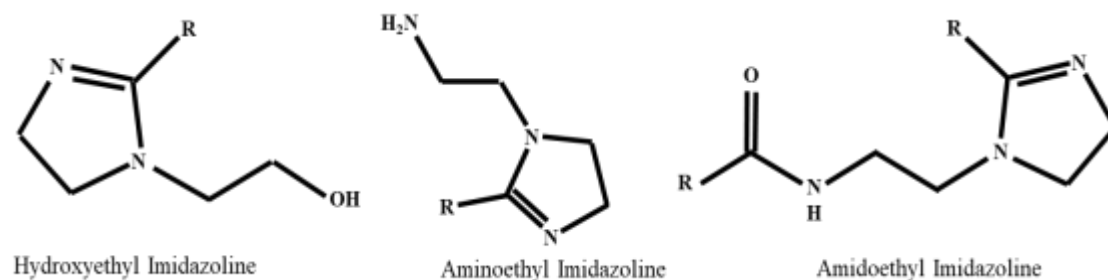
ایمیدازولین‌ها و مشتقات آن‌ها بازدارنده‌های خوردگی قوی به خصوص در محیط‌های ترش هستند و بسیاری از بازدارنده‌های تجاری همچون ۳۱۰،۵۵۰،۹۰۰ Marcocor و PS۹ که به طور خاص برای کاربرد در صنایع نفت و گاز تولید شده‌اند بر پایه شیمی ایمیدازولین‌ها است. مکانیزم کاری بازدارندگی ایمیدازولین‌ها در محیط‌های خورنده یکی از بحث برانگیزترین مسائل در علم خوردگی است. برای شناخت دقیق مکانیزم بازدارندگی خوردگی آن‌ها توجه به این نکته که کدام

بر اساس یک سری آزمایشات آقای Al-baker [۴۹]، اضافه کردن حدود ۰/۰۹۷ mg از CORTON AR-505 سریعاً نرخ خوردگی فولاد کربنی ۱۰۱۸ را از ۷ mm/yr به زیر ۱ mm/yr کاهش می‌دهد. دو بازدارنده دیگر Ethylene diamine و Cyclohexyl amine به صورت خاص برای محافظت از تجهیزات لوله‌ای در چاه‌های نفت طراحی شده‌اند. آمین‌ها عموماً از مکانیزم ایجاد لایه محافظ (filmforming) برای بازدارندگی استفاده می‌کنند. در محیط‌های ترش یون HS⁻ جذب سطح فولاد کربنی ساده شده و باعث می‌شود بار الکتریکی سطح منفی شود. جفت الکترون‌های آزاد اتم نیتروژن تمایل دارند تا به یون‌های هیدروژن تولید شده از واکنش کاتدی متصل شوند تا کاتیون‌های پایه آمین را در محلول ایجاد کنند. حال ترکیب کاتیون ایجاد شده به وسیله اندرکنش الکترواستاتیک جذب یون HS⁻ می‌شود که به سطح فلز چسبیده که به این فرآیند جذب فیزیکی می‌گویند [۴۱]. بر روی سطح جفت الکترون آزاد اتم نیتروژن می‌تواند به اوربیتال d خالی اتم‌های آهن داده شوند و یک پیوند کووالانسی بین بازدارنده و سطح فلز ایجاد کنند که به این فرآیند هم جذب شیمیایی گفته می‌شود. لایه چرب ایجاد شده به وسیله ترکیبات آمینی بر روی سطح فولاد کربنی ساده از تماس گازهای اسیدی با سطح جلوگیری می‌کند. مطالعات آقای Zhang [۴۱] با استفاده از اسپکتروسکوپی XRD مکانیزم تشکیل شدن لایه آمین بر روی سطح فولاد کربنی در محیط آب شور حاوی هیدروژن سولفید و کربن دی‌اکسید را نشان می‌دهد. بازدارنده‌های خوردگی پایه آمین می‌توانند از سطح فلز در مقابل خوردگی در محیط‌های سطحی و بالای سطح و محیط‌های گرم‌تر و عمیق‌تر محافظت کنند. با انتخاب غلظت مناسب آن‌ها می‌توانند از تجهیزات تا دمای ۱۷۷ درجه سانتیگراد محافظت کنند. علاوه بر آن بازدارنده‌های خوردگی پایه آمین توانایی کنترل خوردگی در بسیاری از چاه‌های نفت و گاز با ترکیبات شیمیایی متفاوت را دارند. این برتری‌ها باعث شده که ترکیبات آمینی در بین سال‌های ۱۹۹۱ تا ۲۰۰۰ غالب بازدارنده‌های خوردگی ترش را شامل شوند. با این وجود، بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد

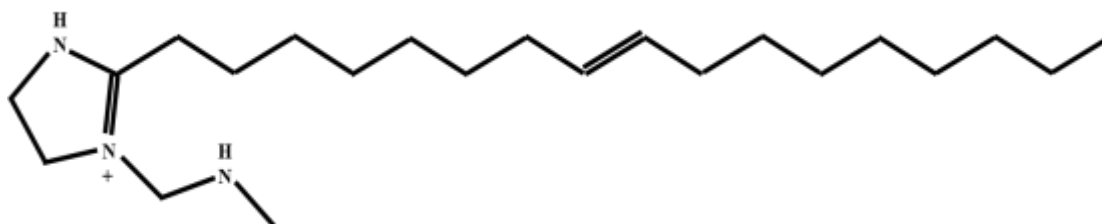
سر و گروه‌های عاملی به سطح چسبیده لازم و ضروری است. ایمیدازولین‌ها ترکیبات آلی با دو نیتروژن اتمی در ساختار hetrocyclic هستند [۱۳]. برخی مطالعات مدلی را برای بررسی رفتار سر و گروه عاملی که مسبب جذب مولکول‌های بازدارنده خوردگی به سطح فلز است را ارائه نموده است. دم هیدروکربنی انتقال عوامل خوردنده را از درون محلول به سطح فلز را با ایجاد یک ساختار تک لایه‌ای محدود می‌کند. این باور وجود دارد که این نوع بازدارنده‌های خوردگی یک لایه خود تشکیل شونده را بر روی سطح ایجاد می‌کنند و سطح را در مقابل عوامل خوردنده محافظت می‌کنند. سیستم خود تشکیل شونده مجموعه‌ای از مولکول‌های مرتب و کنار هم قرار گرفته است که به وسیله جذب مولکول‌های فعال ایمیدازولین به روی فلز ایجاد می‌شود. این امر خود ناشی از اندرکنش بین مولکول‌های ایمیدازولین، مولکول‌های سطح و مولکول‌های حلال است. در یک سری از مطالعات گفته شده که بازدارندگی ایمیدازولین‌ها با ایجاد یک پیوند بین حلقه ایمیدازولین در جهت صفحه آن و سطح فلز آغاز می‌شود [۱۳]. بر اساس این گفته‌ها قسمت آبگریز نقش بسیار حیاتی را در عملکرد بازدارندگی ایمیدازولین بازی می‌کند، اما در مقابل گروه Patent مشارکت کمی را در این عملکرد دارد و به همین دلیل ترکیبات مختلف برای این گروه، تأثیری در عملکرد آن ندارد [۱۳]. از دیدگاه آقای گاسمانو و همکارانش [۵۱] نظریه قبل مبنی بر ایجاد پیوند قوی بین ایمیدازولین و سطح فلز مورد تأیید است، اما جهت گیری آن در نقش گروه Patent تغییر ایجاد می‌کند و با توجه به این عقیده ناحیه Patent می‌تواند به وسیله تقویت جذب، عملکرد بازدارندگی بازدارنده را تقویت کند. بر اساس همین موضوع بازدارنده ایمیدازولین با سه گروه phenyl به عنوان گروه Patent ساخته شد و مورد بررسی قرار گرفت که غلظت ۵۰ mg/l از آن بازده بسیار بالایی حدود ۹۴ درصد را برای حفاظت از فولاد

کربنی در محیط حاوی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید داشته است [۵۲]. ایمیدازولین‌ها یکی از مؤثرترین ترکیبات سازنده فیلم هستند که در بسیاری از تحقیقات به عنوان نقطه شروع تشکیل فیلم در نظر گرفته می‌شوند. این ترکیبات در محیط طبیعی آن‌ها حلالیت کمی در آب دارند که برای تشکیل بازدارنده خوردگی، این ترکیبات به وسیله اسیدهای آلی خنثی سازی می‌شوند تا عملکرد آن‌ها بهبود یابد و خواص کاتدی پیدا کنند. در شکل ۱۰ مولکول‌های متفاوت ایمیدازولین که برای ساخت بازدارنده‌های خوردگی استفاده می‌شوند نشان داده است [۵۳].

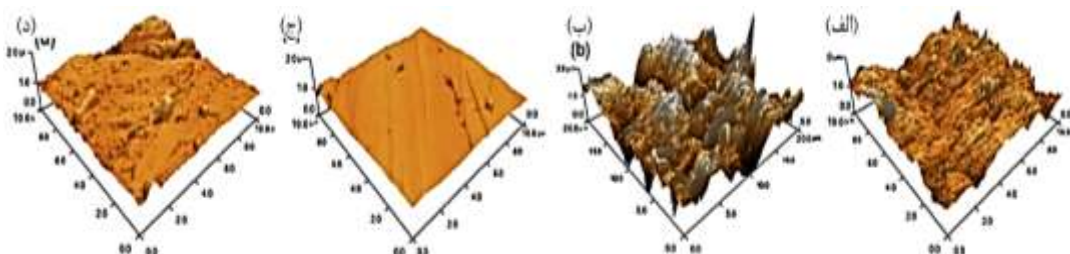
برخی محققان اثر بازدارندگی خوردگی سیالات ویسکوزی چون Diethylene Triamine Imidazoline را بر روی فولاد کربنی ساده در محیط محلول با غلظت ۳ wt.% نمک طعام که به وسیله دی‌اکسیدکربن اشباع شده در دماهای ۲۰ و ۷۰ درجه سانتیگراد و pH حدود ۵ در حضور ۷۰ ppm بازدارنده خوردگی DETA مورد بررسی قرار دادند، که در نتیجه آن نرخ خوردگی از ۱ mm/y (بدون حضور بازدارنده خوردگی) به ۰/۱ mm/y کاهش یافته است. علاوه بر این در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد نرخ خوردگی در حضور بازدارنده خوردگی از ۴ mm/y به ۰/۲ mm/y کاهش یافته است [۵۳]. در مطالعه‌ای دیگر رفتار بازدارنده تجاری خوردگی آلی Diethylene Imidazoline Triamine را بر روی فولاد کربنی ساده در محیط غلظت‌های ۳ wt.% نمک طعام و اشباع شده با گاز کربن دی اکسید، با استفاده از روش کاهش وزن نرخ خوردگی اندازه گیری شده است. همانطور که در شکل ۱۲ مشاهده می‌کنید سطح نمونه آزمایشگاهی در حضور و عدم حضور بازدارنده خوردگی به وسیله AFM بررسی شده و تغییرات در زبری سطح به وضوح قابل مشاهده است [۵۰].



شکل ۱۰ - ساختارهای متفاوت برخی ترکیبات ایمیدازولین. [نویسنده]



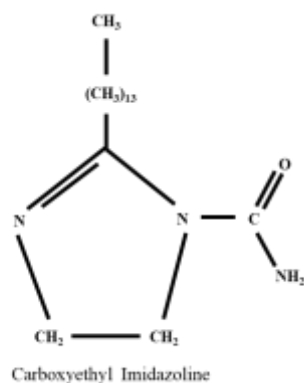
شکل ۱۱. ساختار بازدارنده آلی تجاری Diethylene Triamine Imidazoline (DETA) [۵۲].



شکل ۱۲ - AFM نمونه فولاد متوسط آلیاژ در محیط حاوی ۳ wt.% نمک طعام: (الف) بدون بازدارنده در دمای ۲۰°C (ب) بدون بازدارنده در دمای ۷۰°C (ج) حاوی ۷۰ ppm DETA در دمای ۲۰°C (د) حاوی ۷۰ ppm DETA در دمای ۷۰°C [۵۴].

X در خطوط انتقال که به وسیله Carboxyethyl Imidazoline محافظت شده را مورد مطالعه قرار دادند. آزمون‌های مختلف الکتروشیمیایی از جمله پلاریزاسیون خطی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و نویز سنجی الکتروشیمیایی در محلولی با ترکیب ۳ wt.% نمک طعام و هیدروژن سولفید در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد در حضور غلظت‌های متفاوت بازدارنده خوردگی مورد استفاده قرار گرفته است. در این آزمایش برای تولید هیدروژن سولفید، استیک اسید و سدیم سولفید با یکدیگر ترکیب شده تا گاز ترش نهایی حاصل شود. ساختار کلی بازدارنده خوردگی Carboxyethyl Imidazoline مطابق شکل ۱۳ می‌باشد، به گونه‌ای که حلقه حاوی نیتروژن گروه آبگریز اشباع شده ۱۴-C و گروه وابسته و گروه آبدوست Carboxy amido به وسیله یکی از نیتروژن‌های اتمی به یکدیگر متصل شده‌اند. در این آزمایش برای رقیق کردن غلظت بازدارنده خوردگی از ۲-propanol خالص استفاده شده است [۵۵].

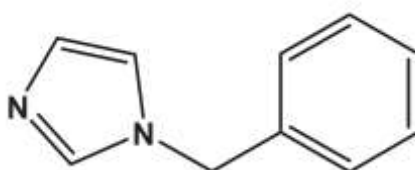
مهار خوردگی هیدروژن سولفید در خطوط انتقال با استفاده از بازدارنده‌های خوردگی توسط آزمون‌های پلاریزاسیون خطی، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی و نویز سنجی الکتروشیمیایی در غلظت‌های مختلف ۱۰، ۲۵، ۵۰، ۱۰۰ ppm، ۵، بازدارنده خوردگی در محلول حاوی ۳ wt.% نمک طعام و هیدروژن سولفید است انجام شده است. با توجه به این ارزیابی‌ها موثرترین غلظت از بازدارنده ۱۰ ppm بوده است. در صورتی که عملکرد بازدارنده خوردگی بعد از هشت ساعت کاهش یافته بود. علاوه بر این نتایج تست نشان داده که نمونه فولادی آزمایشگاهی در غلظت‌های کمتر از ۱۰ ppm بازدارنده خوردگی بسیار مستعد خوردگی موضعی بوده، که دلیل آن تشکیل فیلم متخلخل از بازدارنده‌های خوردگی بر روی سطح است. در غلظت‌های ۵۰ ppm یا ۱۰۰ ppm بازدارنده خوردگی، فولاد مستعد مجموعه‌ای از خوردگی یکنواخت و موضعی است. در یک مطالعه، محققان خوردگی ترش فولاد پراستحکام API ۱۲۰



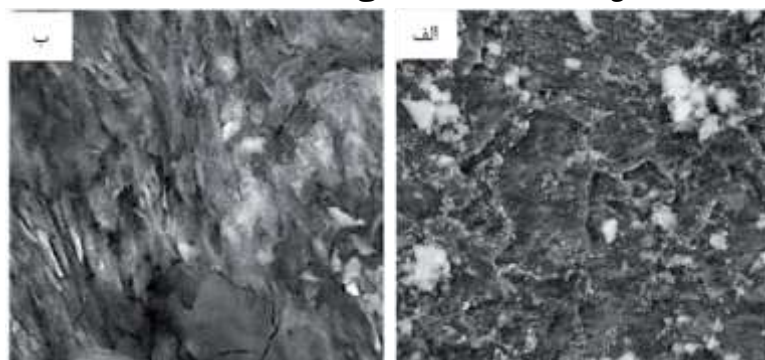
شکل ۱۳ - بازدارنده خوردگی آلی پایه ایمیدازولین Carboxyethyl Imidazoline [۵۵].

در مطالعه‌ای دیگر، دی فریتاس و همکارانش اثر بازدارندگی تعدادی از ترکیبات پایه نیتروژن با درجه‌ی اکسیلاسیون متفاوت که شامل بازدارنده‌های پایه آمین و پایه ایمیدازولین می‌شود، را برای حفاظت از فولاد کربنی API X65 در محیط ترش حاوی ۱۰ wt.% کربن دی اکسید و ۹۰ wt.% هیدروژن سولفید در دماهای ۴۰ درجه سانتی گراد مورد بررسی قرار گرفته است. بمنظور بررسی اثر بازدارنده‌های مذکور در جدول ۲، آزمون‌های کاهش وزن و LPR در دو حالت استاتیک و دینامیک انجام گرفته است. در این شرایط مشاهده شده است که غلظت ۱۵۰ ppm از بازدارنده‌های مذکور در حالت استاتیک بازده بازدارندگی بیش از ۸۵ درصدی را برای حفاظت از سطح فولاد با تشکیل فیلم نازک بر روی سطح از خود نشان داده‌اند [۵۷].

خوردگی فولاد کربنی C۱۰۱۸ در محیط ترش اشباع از CO₂ حاوی ۳/۵ wt.% نمک NaCl و ۱۰۰ ppm گاز اسیدی H₂S به صورت محلول مورد بررسی قرار گرفته است. در این شرایط ترکیب ۱-benzylimidazole که ترکیبی با سمیت بسیار پائین است بعنوان بازدارنده جهت حفاظت از سطح فولاد مورد استفاده قرار گرفته است. این بازدارنده در غلظت بهینه ۱۵۰ ppm با تشکیل فیلم بر روی سطح حدود ۸۳ درصد نرخ خوردگی فولاد را در دمای محیط کاهش می‌دهد. بر اساس آزمون FTIR ترکیب ۱-benzylimidazole بوسیله اتم نیتروژن و الکترون نوع π پیوند دوگانه کربن-کربن با سطح فولاد واکنش داده و بر روی سطح فلز جذب می‌شود که وجود الکترون آزاد بر روی حلقه فنیل و اتم نیتروژن انتقال الکترون با سطح فلز و تشکیل پیوند را تسهیل می‌بخشد [۵۶].



شکل ۱۴ - ساختار بازدارنده آلی ۱-benzylimidazole [۵۶].



شکل ۱۵ - تصاویر SEM از سطح نمونه در الف) بدون بازدارنده ب) در حضور بازدارنده ۱-benzylimidazole [۵۶].

جدول ۲ - بازده بازدارندگی بازدارنده‌های پایه نیتروژن در محیط حاوی CO_2 و H_2S در دمای 40°C در حالت دینامیک [۵۷].

بازده بازدارندگی	بازدارنده
۷۴/۴	Fatty amine (coconut) ethoxylated
۹۱/۶	Fatty amine (tallow) ethoxylated
۷۱/۳	Fatty diamine (tallow) ethoxylated
۹۳/۹	Fatty diamine (tallow) ethoxylated
۹۵/۹	Fatty diamine (tallow) propoxylated
۹۳/۶	Fatty diamine (tallow) propoxylated
۹۴/۱	Fatty imidazoline
۸۹/۳	Fatty imidazoline ethoxylated

۲-۶-۳ - بازدارنده‌های فعال سطحی پایه Gemini

عبارت فعال سطحی برای بیان ترکیبات آلی با سطح فعال استفاده می‌شود که دارای تنش فصل مشترک (تنش سطحی) کم بین دو فصل مشترک هستند که این فصل مشترک می‌تواند مایع - جامد، مایع - مایع یا مایع - گاز باشد. ترکیبات فعال سطحی‌ها آمفیلیک هستند یعنی قسمتی آبگریز و قسمتی آب دوست دارند. قسمت آبدوست معمولاً در جلو و قسمت آب‌گریز در انتها قرار دارد. این مشخصه‌های دوگانه اشاره به آب دوست بودن و آب‌گریز بودن مواد فعال سطحی دارد که باعث می‌شود آن‌ها با مواد روغنی و آبی به صورت هم زمان سازگار شوند. مواد فعال سطحی دارای کاربردهای وسیعی چون عوامل ترشونده، فوم، عوامل پایدارکننده، پاک‌کننده و... هستند. بر اساس نوع سر قطبی، این ترکیبات به چهار دسته کاتیونی، آنیونی، غیر یونی، Zwitterionic تقسیم می‌شود. مواد فعال سطحی آنیونی دارای سر آب دوست با بار منفی هستند و آن‌ها به چهار دسته زیر تقسیم می‌شود:

- Carboxylate ها با ساختار $(\text{R}-\text{CO}_2^-)$ که سدیم استاریت مثالی از این دسته است.
- Sulphonate ها با ساختار $(\text{R}-\text{SO}_3^-)$ که پرفلوروآکتانو سولفونات و پرفلوروپتانوسولفات از این دسته هستند.
- Sulphate ها با ساختار $(\text{R}-\text{O}-\text{SO}_3^-)$ مثال هایی از این ترکیبات آمونیوم لاریل سولفات و سدیم دودسیل سولفات است.
- Phosphate ها با فرمول ساختاری (PO_4^{3-}) هستند که معروف ترین آن‌ها آلکیل اتر فسفات است.

مواد فعال سطحی کاتیونی دارای سرآب دوست با بار مثبت هستند و مثال‌های آن شامل trimethyl dodecy ammonium chloride می‌شود. سر آب ترکیبات Zwitterionic دارای بارهای مثبت و منفی است و تغییرات pH رفتار این نوع ترکیبات را تحت تاثیر قرار می‌دهد. برای مثال ترکیبات Zwitterionic در محیط‌های قلیایی رفتار آنیونی از خود نشان می‌دهند. در حالی که همین ترکیبات در محیط‌های اسیدی رفتار کاتیونی دارند و در محیط‌های خنثی رفتار دوگانه اسیدی و بازی دارند. همانطور که از نام آن‌ها پیداست مواد فعال سطحی غیر یونی بر روی سر قطبی آن‌ها هیچ باری نیست و آن‌ها به پنج گروه اتوکسیلات‌ها، ترکیبات اسید چرب پلی هیدروکسی، اکسیدهای آمین، سولفواکسیدها، فوسفین اکسیدها تقسیم می‌شوند [۱۳].

ترکیبات فعال سطحی موجود به دلیل تمایلات دوگانه دارای قدرت جذب قابل توجهی هستند. مواد فعال سطحی یونی مشابه سایر مولکول‌های آلی می‌توانند از طریق مکانیزم جذب شیمیایی یا فیزیکی جذب سطح فلزات شوند. مکانیزم جذب فیزیکی ناشی از اندرکنش آبگریزی و عرضی و نیروهای الکترواستاتیک است. جذب مواد فعال سطحی یونی از طریق مکانیزم جذب فیزیکی می‌تواند به دو دسته جذب بر روی جامدات آبگریز و جذب بر روی جامدات آبدوست طبقه بندی شود. در مورد جذب مواد فعال سطحی یونی بر روی سطح جامدات آبگریز، نیروی محرکه برای انجام این عمل اندرکنش بین سطح فلز جامد آب‌گریز و دم آب‌گریز ترکیب فعال سطحی و برعکس برای جذب مواد فعال سطحی یونی بر روی جامدات

آبدوست نیروی الکترواستاتیک بین سطح قطبی فلز و سر قطبی ترکیب فعال سطحی است. جذب شیمیایی مواد فعال سطحی یونی زمانی رخ می‌دهد که این ترکیبات با الکترون‌های جامدات آبدوست واکنش دهند و الکترون انتقال دهند یا به اشتراک بگذارند، به همین طریق پیوندهای جدید تشکیل می‌شود. جذب ترکیبات فعال سطحی به وسیله مکانیزم جذب شیمیایی با نرخ بسیار کم رخ می‌دهد و پوشش تک لایه ایجاد می‌کند. یک مثال معمول برای جذب شیمیایی این نوع مواد فعال سطحی، جذب زانتانیدها بر روی سطح مواد معدنی سولفیدی است. لپنین و همکاران [۵۸] گزارش دادند که اتیل زانتات روی سطوح مواد معدنی سولفیدی توسط پیوند کووالانسی جذب می‌شود. ژانگ و همکاران [۵۹] نشان دادند فعال سطحی‌ها که در فلوئاسیون مواد معدنی حاوی نمک و نمک‌های اسید چرب به صورت شیمیایی بر روی سطوح مواد معدنی پیوند می‌دهند. به طور کلی جذب فعال سطحی‌های غیر یونی به صورت فیزیکی و نیروی محرکه برای انجام این واکنش برهمکنش‌های عرضی و پیوند هیدروژنی است.

عملکرد این ترکیبات به عنوان بازدارنده‌های خوردگی، توسط ساختار شیمیایی آن‌ها و خواص الکترولیت تحت تاثیر قرار می‌گیرد. اثر الکترولیت زمانی مشهود می‌شود که یک ماده فعال سطحی یونی در محیط وجود دارد. الکترولیت نیروهای الکترواستاتیک موجود در فرآیند جذب فعال سطحی‌های یونی را غریب می‌کند. بسته به استحکام یونی الکترولیت، الکترولیت می‌تواند سرعت جذب شیمیایی را کاهش یا افزایش دهد. در جذب فیزیکی و در استحکام یونی پایین الکترولیت، دفع الکترواستاتیک بین مونومرهای جذب شده و مونومرهای ورودی به شدت کاهش یافته و این امر موجب افزایش سرعت جذب مولکول‌های ترکیبات فعال سطحی می‌شود. استحکام بالای یونی الکترولیت یون‌های اضافی را تولید می‌کند و با مولکول‌های ماده فعال سطحی یونی رقابت می‌کنند که در نتیجه آن باعث کاهش سرعت جذب می‌شود. شرایط فوق نیز برای جذب شیمیایی به طور یکسان گزارش شده است. ساختار و خواص شیمیایی شامل ذات گروه اصلی (باردار یا بدون بار)، طول دنباله و چگالی بار می‌شود و با توجه به این حقیقت که

تمام ترکیبات فعال سطحی دارای بخش قطبی و غیرقطبی هستند، میزان غلبه بر نیروهای الکترواستاتیک و نفوذ هر گروه متفاوت است. آبدوست و چربی دوست بودن به وسیله خواص شیمیایی ناحیه قطبی و غیرقطبی درون مولکول فعال سطحی اندازه‌گیری می‌شود. نسبت خواص آب دوستی به آب گریزی (HLB)، میزان حلالیت مواد فعال سطحی در الکترولیت را تعیین می‌کند و این موضوع به پیش بینی رفتار این نوع از ترکیبات در محیط‌های مختلف کمک می‌کند. ترکیبات فعال سطحی با HLB کم (بین ۴ تا ۶) چربی دوست بوده و به عنوان آب در امولسیون کننده‌های روغن استفاده می‌شود در حالی که با نسبت خواص آب دوستی به آب گریزی بالا (بین ۸ تا ۱۸) آبدوست بوده و می‌تواند به عنوان روغن در امولسیون کننده آب استفاده شود. برای بررسی اثر گروه اصلی ترکیب فعال سطحی در فصل مشترک آب و روغن، ژو و همکارانش [۶۰] چهار نوع ترکیب فعال سطحی با نام‌های سدیم دو دسیل سولفونات (SDSn)، سدیم دو دسیل سولفات (SDS)، سدیم دو دسیل دی اکسی اتیلن سولفونات (SDBS) و سدیم دو دسیل دی اکسی اتیلن اتر (AES) را انتخاب کردند. در این آزمایش ترکیبات فعال سطحی دارای دم آلکیل یکسانی هستند، اما سر عملگر آن‌ها با یکدیگر متفاوت است. ایشان متوجه شدند که تنش سطحی بر روی ترکیبات مطالعه شده به ترتیب $AES < SDBS < SDS < SDSn$ کاهش می‌یابد. این به آن مفهوم است که افزایش قطبیت گروه عملگر به وسیله اضافه کردن اتم اکسیژن و حلقه بنزن و گروه اکسی اتیلن، استحکام اندرکنش ترکیب فعال سطحی با مولکول‌های آب را افزایش می‌دهد.

۲-۶-۴- بازدارنده پایه پلیمری

پلیمرهای اصلاح شده در محیط‌های آبی به دلیل خاصیت آبگریزی که آن‌ها ناشی از گروه متیل است، حل نمی‌شود و همین امر باعث می‌شود تا زمانی که به عنوان بازدارنده استفاده می‌شوند تا حد زیادی خوردگی را مهار کنند. بسیاری از پلیمرهایی که به عنوان بازدارنده استفاده می‌شوند در دماهای بالا از بین می‌روند. با این وجود تلاش‌های بسیار زیادی در سال‌های اخیر به منظور غلبه بر این موضوع صورت گرفته تا بازدارنده‌های پلیمری را به وسیله فرآیند بسپارش یا ترکیب با عناصر دیگری که بر روی خواص ساختاری همچون پیوند عرضی و ترکیب

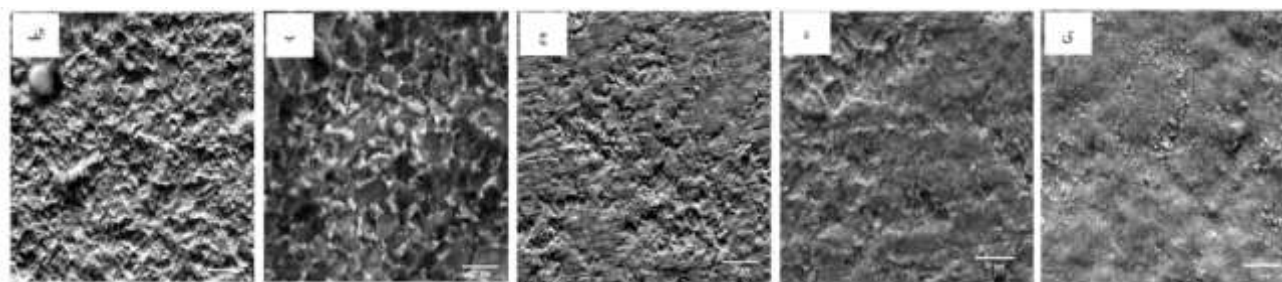
تخلیه بازدارنده‌ها به محیط زیست، افزایش یافته است. یک نمونه قابل ذکر، تخلیه مواد شیمیایی بازدارنده‌ی مورد استفاده در مناطق نفتی از روی سکوها نفتی به داخل آب‌هاست. بازدارنده‌های خوردگی در فاز آبی به داخل اقیانوس تخلیه شده و زندگی موجودات دریایی با خطر مواجه می‌سازند. اگرچه بازدارنده‌های به کار برده شده در کاهش خوردگی موثراند ولی تاثیر آنها بر موجودات زنده به خوبی مشخص شده که اجزای شیمیایی بازدارنده‌ها بر زندگی جانوران دریایی زیان آور است. علی‌رغم این وضعیت، هنوز دستورالعملی روشن و کلی در مورد استفاده و سپس تخلیه بازدارنده‌ها وجود ندارد. کشورهای خاصی در حال تهیه و معرفی قوانین خودشان هستند. در اروپا، جامعه اقتصادی اروپا؛ کمیسیون پاریس را با هدف تهیه دستورالعمل محیط زیست برگزیده است تا یک دستورالعمل یکسان برای آزمایش‌های محیط زیست ارایه کند که منجر به معاهده نامه‌ای شده است که شامل سه آزمایش زیر می‌شود. با وجود این شرایط هنوز هم بازدارنده‌هایی با شرایطی که در دسته دوستداران محیط زیست قرار گیرند بسیار کم و انگشت شمار اند.

در یک مطالعه، اثر بازدارندگی ترکیب پنسیلین V که نوع معمولی از آنتی بیوتیک‌ها در مقابله با بیماری‌های عفونی است به عنوان بازدارنده خوردگی دوست دارم محیط زیست بر روی فولاد کربنی ساده مورد بررسی قرار گرفت. در این شرایط ترکیب پنسیلین V در محیط شبیه سازی شده اسیدی حاوی هیدروژن سولفید با $\text{pH}=3$ در دمای اتاق توانست تا خوردگی فولاد کربنی ساده را در غلظت بهینه حدود 500 ppm به میزان $94/2$ درصد کاهش دهد که علاوه بر آن خاصیت بازدارندگی این ترکیب با افزایش دما نیز افزایش می‌یابد. نتایج آزمایش FTIR از سطح نمونه‌ها نشان دهنده احتمال تشکیل ترکیبات نیتروژن - هیدروژن، کربن - نیتروژن و به طور کلی نیتروژن با هترواتم هاست [۶۳].

شیمیایی اثر دارند، تقویت کنند [۱۳]. در محیط‌های ترش از acrylic terpolymer (پلیمرهایی که سه نوع مونومر متفاوت دارند) به دلیل خواص زیست محیطی و بیولوژیکی عالی و سمیت بسیار کم در محیط‌های دریایی استفاده می‌شوند. چالش اصلی در استفاده از پلیمرها به عنوان بازدارنده‌های خوردگی برای فلزات، حلالیت کم آن‌ها در محیط‌های آبی و تجزیه شدن آن‌ها در دماهای بالا است. طبق تحقیقات انجام شده در یک محیط راکد حدود $0/8 \text{ mmol/l}$ ترکیبات acrylic terpolymer همچون butyl acrylate و acrylic acid حدود $62/8$ درصد از خوردگی فولاد SAE ۱۰۱۸ را مهار می‌کنند. اما همان بازدارنده در یک شرایط دینامیک که سرعت چرخشی برابر 500 rpm و عدد رینولدز حدود ۱۴۳۳ باشد، خوردگی را تا ۸۵ درصد کاهش می‌دهد. مشاهدات نشان می‌دهد که افزایش سرعت چرخش، خوردگی را تا بالای ۹۰ درصد کاهش می‌دهد و این امر ناشی از آن است که شرایط دینامیک، انتقال مولکول‌های بازدارنده به سطح فلز و حلالیت terpolymer را در شرایط دینامیک نسبت به حالت سکون افزایش می‌دهد [۶۱]. در صنایع نفت و گاز مطلوب است تا از ترکیبات شیمیایی استفاده شود که چند کاربرد داشته باشند زیرا این امر بازده مواد را بالا برده و هزینه را کاهش می‌دهد که این امر خود چالش برانگیز است. با این وجود امروزه محققان در تلاش برای رسیدن به این هدف هستند و در نتیجه آن یک نمونه اصلاح شده از آکرلیک پلی اتیلن ایمین با نام APEI ساخته شده که علاوه بر عملکرد به عنوان بازدارنده خوردگی در محیط‌های حاوی هیدروژن سولفید و کربن دی اکسید، باکتری‌های احیا کننده سولفور به اختصار SRB‌ها را نیز از بین می‌برد. حدود 100 mg/l از این ترکیب بیشترین بازده را در مقابل SRB‌ها دارد و غلظتی بین 10 mg/l تا 25 mg/l از APEI خوردگی هیدروژن سولفید را تا ۹۰ درصد و خوردگی کربن دی اکسید را تا ۷۳ درصد کاهش می‌دهد [۶۲].

۲-۵- بازدارنده خوردگی دوستدار محیط زیست

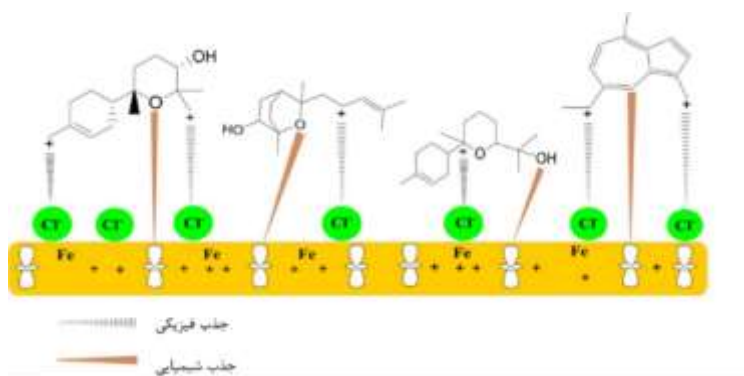
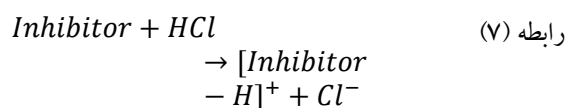
در حال حاضر نگرانی‌ها در مورد سمیت، تجزیه پذیر بودن و تجمع مواد شیمیایی بازدارنده در بدن موجودات زنده در اثر



شکل ۱۶ - تصاویر SEM نمونه فولادی غوطه ور شده به مدت ۲۴ ساعت در دمای ۲۰ درجه سانتی گراد در شرایط الف) بدون بازدارنده و در حضور مقادیر ب) ۵۰ ppm ج) ۱۰۰ ppm د) ۲۰۰ ppm ی) ۵۰۰ ppm بازدارنده پنسیلین [۶۳].

در ابتدا با انحلال هیدروکلریک اسید در آب یون Cl^- جذب سطح فولاد با بار مثبت شده که در نهایت بار سطح فولاد را منفی کرده که پس از آن با پوروتونه شدن بازدارنده (جذب یون H^+ به مولکول بازدارنده) اختلاف باری بین مولکول بازدارنده عصاره بابونه و سطح فلز ایجاد می‌شود که در نهایت منجر به جذب فیزیکی بازدارنده بر روی سطح و کاهش انحلال فلز در الکترولیت می‌شود. علاوه بر آن الکترون π حلقه آروماتیک یا هترواتم‌های N، S و O یک الکترون را با اوربیتال d خالی سطح فلز به اشتراک گذاشته که در نهایت باعث جذب شیمیایی بازدارنده به روی سطح می‌شود [۶۴].

خانم همراهی و همکارانش به بررسی اثر روغن بابونه بر روی بازدارندگی خوردگی فولاد ساده کربنی در محیط ترش حاوی هیدروژن سولفید در دمای اتاق می‌پردازد. بر اساس آزمون تافل و امپدانس الکتروشیمیایی انجام شده در حالت استاتیک با حضور ۴/۵ گرم بازدارنده عصاره بابونه به ازای هر لیتر از محلول بازده بازدارندگی ۹۶ درصدی به دست آمده است. این ترکیب که یک بازدارنده با مکانیزم مختلط بوده و هر دو نیم واکنش آنودی و کاتدی را مختل می‌کند. مکانیزم جذب این ترکیب در حضور HCl به شرح زیر است [۶۴].



شکل ۱۷ - مکانیزم بازدارندگی بازدارنده خوردگی ترش دوستدار محیط زیست عصاره بابونه [۶۴].

جمع‌بندی و نتیجه‌گیری

در نهایت آنکه امروزه خوردگی ترش امری بسیار شایع در صنایع نفت و گاز و بخصوص صنایع گاز در پارس جنوبی در کشور ایران شده است. بر اساس مطالعات محققان و شرایط حاکم بر صنایع مربوطه، خوردگی ترش یکی از معضلات اصلی قلمداد می‌شود. تعمیر و نگهداری تجهیزات برای تولید پایدار در طول عمر واحد نفت و گاز شامل استفاده از یک روش موثر کنترل خوردگی با در نظر گرفتن صرفه اقتصادی آن می‌شود. در بسیاری از موارد بدلیل شرایط کاری و هزینه‌های اقتصادی، راهکارهای دیگر کنترل خوردگی از جمله انتخاب آلیاژهای مقاوم به خوردگی امکان‌پذیر نیست. تاکید بر این نکته دلیلی برای توسعه این مقاله مروری است که در آن بازدارنده‌های خوردگی به عنوان یک روش کارآمد برای کنترل خوردگی در محیط‌های ترش در نظر گرفته می‌شود. در سطوح مختلف این اثر، بازدارنده‌های مختلف از دیدگاه‌های مختلفی همچون ترکیب شیمیایی و کارآمدی در کنترل انواع خوردگی مورد بررسی قرار گرفته است. مقایسه شرایط آزمایشگاهی و عملیاتی و بازده به‌دست‌آمده می‌تواند در انتخاب فرمول بازدارنده یا گروه‌های شیمیایی مؤثر باشد. این مطالعه می‌تواند به عنوان پلی بین نیازهای صنعت و یافته‌های تحقیقاتی باشد. در طول این مطالعه دسته‌بندی‌های مختلف بازدارنده‌های محیط ترش و بیشتر بازدارنده‌های آلی از جمله آمین‌ها، ایمیدازول‌ها، جینی‌ها و پلیمرها بیان و هرکدام به تفصیل مورد بررسی قرار گرفت. بازدارنده‌های پایه آمین و ایمیدازول امروزه بیشترین سهم را در حفاظت از فولاد صنایع ترش به خود اختصاص داده‌اند.

بازدارنده‌های خوردگی پایه آمین می‌توانند از سطح فلز در مقابل خوردگی در محیط‌های سطحی و بالای سطح و محیط‌های گرم‌تر و عمیق‌تر محافظت کنند. با انتخاب غلظت مناسب، آن‌ها می‌توانند از تجهیزات تا دمای ۱۷۷ درجه سانتیگراد محافظت کنند. علاوه بر آن بازدارنده‌های خوردگی پایه آمین توانایی کنترل خوردگی را در بسیاری از چاه‌های نفت و گاز با ترکیبات شیمیایی متفاوت دارند. این برتری‌ها باعث شده که ترکیبات آمینی در بین سال‌های ۱۹۹۱ تا ۲۰۰۰ غالب بازدارنده‌های خوردگی ترش را شامل شوند.

با این وجود از سال ۲۰۰۰ یک تغییر ناگهانی در استفاده از بازدارنده‌های پایه آمین ایجاد شد که مربوط به استفاده در محیط‌های حاوی H_2S/CO_2 است چرا که بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهد که استفاده از alkanolamine‌ها باعث می‌شود تا با گازهای اسیدی وارد واکنش شوند و در شرایطی خوردگی محیط را افزایش دهند.

ایمیدازولین‌ها یکی از مؤثرترین ترکیبات سازنده فیلم هستند که در بسیاری از تحقیقات به عنوان نقطه شروع تشکیل فیلم در نظر گرفته می‌شوند. در محیط طبیعی آن‌ها حلالیت کمی در آب دارند و برای سنتز بازدارنده خوردگی آن‌ها به وسیله اسیدهای آلی خنثی سازی می‌شوند تا عملکرد آنها بهبود یابد و خواص کاتدی پیدا کنند.

با این حال، علی‌رغم تمام تلاش‌های انجام گرفته در سنتز بازدارنده‌های محیط‌های ترش و روش‌های بهینه‌سازی شده تزریق و پایش، مشاهده می‌شود که خوردگی همچنان یک نگرانی بزرگ در محیط‌های ترش است که در نتیجه خرابی‌های گسترده‌ای در چنین شرایطی گزارش شده است. به همین دلیل، توصیه‌هایی برای ادامه تحقیقات‌ها و مطالعات میدانی بر روی بازدارنده خوردگی محیط ترشه شرح زیر است:

- اطلاعات ناکافی در مورد مکانیزم

یک حلقه مفقوده در مکانیزم خوردگی فلز و مهار خوردگی در محیط ترش توسط بازدارنده‌های آلی وجود دارد. مکانیزم کلی توضیح داده شده در بخش "مکانیزم تخریب فولاد کربنی در محیط ترش" در این مقاله یک مکانیزم ساده شده است. این مکانیزم یک محیط ترش ایده آل حاوی گاز سولفید هیدروژن را فرض می‌کند که می‌تواند در آب شازند حل شود و یون‌های HS^- تولید کند که روی سطح فلز جذب می‌شوند. و در ادامه اعتقاد بر این است که، مولکول‌های بازدارنده باردار پس از آن جذب می‌شوند. در یک موقعیت واقعی، سیال تولید شده مخلوطی از آنیون‌ها و کاتیون‌های متعدد است و نمی‌توان نقش آن‌ها در خوردگی و مهار خوردگی را در نظر نگرفت. بنابراین مکانیزم خوردگی و مهار خوردگی پیچیده‌تر است و در حال حاضر به طور کامل شناخته نشده است.

- تفاوت بین داده‌های آزمایشگاهی و میدانی

فاصله زیادی بین داده‌های آزمایشگاهی و داده‌های میدانی وجود دارد. اغلب اوقات، داده‌های آزمایشگاهی با داده‌های میدانی مطابقت ندارد. یکی از دلایل این امر عدم پایداری به پروتکل‌های استاندارد در طول طراحی آزمایش و تجزیه و تحلیل نتایج است.

- اطلاعات محدود در مورد مشخصات جریان

جای تعجب است که اکثر مطالعات سهم نرخ و رژیم جریان را در کنترل و اثرپذیری خوردگی ترش در نظر نگرفته‌اند. بدیهی است که اکثر بازدارنده‌های خوردگی که برای مهار خوردگی ترش مؤثر گزارش شده‌اند، ممکن است اثربخشی خود را تحت شرایط هیدرودینامیکی، که شرایط واقعی در میدان با آن مواجه می‌شوند، حفظ نکنند.

- رویکرد مدل‌سازی مولکولی

استفاده از مدل‌سازی مولکولی در پیش‌بینی، مدل‌سازی و انتخاب مولکول‌های آلی با خاصیت بازدارندگی خوردگی بالقوه اخیراً به طور گسترده مورد حمایت قرار گرفته است. به نظر نمی‌رسد این رویکرد در جستجوی بازدارنده‌های جدید خوردگی ترش مورد حمایت قرار گیرد.

- بازدارنده‌های خوردگی دوستدار محیط زیست

علاوه بر آن بدلیل استفاده مداوم از ترکیبات شیمیایی به عنوان بازدارنده خوردگی، خطرات زیست محیطی را ایجاد کرده، در نتیجه جای خالی بازدارنده‌های خوردگی دوستدار محیط زیست برای صنایع با شرایط ترش به شدت احساس می‌شود. دنیای بازدارنده خوردگی در حال تکامل است. به طور کلی، یک تغییر مسیر در استفاده از ترکیبات بازدارنده سمی، مانند کرومات‌ها، دی کرومات‌ها، آمین‌های معطر و نمک‌های آن‌ها به مواد شیمیایی سبزتر صورت گرفته است.

مراجع

- [1] IBISWorld. "O-G." Global Oil & Gas Exploration & Production US Industry Market Research Report.
- [2] "Energy Outlook." Countries O.o.P.E. World Oil Outlook 2040., 2019, <https://opec.org/>.
- [3] C. M. Menendez, J. Jardine, W. Y. Mok, S. Ramachandran, V. Jovancicevic, and A. Bhattacharya, New sour gas corrosion inhibitor compatible with kinetic hydrate inhibitor, In International petroleum technology conference, 2014
- [4] T. E. Perez, Corrosion in the oil and gas industry: an increasing challenge for materials, Jom, Vol. 65, No. 08, 2013, Pp. 1033–1042.
- [5] P. Cavassi, and M. Cornago, "THE COST OF CORROSION IN THE OIL& GAS INDUSTRY." Journal of protective coatings & linings, Vol.16, No. 05, 1999, Pp. 30-40.
- [6] A. M. El-Sherik and H. A. Ajwad, Sour corrosion: a review of current gaps and challenges, MATERIALS PERFORMANCE, Vol. 57, No. 05, 2018, pp. 48–50.
- [7] J.-L. Crolet, Acid corrosion in wells (CO₂, H₂S): Metallurgical aspects, Journal of Petroleum Technology, Vol. 35, No. 08, 1983, pp. 1553–1558.
- [8] J. Kvarekvål and J. Moloney, "Sour corrosion," Trends Oil Gas Corros. Res. Technol., pp. 113–147, 2017.
- [9] Y. T. Al-Janabi and H. A. Al-Ajwad, Corrosivity and corrosion inhibition of wet-sour crude oil wells, CORROSION 2015, 2015.
- [10] P. Rajeev, A. O. Surendranathan, and C. S. N. Murthy, Corrosion mitigation of the oil well steels using organic inhibitors—a review, J. Mater. Environ. Sci, Vol.3, No.5, 2012, Pp.856-869.
- [11] S. Al-Sulaiman, A. Al-Shamari, A. Al-Mithin, M. Islam, and S. S. Prakash, microbiologically influenced corrosion of a crude oil pipeline, CORROSION 2010, OnePetro, 2010
- [12] R. Nyborg, Controlling internal corrosion in oil and gas pipelines, business briefing: exploration & production: the oil & gas review, Vol.2, 2005, Pp. 70-74
- [13] I B, Obot, M. M. Solomon, S. A. Umoren, R. Suleiman, M. Elanany, N. M. Alanazi, and A. A. Sorour., Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, Vol.79, 2019, Pp.1-18
- [14] N. M. Alanazi, A. M. El-Sherik, A. H. Rasheed, S. H. Amar, M. R. Dossary, and M. N. Alneemai, Corrosion of pipeline steel X-60 under field-collected sludge deposit in a simulated sour environment, Corrosion, Vol. 71, No. 3, 2015, pp. 305–315
- [15] X. Wen, P. Bai, B. Luo, S. Zheng, and C. Chen, "Review of recent progress in the study of corrosion products of steels in a hydrogen sulphide environment, Corrosion Science, Vol.139, 2018, Pp.124-140
- [16] G. A. Zhang, Y. Zeng, X. P. Guo, F. Jiang, D. Y. Shi, and Z. Y. Chen, "Electrochemical corrosion behavior

- of carbon steel under dynamic high pressure H₂S/CO₂ environment, *Corrosion Science*, Vol.65, 2012, Pp.37-47
- [17] M. Tjelta and J. Kvarekvål, Electrochemistry of iron sulfide and its galvanic coupling to carbon steel in sour aqueous solutions, *CORROSION* 2016, OnePetro, 2016
- [18] B. G. Pound, G. A. Wright, and R. M. Sharp, The anodic behavior of iron in hydrogen sulfide solutions, *Corrosion*, Vol. 45, No. 5, 1989, Pp. 386–392
- [19] J. Kvarekval, Morphology of localised corrosion attacks in sour environments, *CORROSION* 2007, OnePetro, 2007
- [20] W. Davison, The solubility of iron sulphides in synthetic and natural waters at ambient temperature, *Aquatic Sciences*, Vol. 53, No. 4, 1991, Pp. 309–329
- [21] L. F. POWER, P. LF, and F. HA, The Iron-Sulphur System. I. The Structures And Physical Properties Of The Compounds Of The Low-Temperature Phase Fields, 1976
- [22] C. I. Pearce, R. A. D. Patrick, and D. J. Vaughan, Electrical and magnetic properties of sulfides *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, Vol. 61, No. 1, 2006, Pp. 127–180
- [23] A. Pourbaix, "CONTRIBUTION TO THE MECHANISMS OF LOCALISED CORROSION OF C-STEEL AND 13% CR STEEL IN H₂S ENVIRONMENT, A. Pourbaix, M. Amalhay (CEBELCOR, Belgium), and A. K. Singh (Univ. of Roorkee, India), 1997, Pp. 213-218.
- [24] H. Y. Jeong, J. H. Lee, and K. F. Hayes, Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area, *Geochimica et cosmochimica acta. Acta*, Vol. 72, No. 2, 2008, pp. 493–505
- [25] D. Rickard, Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms, *Geochimica et cosmochimica acta*, Vol. 59, No. 21, 1995, Pp. 4367–4379
- [26] D. W. Shoesmith, P. Taylor, M. G. Bailey, and D. G. Owen, The formation of ferrous monosulfide polymorphs during the corrosion of iron by aqueous hydrogen sulfide at 21 C, *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 127, No. 5, 1980, p. 1007
- [27] J. B. Sardisco and R. E. Pitts, Corrosion of iron in an H₂S-CO₂-H₂O system mechanism of sulfide film formation and kinetics of corrosion reaction, *Corrosion*, Vol. 21, No. 8, 1965, Pp. 245–253
- [28] K. D. Kwon, K. Refson, S. Bone, R. Qiao, W. Yang, Z. Liu, and G. Sposito, Magnetic ordering in tetragonal FeS: Evidence for strong itinerant spin fluctuations, *Physical Review B*, Vol. 83, No. 6, 2011, p. 6440
- [29] S. Wells, D. Alfe, L. Blanchard, J. Brodholt, M. Calleja, R. Catlow, D. Price, R. Tyler, and K. Wright, Ab-initio simulations of magnetic iron sulphides, *Molecular Simulation*, Vol. 31, No. 5, 2005, Pp. 379–384
- [30] J. Ning, Y. Zheng, D. Young, B. Brown, and S. Nesic, A thermodynamic study of hydrogen sulfide corrosion of mild steel, *CORROSION* 2013, OnePetro, 2013
- [31] J. Kvarekvål and G. Svenningsen, Effect of high H₂S partial pressures on localized corrosion of carbon steel, *CORROSION* 2015, OnePetro, 2015
- [32] J. Kvarekval, A. Dugstad, I. H. Omar, and Y. Gunaltun, H₂S corrosion of carbon steel under simulated kashagan field conditions, *CORROSION* 2005, OnePetro, 2005
- [33] J. Kvarekval, R. Nyborg, and H. Choi, Formation of multilayer iron sulfide films during high temperature CO₂/H₂S corrosion of carbon steel, *CORROSION* 2003, OnePetro, 2003
- [34] C. Li, S. Desai, J. Pacheco, F. Cao, and S. Ling, Effect of sodium chloride concentration on carbon Steel sour corrosion, *CORROSION* 2013, OnePetro, 2013
- [35] J. Kvarekval and A. Dugstad, Pitting Corrosion Mechanisms on Carbon Steel in Sour Glycol Water Mixtures, *CORROSION* 2004, OnePetro, 2004
- [36] J. Kvarekval and A. Dugstad, Corrosion mitigation with pH stabilization in slightly sour gas/condensate pipelines, *CORROSION* 2006, OnePetro, 2006
- [37] P. L. Menaul and T. H. Dunn, Formaldehyde as an Inhibitor of Corrosion Caused by Hydrogen Sulphide, *Transactions of the AIME*, Vol. 165, No. 01, 1946, Pp. 26–35
- [38] J. N. Breston and K. Barton, Field test of corrosion inhibitor for low pH flood water *Producers Monthly*, Vol. 12, No. 1, 1947, Pp. 13–17
- [39] J. N. Breston, "New chemical treatment of flood water for bacteria and corrosion control, *Drilling and Production Practice*, OnePetro, 1949
- [40] H. H. BENNETT, Use of High Molecular Weight Corrosion Inhibitors In Petroleum Refineries, *Corrosion*, Vol. 11, No. 2, 1955, Pp. 19–27
- [41] C. Zhang and J. Zhao, Synergistic inhibition effects of octadecylamine and tetradecyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corrosion in the H₂S and CO₂ brine solution, *Corrosion Science*, Vol. 126, 2017, Pp. 247–254
- [42] M. Barczak, Amine-modified mesoporous silicas: Morphology-controlled synthesis toward efficient removal of pharmaceuticals, *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 278, 2019, pp. 354–365
- [43] G. Ziarani, R. Moradi, N. Lashgari, and H. G. Kruger, Metal-free synthetic organic dyes. Elsevier, 2018.
- [44] Y. S. Papir, A. H. Schroeder, and P. J. Stone, New downhole filming amine corrosion inhibitor for sweet and sour production, *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, OnePetro, 1989

- [45] C. M. Menendez, V. Jovancicevic, Z. Zhu, M. Morton, and D. Stegmann, New method for assessing corrosion under iron sulfide deposits and CO₂/H₂S conditions, CORROSION 2011, OnePetro, 2011.
- [46] W. Y. Mok, A. Jenkins, S. R. Keenan, and C. G. Gamble, Control of localized corrosion using green corrosion inhibitors, CORROSION 2005, OnePetro, 2005
- [47] R. V Kashkovskiy, Y. I. Kuznetsov, and L. P. Kazansky, Inhibition of hydrogen sulfide corrosion of steel in gas phase by tributylamine, Corrosion Science, Vol. 64, 2012 Pp. 126–136
- [48] I. L. Rozenfeld, V. M. Brusnikina, L. V. Frolova, A. A. Lyashenko, J. V. Sokolov, B. V. Bocharov, A. V. Fokin, N. E. Legezin, E. V. Dergobuzova, and B. N. Altshuler, Protecting steel and ferrous metals against H₂ S corrosion. Google Patents, Sep. 13, 1983.
- [49] N. Al-Baker, R. Shawabkeh, and R. Rihan, Kinetic study of effect of amine based corrosion inhibitor in reducing corrosion rate of 1018 carbon steel in seawater solution Corrosion engineering, science and technology, Vol. 46, No. 7, 2011, Pp. 767–776
- [50] K. F. Butwell, D. J. Kubek, and P. W. Sigmund, Alkanolamine treating, Hydrocarbon Process;(United States), Vol. 61, No. 3, 1982
- [51] G. Gusmano, P. Labella, G. Montesperelli, A. Privitera, and S. Tassinari, Study of the inhibition mechanism of imidazolines by electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion, Vol. 62, No. 07, 2006
- [52] X. Zhao, H. Yu, C. Chen, and Q. Chen, Evaluation and mechanism of corrosion inhibition performance of new corrosion inhibitor, CORROSION 2018, OnePetro, 2018
- [53] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari, and A. Hajizadeh, Film former corrosion inhibitors for oil and gas pipelines-A technical review, Journal of natural gas science and engineering, Vol. 58, 2018, Pp. 92–114
- [54] I. Jevremović, M. Singer, S. Nešić, and V. Mišković-Stanković, Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide, Corrosion Science, Vol. 77, 2013, Pp. 265–272
- [55] E. F. Diaz, J. G. Gonzalez-Rodriguez, A. Martinez-Villafañe, and C. Gaona-Tiburcio, H₂ S corrosion inhibition of an ultrahigh strength pipeline by carboxyethyl-imidazoline, Journal of applied electrochemistry, Vol. 40, No. 9, 2010, Pp. 1633– 1640
- [56] I. B. Onyeachu, D. I. Njoku, S. Kaya, B. El Ibrahim, and C. F. Nnadozie, Sour corrosion of C1018 carbon steel and its inhibition by 1-benzylimidazole: electrochemical, SEM, FTIR and computational assessment, Journal of Adhesion Science and Technology, Vol.36, No.7, 2022, Pp. 774-794
- [57] D. S. de Freitas, J. A. C. Verdasco, L. G. Lima, I. L. M. Gonçalves, R. B. Rabelo, O. C. C. Poltronieri, C. G. Ewbank, F. C. de Rezende, and L. Kinouti, Nitrogen-based corrosion inhibitor film study using weight loss and electrochemical methods in static and turbulent conditions, Materials and Corrosion, Vol. 71, No. 3, 2020, Pp. 485–497
- [58] J. O. Leppinen, C. I. Basilio, and R. H. Yoon, In-situ FTIR study of ethyl xanthate adsorption on sulfide minerals under conditions of controlled potential, International Journal of Mineral Processing, Vol. 26, No. 3–4, 1989, Pp. 259–274
- [59] K. Jong, Y. Han, and S. Ryom, Flotation mechanism of oleic acid amide on apatite, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 523, 2017, Pp. 127–131
- [60] J. Xu, Y. Zhang, H. Chen, P. Wang, Z. Xie, Y. Yao, T. Yan, and J. Zhang, Effect of surfactant headgroups on the oil/water interface: An interfacial tension measurement and simulation study, Journal of Molecular Structure, Vol. 1052, 2013, Pp. 50–56
- [61] M. V. Azghandi, A. Davoodi, G. A. Farzi, and A. Kosari, Water-base acrylic terpolymer as a corrosion inhibitor for SAE1018 in simulated sour petroleum solution in stagnant and hydrodynamic conditions, Corrosion science, Vol. 64, 2012, Pp. 44–54
- [62] D. B. Kudryavtsev, A. R. Panteleeva, A. V. Yurina, S. S. Lukashenko, Y. P. Khodyrev, R. M. Galiakberov, D. N. Khaziakhmetov, and L. A. Kudryavtseva, Polymeric inhibitors of hydrogen sulfide corrosion, Petroleum Chemistry, Vol. 49, No. 3, 2009, Pp. 193– 198
- [63] A. M. Farimani, H. Hassannejad, A. Nouri, and A. Barati, Using oral penicillin as a novel environmentally friendly corrosion inhibitor for low carbon steel in an environment containing hydrogen sulfide corrosive gas, Journal of Natural Gas Science and Engineering, Vol. 77, 2020, P. 103262
- [64] B. Hamrahi, A. Fattah-alhosseini, S. O. Gashti, A. Khanlarkhani, and S. M. Madani, Green corrosion inhibitor of the matricaria chamomilla oil to protect steel in the acidic H₂S-containing solution, Journal of Bio-and Tribo-Corrosion, Vol. 7, No. 4, 2021, pp. 1–13
- [64] E. Bardal, 2007, Corrosion and Protection, Springer Science & Business Media, Ed. 1, 2007
- [65] R. T. Shuey, Semiconducting Ore Minerals, Elsevier, Ed. 4, 2012
- [66] Milliams, E. Derek, D. Cottage, and R. N. Tuttle, ISO 15156/NACE MR0175-A New International Standard for Metallic Materials for Use in Oil and Gas Production in Sour Environments, In CORROSION 2003, OnePetro, 2003