

بررسی بازده ممانعت‌کننده پایه ایمیدازولین بر خوردگی CO₂ فولاد کربنی

مونا مهدوی^{۱*}، منصور رهسپار^۲

^۱ کارشناسی ارشد، ^۲ دانشیار، بخش مهندسی مواد و متالورژی دانشکده مهندسی، دانشگاه شیراز، شیراز، ایران

* نویسنده مسئول: mahdavi.mona74@gmail.com

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

چکیده

یکی از مشکلات اصلی در صنایع نفت و گاز، خوردگی ناشی از گاز CO₂ می‌باشد که به خوردگی شیرین معروف است. استفاده از ممانعت‌کننده‌های خوردگی از مهم‌ترین روش‌های کنترل خوردگی در صنایع نفت و گاز می‌باشد. در این مقاله، به بررسی تاثیر غلظت یکی از مشتقات ایمیدازولین بر رفتار خوردگی CO₂ و مکانیزم بازدارندگی آن پرداخته شد. به این منظور، رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در محلول استاندارد NACE، در حضور غلظت‌های مختلف بازدارنده ایمیدازولین در دمای محیط با استفاده از آزمون‌های اندازه‌گیری پتانسیل مدار باز و آزمون پلاریزاسیون پتانسیودینامیک مورد مطالعه قرار گرفت. بررسی نتایج نشان داد که ممانعت‌کننده ایمیدازولین به وسیله‌ی جذب بر روی سطح و مسدود کردن مکان‌های فعال خوردگی منجر به کاهش خوردگی شده و سرعت واکنش خوردگی را کاهش می‌دهد. همچنین نتایج حاصل از تست‌های الکتروشیمیایی نشان دادند که در غلظت ۱۵ ppm ممانعت‌کننده ایمیدازولین بیشترین مقاومت به خوردگی را برای فولاد کربنی دارد.

کلیدواژه: ممانعت‌کننده، ایمیدازولین، خوردگی شیرین، خوردگی CO₂

Investigation on the Inhibition Performance of an Imidazoline Base Inhibitor on CO₂ Corrosion of Carbon Steel

M. Mahdavi ^{1*}, M. Rahsepar ²

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

* Corresponding Author: mahdavi.mona74@gmail.com

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

Abstract

One of the main problems in the oil and gas industry is CO₂ corrosion which is known as sweet corrosion. The use of corrosion inhibitors is one of the most effective methods for corrosion control in the oil and gas industry. In this paper, the mechanism and effect of concentration of an imidazoline base derivative on CO₂ corrosion of carbon steel was investigated. For this purpose, the corrosion behavior of a plain carbon steel in a NACE standard solution at ambient temperature was studied. The open circuit potential (OCP) and potentiodynamic polarization measurements in presence of different concentrations of imidazoline inhibitor were conducted to determine the corrosion rate of samples. . The results showed that the imidazoline base inhibitor reduced the kinetics of anodic reactions by adsorption on the metal surface and blocking the active corrosion sites . Also, it was observed that 15 ppm of imidazoline inhibitor provided the optimum inhibition efficiency of 89.87%.

Keywords: Inhibitor, Imidazoline, Sweet corrosion, CO₂ Corrosion.

۱- مقدمه

خوردگی دی اکسید کربن یکی از شایع‌ترین مشکلات در صنعت نفت و گاز به ویژه در سیستم‌های تولید و انتقال نفت است. خرابی تجهیزات ناشی از خوردگی شیرین به ویژه در خطوط لوله اصلی و انتقالات سیال، منجر به اختلال در فرآیند تولید نفت و گاز می‌شود [۱]. میزان خوردگی سیالات در صنعت نفت و گاز به عوامل مختلفی از جمله حضور گازهای اسیدی، فشار، دما، باکتری‌ها، pH و سرعت سیال بستگی دارد [۲]. از میان تمام روش‌های حفاظت در صنعت نفت و گاز، ممانعت‌کننده‌های خوردگی تشکیل‌دهنده فیلم نقش موثر و مقرون‌بصره‌ای را جهت حفاظت از سطح در محیط‌های حاوی کربن دی اکسید ایفا می‌کنند، زیرا با تزریق دوز بسیار کمی از ممانعت‌کننده باعث حفاظت قابل توجهی می‌شوند [۳]. بسیاری از ممانعت‌کننده‌های آلی تشکیل‌دهنده فیلم یک گروه واکنش‌دهنده متصل به هیدروکربن دارند. گروه واکنش‌دهنده با سطح فلز در تعامل است و بخش هیدروکربن مولکول در تماس با محیط است [۴]. اکثر بازدارنده‌های خوردگی موثر در صنعت نفت و گاز بر پایه زنجیره بلندی از آلیفاتیک دی آمین، یا ایمیدازولین با زنجیره کربنی طولانی هستند [۵]. ممانعت‌کننده‌های ایمیدازولین در محیط‌های حاوی سیالات نفت و گاز به طور موثری از رشد محصولات خوردگی جلوگیری می‌کنند [۶]. عملکرد این ممانعت‌کننده‌ها به این صورت است که از طریق جذب شیمیایی بر روی سطح فلز یک فیلم یکنواخت و متراکم که دارای یک یا چند لایه مولکولی

ضخیم بوده را ایجاد کرده و از خوردگی جلوگیری می‌کنند [۷]. بررسی تأثیر طول زنجیره هیدروکربن بر رفتار ممانعت‌کنندگی مشتقات ایمیدازولین نشان می‌دهد که بازده ممانعت‌کنندگی ایمیدازولین‌ها با افزایش طول زنجیره آلکیل افزایش می‌یابد. زنجیره آلکیل طولانی‌تر، منجر به تشکیل میسل‌های لایه‌ای بزرگ‌تر و پایدارتر می‌شود که برهم‌کنش‌های قوی‌تری را با سطح فولاد ایجاد می‌کند، عملکرد قابل توجه گروه آبگریز بر خاصیت ممانعت خوردگی ایمیدازولین‌ها می‌تواند مربوط به انرژی‌های بالای انسجام دو لایه ادمسیل‌های^۲ آن‌ها باشد [۸]. در این مقاله، به بررسی تأثیر غلظت یکی از مشتقات ایمیدازولین بر رفتار خوردگی CO₂ و مکانیزم بازدارندگی آن پرداخته شد.

۲- مواد و روش تحقیق

نمونه مورد آزمایش فولاد کربنی ساده بوده که ترکیب شیمیایی آن که توسط آزمون کوانتومتری تعیین گردیده و در جدول ۱ ارائه شده است. در ابتدا نمونه‌هایی با سطح مقطع ۰/۷۸۵ سانتی‌متر مربع سوراخ گردیده و با عبور سیم مسی از اتصال آن‌ها اطمینان حاصل شد. سپس اطراف نمونه‌ها به غیر از سطح مقطع دایره‌ای، جهت عایق‌کاری الکتریکی، مانت سرد شده و سطح نمونه‌ها توسط سنباده‌هایی از جنس کاربید سیلیسیوم از شماره ۸۰ تا ۳۰۰۰ زده شده و پس از شست و شو توسط آب مقطر و الکل، توسط دمش هوای گرم خشک شدند.

جدول ۱ - ترکیب شیمیایی فولاد کربنی استفاده شده به عنوان الکترود کاری (درصد وزنی).

عنصر	Mo	Cr	S	P	Mn	Si	c	Fe
WT%	<۰/۰۰۵	۰/۰۰۵۵	<۰/۰۰۵	۰/۰۰۳۲	۰/۳۸۹	۰/۱۱۹	۰/۱۷۳	۹۹/۱
عنصر	W	V	Ti	Nb	Cu	Co	Al	Ni
WT%	۰/۰۶۸۲	۰/۰۰۳۷	<۰/۰۰۲۰	<۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۳۵	۰/۰۱۴۱	۰/۰۰۴	۰/۰۶۹۸

1 - Cohesive

2 - Admicelle

با نرخ روبش ۱ mV/S توسط دستگاه ایویوم A32700^۲ انجام شد.

۳- نتایج و بحث

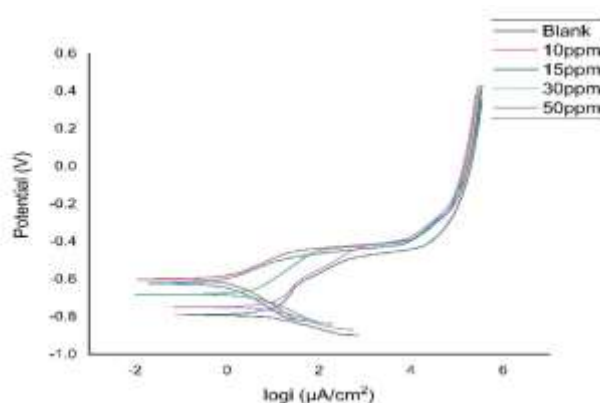
شکل ۱ منحنی پلاریزاسیون تافل نمونه در محیط حاوی محلول آبی NACE اشباع شده با CO₂ بدون ممانعت‌کننده و در حضور ممانعت‌کننده ایمیدازولین با غلظت‌های ۵۰، ۳۰، ۱۵ و ۱۰ ppm را نشان می‌دهد. جهت به دست آوردن چگالی جریان خوردگی، شیب‌های آندی و کاتدی را میزان ۵۰ mV ± نسبت به پتانسیل مدار باز طوری رسم کرده تا پتانسیل به دست آمده از محل تلاقی آن‌ها کمترین اختلاف را نسبت به پتانسیل خوردگی نشان دهد [۱۰]. پس از تعیین سرعت خوردگی، با استفاده از رابطه زیر درصد بازدارندگی برای هریک از غلظت‌های مختلف ممانعت‌کننده به دست آمد و از این طریق غلظت بهینه نیز مشخص شد:

$$\eta = \frac{i_0 - i}{i_0} \times 100 \quad (1)$$

در این رابطه η بازده ممانعت‌کننده و i و i_0 به ترتیب چگالی جریان خوردگی در حضور و در عدم حضور ممانعت‌کننده است [۹]

محیط آزمایش، محلول آبی با ترکیب ۹/۶۲ درصد وزنی NaCl، ۰/۳۰۵ درصد وزنی CaCl₂ و ۰/۱۸۶ درصد وزنی MgCl₂.6H₂O بر اساس استاندارد NACE1D-182 می‌باشد [۹]. ممانعت‌کننده مورد استفاده یکی از مشتقات ایمیدازولین به نام تال اوپل دی اتیلن تری آمین TOFA/DETA^۱ است که با نسبت حجمی ۱:۱ با نفت سفید رقیق شده و سپس به محلول آبی اضافه گردید. محلول آزمایش توسط دمش گاز نیتروژن به مدت دو ساعت اکسیژن‌زدایی شده و سپس توسط دمش گاز دی اکسید کربن به مدت ۳۰ دقیقه اشباع شد. جهت اطمینان از اشباع محلول توسط گاز CO₂، قبل از انجام هر تست pH محلول اندازه‌گیری شد. pH محلول قبل از انجام تست بین مقادیر ۴-۵ اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که محلول آزمایش حین انجام تست توسط دمش پیوسته گاز CO₂ به صورت اشباع نگه‌داشته شد.

نمونه‌های فولادی به مدت ۲ ساعت جهت پایداری در محلول غوطه‌ور شدند. سپس در ابتدای هر آزمون پایش پتانسیل مدار باز^۲ نمونه مورد نظر نسبت به الکتروود مرجع صورت گرفت که به مدت ۱۲۰ دقیقه تا رسیدن به حالت پایدار طول کشید. سپس آزمون پلاریزاسیون انجام شد. آزمون پلاریزاسیون براساس استاندارد ASTM G61، با روبش پتانسیل در محدوده ۳۰۰mV- تا ۱۰۰۰ mV+ نسبت به پتانسیل مدار باز



شکل ۱ - نمودار تافل آزمون پلاریزاسیون در محلول آبی NACE اشباع شده با CO₂ در غلظت‌های ۱۰، ۱۵، ۳۰ و ۵۰ ppm از ممانعت‌کننده ایمیدازولین.

1 - Talloil diethylenetriamine
2 - Open Circuit Potential (OCP)
3 - Ivium

از آن است که ایمیدازولین یک ممانعت‌کننده تشکیل‌دهنده فیلم بوده که بر واکنش‌های آندی تاثیر می‌گذارد. کاهش میزان بازدارندگی در غلظت‌های بالا بستگی به عملکرد جذب این نوع ممانعت‌کننده دارد. در غلظت‌های پایین، مولکول‌های بازدارنده به صورت عمودی و از طریق ایجاد پیوند آهن - نیتروژن یا برهمکنش یک الکترون π جذب سطح می‌شوند. در غلظت‌های بالاتر از غلظت بهینه هنگامی که غلظت مولکول‌ها افزایش می‌یابد، برهمکنش گروه‌های فعال موجود در بازدارنده با یکدیگر سبب کاهش جذب ممانعت‌کننده بر سطح فلز می‌شود. در نتیجه در غلظت ۱۵ ppm جذب مولکول‌ها موثرتر بوده و بیشترین بازدارندگی ایجاد می‌شود. زمانی که غلظت بازدارنده افزایش می‌یابد مولکول‌ها همدیگر را دفع می‌کنند و با توجه به اینکه مولکول‌های ممانعت‌کننده ایمیدازولین تمایل به جذب عمود بر روی سطح فلز دارند به دلیل عملکرد دفع الکترواستاتیکی که با افزایش غلظت ایجاد می‌شود مناطق کوچک‌تری را در سطح فلز اشغال می‌کنند. بنابراین در غلظت‌های بالاتر از غلظت بهینه میزان بازدارندگی کاهش می‌یابد.

مطابق با جدول ۲، نتایج حاصل از آنالیز تافل نشان می‌دهد که در حضور ممانعت‌کننده ایمیدازولین، چگالی جریان خوردگی کاهش یافته است. تاثیر غلظت ممانعت‌کننده ایمیدازولین بر رفتار و عملکرد بازدارندگی آن نشان می‌دهد که با کاهش غلظت ممانعت‌کننده پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر منتقل شده است. در واقع ممانعت‌کننده ایمیدازولین در غلظت‌های پایین‌تر با جذب در نقاط فعال خوردگی و تشکیل یک فیلم یکپارچه باعث تاثیرگذاری بر نقاط فعال و مشکل شدن انتقال الکترون و کاهش نرخ خوردگی شده است. نتایج حاصل از داده‌های آزمون پلاریزاسیون نشان می‌دهد که خاصیت بازدارندگی ممانعت‌کننده ایمیدازولین به غلظت وابسته است و در غلظت ۱۵ ppm بیشترین خاصیت بازدارندگی را به میزان ۸۹/۸۷ درصد داشته است. با کاهش غلظت ممانعت‌کننده ایمیدازولین تا غلظت بهینه پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر انتقال یافته که این موضوع نشان دهنده برهمکنش مولکول ممانعت‌کننده با نقاط فعال آندی موجود بر سطح فلز است. در واقع ایمیدازولین با تشکیل یک فیلم متراکم بر روی سطح فلز باعث شده تا با دشوار کردن انحلال آهن در محلول و تاثیر گذاشتن بر واکنش‌های آندی، پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت‌تر منتقل شود و این حاکی

جدول ۲ - پارامترهای الکتروشیمیایی به دست آمده از منحنی تافل آزمون پلاریزاسیون برای نمونه فولاد کربنی در محلول NACE اشباع شده با CO₂ در غلظت‌های مختلف ممانعت‌کننده ایمیدازولین.

غلظت ممانعت‌کننده ایمیدازولین (ppm)	I _{corr} (μA/cm ²)	E _{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	IE (%)
۰	۵/۹۷۶	-۷۹۱	-
۱۰	۰/۷۳۱	-۶۰۰	۸۷/۷۷
۱۵	۰/۶۰۵	-۶۲۳	۸۹/۸۷
۳۰	۲/۵۹۲	-۶۷۹	۵۶/۶۶
۵۰	۵/۸۵۷	-۷۴۸	۱/۹۹

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش نشان می‌دهد که ممانعت‌کننده ایمیدازولین یک ممانعت‌کننده موثر برای محیط نفتی است و اثر قابل توجهی بر خوردگی شیرین فولاد کربنی دارد. نتایج حاصل از آزمون پلاریزاسیون حاکی از این است که میزان خاصیت بازدارندگی این ممانعت‌کننده به شدت به غلظت آن بستگی دارد و در غلظت‌های بهینه با تشکیل یک فیلم یکپارچه بر روی سطح باعث کاهش نرخ خوردگی شده و خاصیت بازدارندگی قابل توجهی را از خود نشان می‌دهد. ممانعت‌کننده ایمیدازولین در غلظت ۱۵ppm بیشترین خاصیت حفاظت از سطح را به میزان ۸۹/۸۷ درصد از خودش نشان داد.

مراجع

- [1] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari, 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.
- [2] X. Huang, X. Qi, C. Chen, H. Yu, G. Lu. Effect of environmental factors on corrosion behaviour of L360QCS pipeline steel in H₂S/CO₂ environments. Corrosion Engineering, Science and Technology, Vol. 50, No 3, 2015, Pp. 169-77.
- [3] J. Aslam, R. Aslam, S. Zehra, M. Rizvi. Corrosion inhibitors for sweet (CO₂ corrosion) and sour (H₂S corrosion) oilfield environments. In Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors Elsevier, 2022, Pp. 165-181.
- [4] H.Y. Qiu, J. Dong. Study on synthesis and properties of a new imidazoline corrosion inhibitor. In Advanced Materials Research, Trans Tech Publications Ltd, Vol. 233, 2011, pp. 325-331.
- [5] L. Garverick, editor. Corrosion in the petrochemical industry. ASM international; 1994.
- [6] A. Shamsa, R. Barker, Y. Hua, E. Barmatov, T.L. Hughes, A. Neville. Impact of corrosion products on performance of imidazoline corrosion inhibitor on X65 carbon steel in CO₂ environments, Corrosion Science, Vol. 185, 2021, Pp. 109423.
- [7] S. Qian, Y.F. Cheng. Synergism of imidazoline and sodium dodecylbenzenesulphonate inhibitors on corrosion inhibition of X52 carbon steel in CO₂-saturated chloride solutions, Journal of molecular liquids, Vol. 294, 2019, Pp. 111674.
- [8] V. Jovancicevic, S. Ramachandran, P. Prince. Inhibition of carbon dioxide corrosion of mild steel by imidazolines and their precursors, Corrosion, Vol. 55, No. 5, 1999.
- [9] Jr.BF. Davis. Wheel Test Method Used for Evaluation of Film Persistent Inhibitors for Oilfield Applications. Materials performance, Vol. 21, No. 12, 1982, Pp. 45-47.
- [10] WS. Tait. An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists. PairODocs Publications, 1994.