انتخاب پوشش داخلی تجهیز نمکزدا با ارزیابی الکتروشیمیائی میزان خوردگی نفت خام شیرین

فرشته رضایی[۱]*، اسمعیل اکبری‌نژاد[۱]

۱ استادیار، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، گروه پژوهش پوشش، تهران، ایران

* نویسنده مسئول: rezaeif@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۷/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۱۱/۲٤

چکیده

در این پژوهش، اثرات خوردگی نفت خام شیرین، با انجام آزمایش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی، پلاریزاسیون تافل و نویزالکتروشیمیائی روی نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت. بر طبق نتایج آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی بعد از ۴ ساعت، مدول امپدانس در فرکانس ۰٫۰۱ هرتز در دمای۲۵°C معادل ۱۳۷۶ و در دمای۸۵°C معادلOhm.cm2 ۶۲۵ می باشد. تغییرات نسبتاً کم مدول امپدانس در دمای ۲۵ و °C ۸۵ می‌تواند بوسیله تشکیل فیلم کربنات آهن در سطح فولاد کربنی در دماهای بالاتر ازC ۶۰o، در حضور گاز CO2 در نفت خام شیرین ایجاد شود. نتایج آزمایش پلاریزاسیون تافل نیز موید این است که نرخ خوردگی به ترتیب در دمای ۲۵ و °C۸۵ ، معادل ۵/۹ وMPY ۱۰/۷ است. نتایج ارزیابی نویز جریان در دماهای۶۵ و °C۸۵ نشان داد که سهم اتفاقات با فرکانس پایین برای این نمونه‌های غوطه‌ور بیشتر می‌باشدکه نشان دهنده‌ی بروز خوردگی عمومی با توجه به تشکیل ناپیوسته فیلم کربنات آهن روی سطح فولاد کربنی است. تشکیل ناپیوسته فیلم کربناتی توسط تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نیز تائید شده است. سپس برای کنترل خوردگی داخل تجهیز، بهترین پوشش حفاظتی تجارتی مناسب، با توجه به نرخ خوردگی فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی تجهیز نمکزدا انتخاب شد. بدین منظور، آزمایش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی روی پوشش اپوکسی بدون حلال با هاردنرهای مختلف در سل غوطه‌وری ویژه و آزمایش چسبندگی انجام گرفت. هر چند هر سه پوشش اپوکسی بدون حلال می‌توانند مقاومت مناسب در مقابل خوردگی در دمای°C۸۰ را نشان دهند،اما از نظر مقایسه، عملکرد پوشش اپوکسی با هاردنر فنلیک بهتر از پوشش اپوکسی با هاردنر پلی آمینو آمید می‌باشد.

کلیدواژه: خوردگی، تجهیز نمکزدا، پوشش اپوکسی بدون حلال، ارزیابی‌های الکتروشیمیایی

Internal Coating Selection of Desalter Vessel by Electrochemical Studies on the Corrosion rate of Sweet Crude Oil

F. Rezaei[1*], E. Akbarinezhad[1]

1. Assistant Professor, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), P.O. Box 18745-4163, Tehran, Iran

* **Corresponding Author:** rezaeif@ripi.ir

Submission: 2018, 10, 15 Acceptance: 2019, 02, 13

Abstract

In this research, the corrosive effect of sweet crude oil was studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Tafel polarization and Electrochemical Noise (ECN), on Carbon steel samples immersed in the extracted water of desalter vessel. According to the EIS results, after 4 hours, the impedance modulus at 0.01 Hz frequency were 1376 at 25 °C and 625 Ohm.cm2 at 85 °C. The relatively low variations of impedance modules at 25 and 85 °C can be caused by the formation of Iron carbonate film on carbon steel at temperatures above 60 °C, in the presence of CO2 of the sweet crude oil. Also, the results of Tafel polarization confirmed that the corrosion rate due to the significant increase of temperature, was equal to 5.9 MPYand 10.7 MPY, at 25 and 85 °C respectively. The ECN results at 65 and 85 °C demonstrated that the large contribution of low-frequency events on these immersed carbon steel samples is an indicative of general corrosion due to the discontinuous formation of carbonate film on the carbon steel surface. The discontinuous formation of carbonate film was also confirmed by scanning electron microscopy(SEM) micrographs. Then, for inside corrosion control of the desalter vessel, the best protective commercial coating has been selected considering the corrosion rate of carbon steel samples immersed in the extracted water of desalter vessel. To do so, the EIS tests in the special immersion cell and pull off tests were done on the solvent free Epoxy coatings with different hardners. Although all three solvent free coating samples can exhibit a suitable corrosion resistance at 80 °C, but on the comparison between them, the performance of epoxy coating with phenolic hardener is better than epoxy coating with poly amino- amide hardener.

Keywords: Corrosion, Desalter equipment, Solvent free epoxy coating, Electrochemical evaluations

۱ـ مقدمه

در صنعت نفت، تنوع در میزان نمک‌های موجود در نفت خام به دلیل شرایط منبع، روی چاه‌ها یا مناطق در یک میدان وجود دارد بطوریکه مقدار نمک‌های معدنی متفاوت و می‌تواند تا ppm ۲۰۰۰۰۰ باشد [۱]. ترکیبات شیمیائی این نمک ها متفاوت هستند اما قسمت عمده آنها نمک کلراید سدیم بوده و نمک‌های کلراید کلسیم و کلراید منیزیم کمترین مقدار را دارند [۲]. علاوه بر نمک، نفت خام حاوی آب، ذرات معلق، مقادیر بسیارکم فلزات محلول در آب، سولفید هیدروژن، دی اکسید کربن، اسیدهای آلی و باکتری می‌باشد [۳]. ناخالصی گوگردکه اغلب خورنده است از جمله ناخالصی‌های مورد توجه در نفت خام می باشد. بدین لحاظ نفت خام شیرین به نفت خامی اطلاق می شود که حاوی مقادیر اندکی گوگرد باشد و در مقابل نفت خام ترش حاوی مقادیر زیادتر گوگرد می‌باشد [۴]. در فرایند جداسازی، اولین واحد برای حذف ناخالصی‌ها به منظور جلوگیری از خوردگی در تجهیزات پالایشی، واحد نمکزدا می باشد [۵]. دما به عنوان یک پارامتر اصلی در تجهیز نمکزدا بر خواص فیزیکی و الکتریکی نفت، آب و حلالیت ماده فعال سطحی در فاز آب و نفت تاثیر گذار است [۶]. لذا جهت کاهش ویسکوزیته و افزایش راندمان جداسازی، معمولاً دمای عملیات بالاتر از دمای محیط و بالای نقطه ذوب آسفالتین موجود در نفت خام انتخاب می شود [۷]. بدنه‌ی اصلی این تجهیز معمولا از جنس فولاد کربنی بوده و میزان خورندگی نفت خام، پارامتر تاثیرگذار روی شدت خوردگی فولاد کربنی است [۸]. در فرایند نمک زدائی نفت خام شیرین، وجود CO_2 در حضور آب می‌تواند مشکلات خوردگی را تشدیدکند. پارامترهائی مانند مقدار CO_2 ، شیمی آب،دمای عملیات و ترکیب شیمیائی و میکرو ساختار فولاد از جمله پارامترهای تاثیر گذار برنرخ و سازوکار خوردگی هستند [۹]. شکل ۱ فلوچارت یک واحد صنعتی نمکزدائی از نفت خام را نشان می دهد.

با استفاده از روش‌های الکتروشیمیائی می‌توان میزان خورندگی نفت خام شیرین را بررسی کرد. اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی روشی مناسب برای محیط‌های دی الکتریک با مقاومت الکتریکی بالا مانند امولسیون‌های آب در نفت است [۱۱]. برای مطالعه تغییرات در شرایط سطح فلز مانند شکست و ترمیم فیلم تشکیل شده روی سطح از روش الکتروشیمیائی نویز استفاده می‌شود. بنابراین داده‌های نویز، اطلاعات ارزشمندی در مورد واکنش‌های الکتروشیمیائی در شرایط ناپایدار مانند رشد ترک، خوردگی موضعی، خوردگی مرزدانه ای و خوردگی عمومی ارائه می دهد [۱۲]. از سوی دیگر برای حفاظت بدنه داخلی تجهیز نمکزدا در مقابل محیط به شدت خورنده، معمولاً از پوشش‌های آلی استفاده می‌شود. یکی از گزینه‌های مناسب پوشش‌های پایه اپوکسی است که دارای مقاومت مکانیکی، شیمیائی و خواص دی‌الکتریک مناسب هستند [۱۳و ۱۴]. فرایند تخریب پوشش‌های اپوکسی بدون حلال در محیط خورنده با نفوذ آب به داخل شبکه پلیمر صورت می‌گیرد. در نتیجه تخمین عملکرد پوشش محافظ در شرایط سرویس، با بررسی پدیده نفوذ و جذب آب امکان پذیر است [۱۵]. پوشش‌های اپوکسی بدون حلال علاوه بر اینکه به صورت تک لایه قابل اعمال هستند، به لحاظ کاهش میزان حلال در فرمولاسیون آنها، از تطابق بالاتری با قوانین زیست محیطی برخوردارند [۱۶]. وجود اتصالات هیدروژنی در پیوندهای داخلی، زنجیره‌های پلیمری سبب ایجاد تمایل به جذب آب در پلیمر می شود [۱۷]. محققین زیادی عملکرد حفاظتی پوشش‌های آلی و رفتار جذب آب آنها را با روش الکتروشیمیائی امپدانس مطالعه کرده‌اند [۱۸-۲۰]. در داخل تجهیزات و ظروف جداسازی ونمکزدائی معمولاً دمای عملیات بالاتر از دمای محیط است و در بعضی ظروف به ۷۰ تا۸۰ درجه سانتی‌گراد می‌رسد. با افزایش دما، فرایند تخریب پوشش و سرعت خوردگی در حد فاصل پوشش و فلز نیز بطور تصاعدی بالا می رود. با روش امپدانس الکتروشیمیائی امکان ارزیابی عملکرد پوشش در شرایط مشابه داخل ظروف جداسازی نیز وجود دارد[۲۱]. بطور کلی مدول امپدانس در دمای محیط در پوشش‌های با درجه حفاظت کنندگی بالاتر، در دامنه فرکانس کم، بیشتر از $۱۰^۸ \ \Omega.cm^2$ می باشد. بالتبع پوشش های با مدول امپدانس پائین‌تر جزء پوشش‌های ضعیف محسوب می‌شوند [۲۲]. در این مقاله سعی شده است، میزان

خورندگی نفت خام شیرین، با انجام آزمایش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی، پلاریزاسیون تافل و نویز الکتروشیمیائی روی نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در محدوده دمای ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتی‌گراد مطالعه گردد و سپس انتخاب پوشش تجارتی مناسب جهت حفاظت سطوح داخلی تجهیز با توجه به نرخ خوردگی فولاد کربنی در دماهای مذکور و با انجام آزمایش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیائی در یک سل غوطه وری ویژه در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد و آزمایش چسبندگی عمودی صورت گرفته است.

۲ـ مواد و روش آزمایش

نمونه آب گرفته شده از تجهیز نمکزدای موجود در یکی از تاسیسات جداسازی نفت خام مستقر در جنوب کشور به عنوان الکترولیت مورد استفاده قرار گرفت که میانگین عدد اسیدی نفت خام خروجی از این تجهیز طبق روش استاندارد ASTM D664 معادل ۰/۳ mg KOH/g گزارش شده است. کلیه بررسی‌ها بر روی زیرآیند فولاد کربنی با آنالیز مشابه بدنه تجهیز نمکزدا انجام شده است. نتایج آنالیزی نمونه‌های فولاد کربنی استفاده شده در جدول ۱ آمده است. جهت تعیین میزان و سازوکار خوردگی الکترولیت فوق در دماهای مختلف، از روش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی(EIS)، پلاریزاسیون تافل و تعیین مقادیر سیگنال‌های نویزجریان الکتروشیمیایی(ECN) استفاده شد. با توجه به ارزیابی‌های الکتروشیمیائی انجام شده بر روی الکترولیت، سه نمونه پوشش اپوکسی بدون حلال مناسب برای پوشش دهی سطوح داخلی تجهیز نمکزدا و با مشخصات ارائه شده در جدول ۲ از منابع تجاری تهیه گردید. برای اجرای هر پوشش اختلاط دو جزء اپوکسی پایه و هاردنر مطابق دستورالعمل تولید کننده انجام شد و مخلوط بر روی صفحات فولاد کربنی آماده‌سازی شده به روش پاشش ساینده تا درجه SSPC-SP5، توسط قلم مو اعمال گردید. سخت شدن فیلم پوشش‌ها به مدت یک هفته در دمای آزمایشگاه صورت گرفته است. تعیین ضخامت فیلم خشک نمونه‌های مورد آزمایش مطابق روش استاندارد ASTM D7091 و با استفاده از دستگاه ضخامت سنج Minitest 2000 انجام شد و میانگین ضخامت فیلم خشک پوشش برای تمام نمونه‌های تحت آزمایش معادل ۵۰±۵۰۰ میکرون تعیین گردید.

جدول ۱- ترکیب شیمیایی صفحات فولاد کربنی استفاده شده

Elements	Fe	C	S	Cr	P	Mn	Mo	Co	Cu	Nb	Si
Wt.%	۹۹.۲	۰.۱۸	۰.۰۰۷۹	۰.۰۰۵۱	۰.۰۲۷۹	۰.۳۶۶	۰.۰۱۴۶	۰.۰۳۰۷	۰.۰۲۱۰	<۰.۰۱۰	<۰.۰۵۰

جدول ۲- مشخصات پوشش‌های مورد مطالعه

پوشش	مشخصات پوشش	نسبت اختلاط وزنی اجزء	دانسیته مخلوط (g/cm^3)	درصد جامد وزنی	دمای Tg (°C)
A	اپوکسی فنلیک نوولاک	۱۰۰:۱۰	1.3	99.1	110
B	اپوکسی – پلی آمینو آمید	۱۰۰:۱۰	1.8	93	86
C	اپوکسی فنلیک نوولاک	۱۰۰:۱۶	1.5	99.6	80

جهت تعیین میزان چسبندگی پوشش‌ها به زیرآیند از آزمون چسبندگی pull off مطابق روش استاندارد ASTM D4541 استفاده شده است. در ابتدا، چسبندگی پوشش‌ها به زیرآیند فولاد کربنی بعد ازسخت شدن کامل فیلم پوشش انجام شده است(چسبندگی خشک) و در ادامه نیز بعد از اتمام آزمایش غوطه‌وری، چسبندگی نمونه‌ها در دو فاز غوطه‌ور و بخار تعیین شده است (چسبندگی تر). آزمایش چسبندگی با دستگاه PosiTest AT شرکت Defelsko انجام شده است. ارزیابی کمّی خواص ضد خوردگی پوشش‌های منتخب با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و در سل غوطه‌وری خاص طراحی شده مطابق روش استاندارد NACE TM0174 انجام گرفت (شکل۲). آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانشیو استات PGSTAT 302N ساخت شرکت Metrohm Autolab و با مدول امپدانس FRA32M انجام شده است. نمونه‌های فولاد کربنی بدون پوشش با مساحت سطح ۳ سانتیمتر مربع و صفحات پوشش‌دار با ابعاد ۱۷۰*۱۷۰ میلی‌متر به عنوان الکترود کاری (WE)، گرافیت به عنوان الکترود کمکی(CE) جهت اعمال جریان و الکترود (Ag/AgCl) به عنوان الکترود مرجع (RE) جهت اندازه‌گیری پتانسیل استفاده شده است. ارزیابی طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محدوده فرکانس ۱۰۰۰۰ تا ۰/۰۱ هرتز تحت پتانسیل مدار باز و با اعمال جریان متناوب با دامنه پتانسیل ۲۰± تا ۵۰۰± میلی ولت انجام شد [۲۳]. این آزمون در فواصل زمانی مشخص بر روی نمونه پوشش‌های غوطه‌ور انجام شده وداده‌های آزمایش با نرم افزار ZView2 پردازش شد. بعد از انجام آزمون‌های EIS، آزمون پلاریزاسیون تافل نیز در محدوده پتانسیل ۲۵۰± میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با سرعت روبش ۱۰ میلی ولت بر ثانیه بر روی نمونه‌های بدون پوشش، انجام گرفت و تفسیر منحنی‌ها نیز با استفاده از نرم افزار NOVA 1.8 انجام شد. به منظور تکمیل نتایج ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی از روش نویز الکتروشیمیایی نیز استفاده گردید. سیگنالهای نویز جریان الکتروشیمیایی (ECN) در محدوده زمانی ۵۱۲ ثانیه و با فواصل زمانی ۰/۵ ثانیه به عنوان پایه ارزیابی نمونه‌های غوطه‌ور در آب خروجی از نمکزدا انتخاب شد. داده‌های نویز با استفاده از روش انتقال موجی[1] و هیلبرت ـ هانگ (HHT)[2] تجزیه و تحلیل گردید. از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Philips XL 30 برای بررسی سطح نمونه‌های فولاد کربنی بعد از غوطه‌وری استفاده شد.

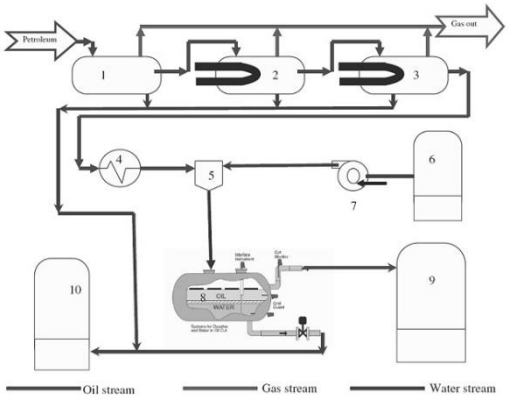
۳ـ نتایج و بحث

به منظورتعیین درجه خورندگی و سازوکار خوردگی سطح فولادی بدنه تجهیز، قبل از اقدام به انجام بررسی‌های الکتروشیمیایی، نمونه آب خروجی از تجهیز نمکزدا مورد آنالیز شیمیایی قرار گرفت. نتایج آزمون‌های انجام شده بر روی آب دریافتی، در جدول ۳ آمده است.

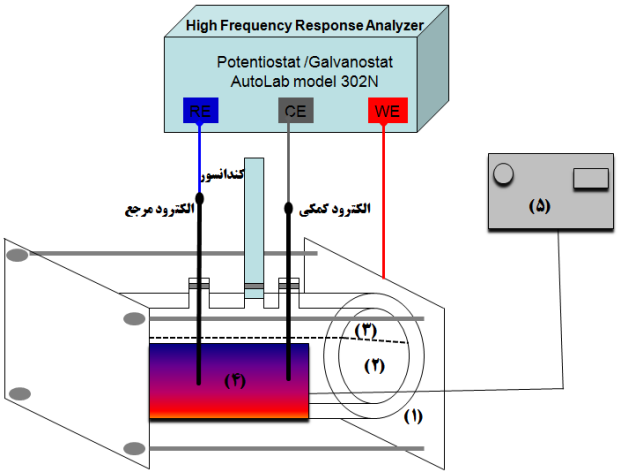
با توجه به میزان یون‌های کلراید، سدیم و کلسیم موجود در این نمونه آب، انتظار می رود درجه خورندگی آن بالا باشد. از طرفی بخشی از کربن کل نیز به دلیل، وجود دی اکسید کربن در آب است که می‌تواند بر سازوکار خوردگی تاثیر گذار باشد. در شکل ۳ نمودارهای باد- فاز، باد-مدول و نایکوئیست مربوط به نمونه فولادی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای ۲۵ و ۴۵ و ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد ارائه شده است. چنانکه در نمودارهای ارائه شده در شکل ۳ به وضوح مشاهده می‌شود با افزایش مدت زمان غوطه‌وری تا ۴ ساعت، مقاومت افزایش یافته و سپس تقریبا ثابت شده و در برخی موارد نیز به میزان جزئی کاهش یافته است (در دمای ۲۵ درجه). نکته مهم دیگر در شکل۳ این است که در دماهای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد منحنی‌های باد و نایکوئیست شامل یک ثابت زمانی بوده و فقط یک نیم دایره در منحنی های نایکوئیست دیده می‌شود. این رفتار الکتروشیمیایی برای فولاد کربنی در محیط حاوی دی اکسید کربن توسط سیمیسون و همکارانش نیز گزارش شده و برای تفسیر نتایج

[1] Wavelet Transform
[2] Hilbert-Huang Transform (HHT)

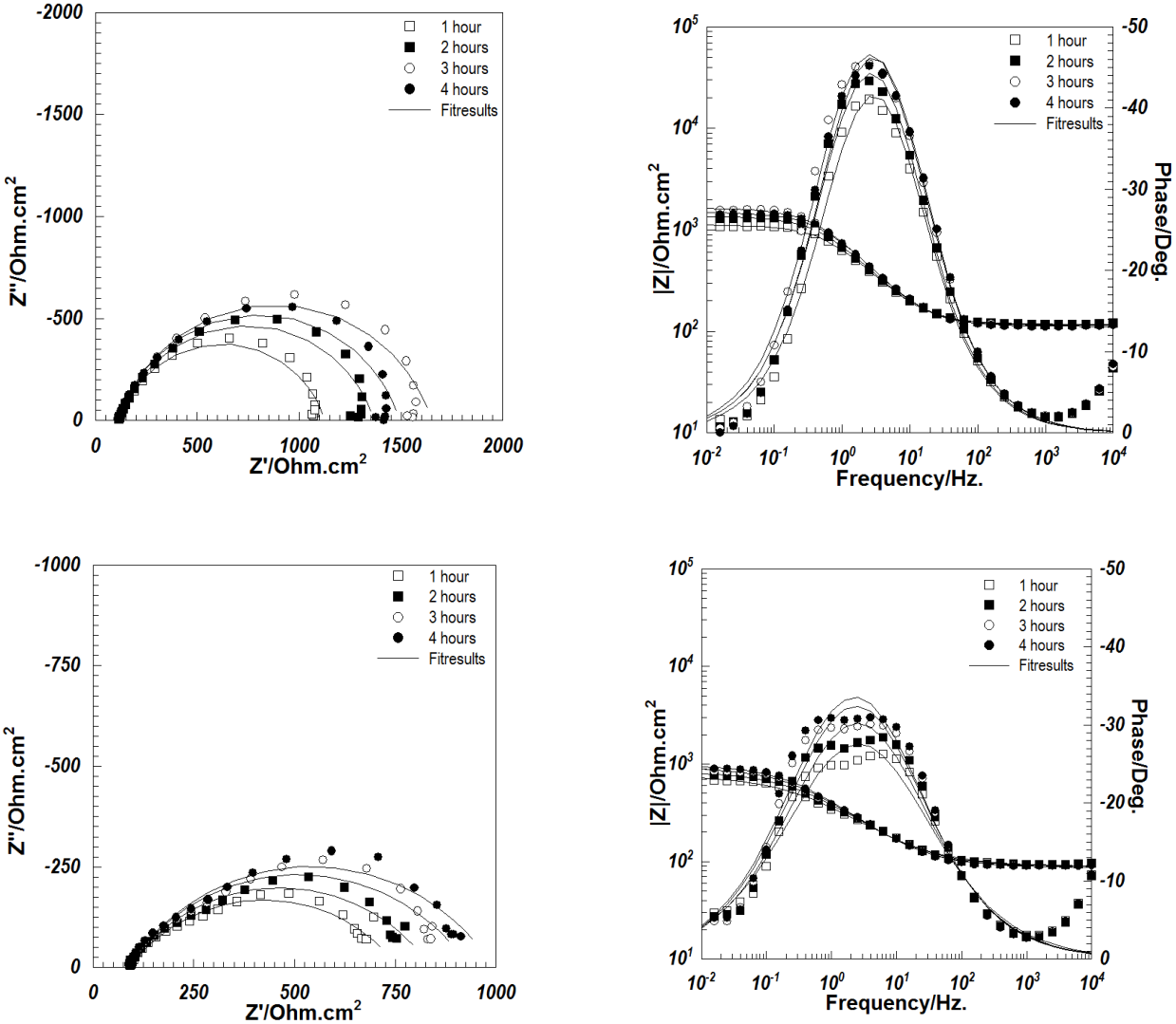
در این دو دما از مدار معادل رندلز که در شکل ۴- الف نشان داده شده استفاده شده است [۲۴]. با افزایش دما و در فرکانس‌های پایین یک نیم دایره دیگر نیز در منحنی‌های نایکوئیست ظاهر شده است. بنابراین برای تفسیر این داده‌ها از مدار معادل دارای دو ثابت زمانی که در شکل ۴-ب نشان داده شده است استفاده شده است. در جدول ۴ مقادیر پارامترهای مختلف استخراج شده از داده‌های امپدانس برای نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور تحت دماهای مختلف در طول مدت زمان غوطه‌وری ارائه شده است. تفسیر نتایج امپدانس الکتروشیمیائی نمونه‌های فولاد کربنی غوطه ور شده در آب خروجی تجهیز نمکزدا نشان می‌دهد که با گذشت زمان از شروع آزمایش تا ۴ ساعت بعد، مقادیر مقاومت پلاریزاسیون (Rp) به تدریج افزایش یافته که نتیجه آن کاهش سرعت خوردگی می‌باشد. کاهش نرخ خوردگی با گذشت زمان، به دلیل رسوب محصولات خوردگی بر روی سطح و در نتیجه کاهش میزان سطح فعال در دسترس عوامل خورنده می‌باشد. از سوی دیگر با افزایش دما از ۲۵°C تا ۸۵°C مقاومت پلاریزاسیون کاهش می‌یابد که نشان دهنده افزایش سرعت خوردگی در دماهای بالاتر در مدت زمان مشابه می‌باشد. مشاهده نیم دایره دوم در منحنی‌های نایکوئیست مربوط به دماهای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد را می‌توان به حضور عامل خورنده دی‌اکسید کربن در آب خروجی از نمکزدا مرتبط دانست که در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد باعث رسوب فیلم کربنات آهن روی سطح می‌شود. یکی از محصولات خوردگی آهن در محیط حاوی دی اکسید کربن، کربنات آهن است [۲۵]. تشکیل این لایه متاثر از پارامتر دما در فرایند خوردگی شیرین می‌باشد. در این نوع خوردگی، بر اساس تحقیقات پژوهشگران عنوان شده است که در دماهای پایین به علت حلالیت زیاد لایه مذکور نرخ خوردگی بالا خواهد بود، اما در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتی گراد لایه کربنات آهن چسبنده‌تر می‌باشد و به این دلیل نرخ خوردگی را کاهش می‌دهد [۲۶ و ۲۷]. در شکل ۵ نتایج آزمون پلاریزاسیون پتانشیو دینامیک انجام شده در دماهای مختلف نیز نشان داده شده است. پارامترهای استخراج شده از آزمون پلاریزاسیون پتانشیو دینامیک نیز در جدول ۵ ارائه شده است. چنانکه در جدول ۵ مشاهده می‌شود نتایج آزمایش پلاریزاسیون تافل موید افزایش نرخ خوردگی از MPY ۵/۹ تا ۱۰/۷ در اثر افزایش دما می‌باشد. یعنی با افزایش دمای غوطه‌وری از ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتیگراد، نرخ خوردگی حدودا به میزان دو برابر افزایش داشته است. این میزان تغییر در نرخ خوردگی را می‌توان به تشکیل فیلم محافظ کربناتی در دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد مرتبط دانست در حالیکه در صورت عدم تشکیل فیلم انتظار می‌رود میزان افزایش نرخ خوردگی بیشتر باشد چرا که مطابق تحقیقات انجام شده، با افزایش هر ده درجه دما نرخ خوردگی تقریبا دو برابر می‌شود [۲۸].



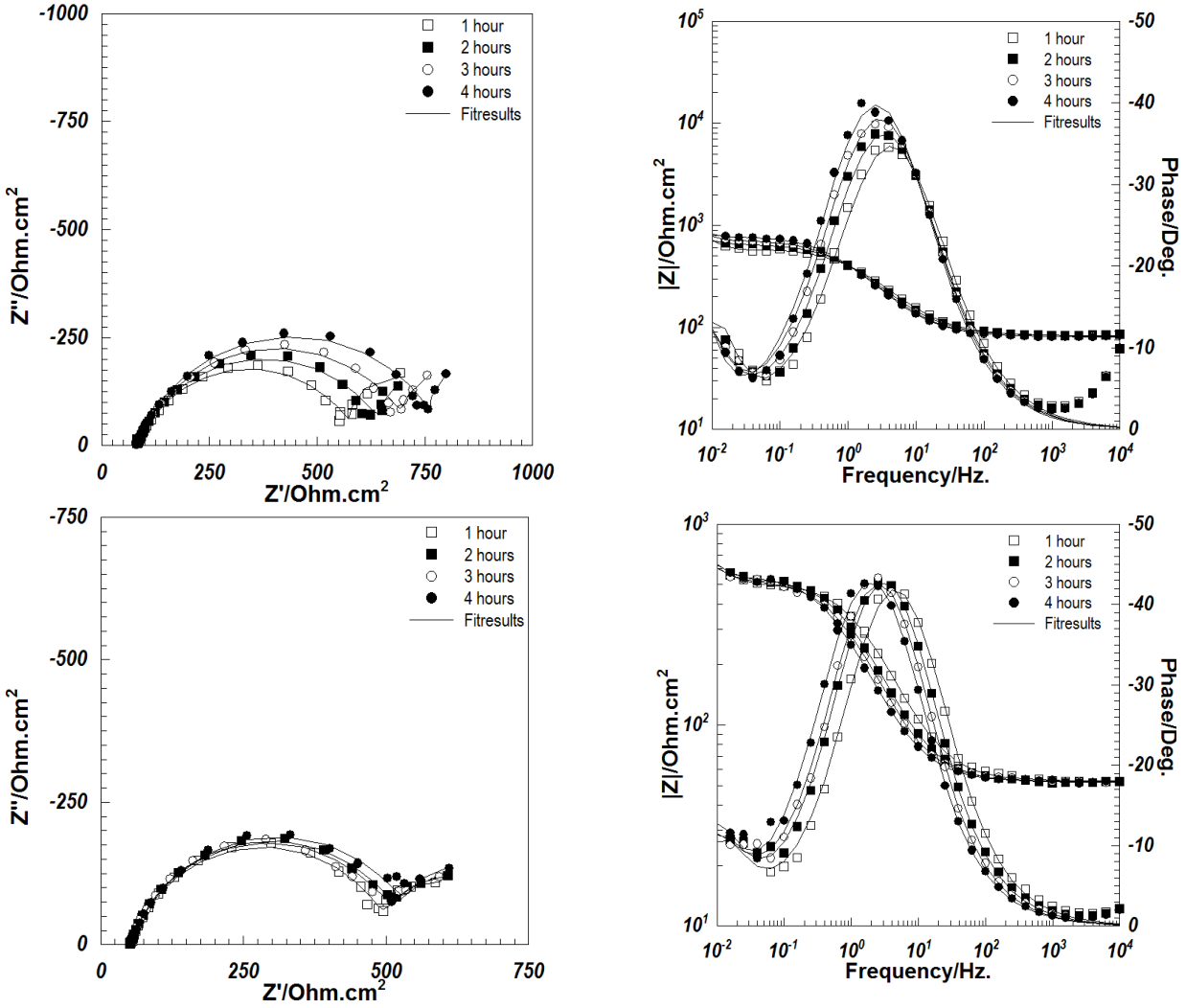
شکل ۱- فلوچارت فرایند یک واحد صنعتی نمکزدائی: (۱)جداسازی مرحله اول، (۲) جداسازی مرحله دوم با گرم کننده، (۳)جداکننده مرحله سوم با گرم کننده، (٤) مبدل حرارتی، (٥) مخلوط آب- نفت، (٦) مخزن آب تازه، (۷) پمپ آب، (۸) تجهیز الکترواستاتیک نمکزدا، (۹) مخزن ذخیره نفت، (۱۰) مخزن آب تخلیه شده[۱۰]



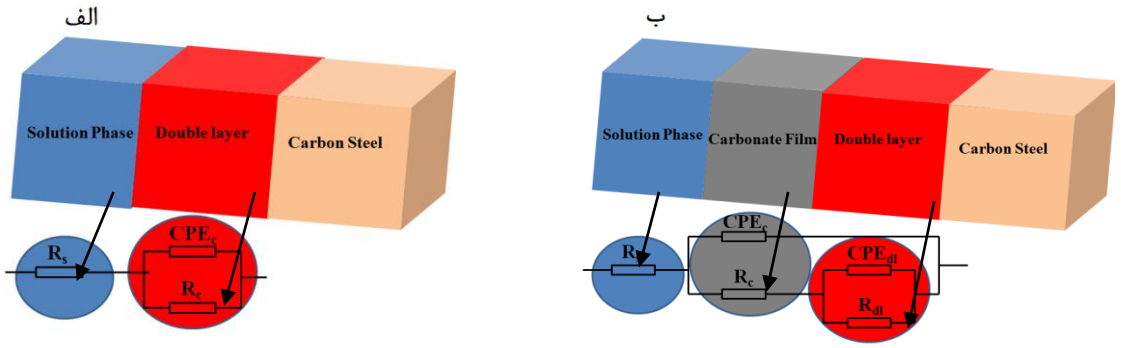
شکل ۲- تصویر سل غوطه‌وری طراحی شده و تجهیزات مورد استفاده در بررسی‌های الکتروشیمیایی(۱) نمونه پوشش دار(۲) آب خروجی نمکزدا(۳) فاز بخار(٤) ژاکت حرارتی(٥) کنترل کننده دما



شکل۳ - نمودارهای باد (راست) و نایکوئیست (چپ) مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای مختلف (به ترتیب از بالا به پایین دماهای ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتیگراد).



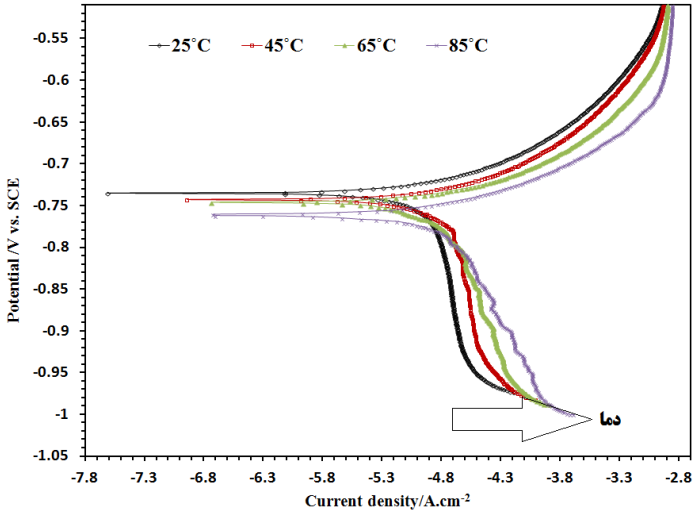
ادامه‌ی شکل۳ - نمودارهای باد (راست) و نایکوئیست (چپ) مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای مختلف (به ترتیب از بالا به پایین دماهای ۲۵ تا ۸۵ درجه سانتیگراد).



شکل ٤- مدار معادل‌های الکتریکی مورد استفاده جهت معادلسازی داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای ۲۵ و ٤٥ درجه سانتیگراد (الف) و ٦٥ و ۸۵ درجه سانتیگراد (ب)

جدول٤ - مقادیر پارامترهای مختلف استخراج شده از داده‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای و زمان‌های مختلف

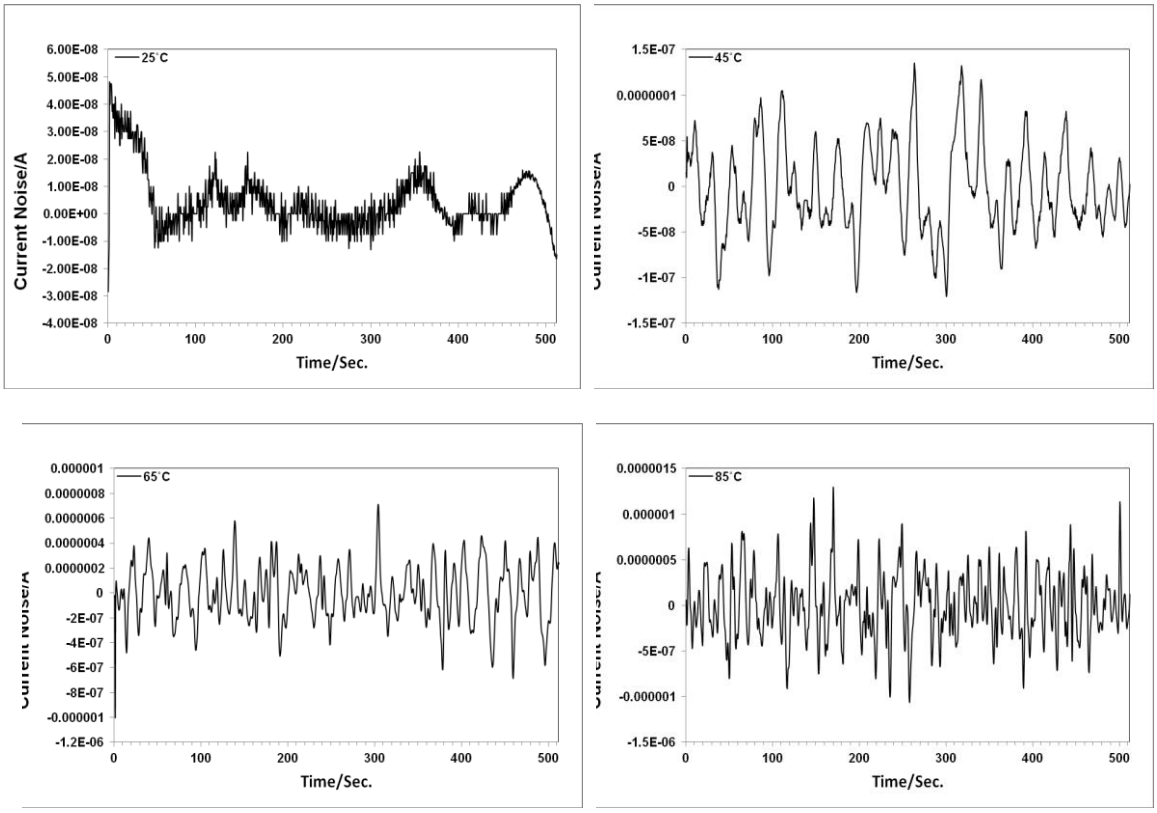
Temperature(˚C)-Time(hours)	R_c Ohm.cm^2	CPE_C		R_{ct} Ohm.cm^2	C_{dl} F.cm^{-2}	$\|Z\|_{0.01Hz.}$ Ohm.cm^2
		Y*10^3(S.Sec^n)	n			
25-1	1009	2.8	0.8134	-	-	1079
25-2	1251	2.7	0.8136	-	-	1252
25-3	1535	2.5	0.8104	-	-	1531
25-4	1381	2.5	0.8195	-	-	1376
45-1	669	8.3	0.5925	-	-	708
45-2	751	7.4	0.6204	-	-	781
45-3	846	6.9	0.6366	-	-	848
45-4	907	6.7	0.6442	-	-	916
65-1	512	4.1	0.7676	338	0.8020	714
65-2	583	4.5	0.7667	546	0.1127	703
65-3	646	4.8	0.7111	507	0.1049	773
65-4	690	4.9	0.7192	501	0.1181	816
85-1	460	4.4	0.8148	210	0.09183	597
85-2	488	5.8	0.8163	228	0.09398	621
85-3	477	6.8	0.8185	218	0.1047	605
85-4	508	8.3	0.8114	282	0.1068	625



شکل۵- نمودارهای پلاریزاسیون پتانشیودینامیک مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا دردماهای مختلف

جدول۵- پارامترهای استخراج شده از نمودارهای پلاریزاسیون تافلی مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور شده در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای مختلف

Corrosion Rate MPY	Rp Ohm. cm^2	i_{corr} (μA/cm^2)	E_{corr} (mV vs. SCE)	βc (mV/dec.)	βa (mV/dec.)	دمای غوطه‌وری (˚C)
۵.۹۶	۱۴۸۷	۱۲.۹۹	-۷۳۶	۲۶۷.۲۷	۵۳.۳۰	۲۵
۸.۷۴	۱۱۲۱	۱۹.۰۶	-۷۴۵	۲۵۲.۴۱	۶۱.۰۷	۴۵
۹.۰۴	۹۸۰	۱۹.۷۲	-۷۴۸	۲۶۹.۴۷	۵۳.۲۵	۶۵
۱۰.۷۴	۸۸۴	۲۳.۴۳	-۷۶۲	۲۷۵.۸۸	۵۷.۶۴	۸۵



شکل ٦- نمودار سیگنال‌های ECN مربوط به نمونه‌ی فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای مختلف

برای درک و مطالعه دقیق‌تر سازوکار خوردگی در آب خروجی تجهیز نمکزدا و تشکیل فیلم کربناتی در دماهای بالا و به منظور تکمیل نتایج ارزیابی‌های امپدانس الکتروشیمیایی، سیگنالها نویز جریان الکتروشیمیایی (ECN) نیز ثبت و مورد تجزیه و تحلیل قرارگرفت (شکل ۶). تجزیه و تحلیل داده‌های نویز با استفاده از روش آنالیز موج گسسته اورتوگونال (ODWT[1]) انجام شد. در این روش، سیگنال نویز الکتروشیمیایی به صورت مجموعی از موج‌های کوچک که در محدوه‌ی زمانی مشخصی رشد کرده و میرا می‌شوند در نظر گرفته می شود [۲۹و ۳۰]. انرژی نسبی هر کریستال نسبت به سیگنال اصلی بدون حذف DC trend ، از رابطه‌ی ۱ تعیین می شود [۳۰].

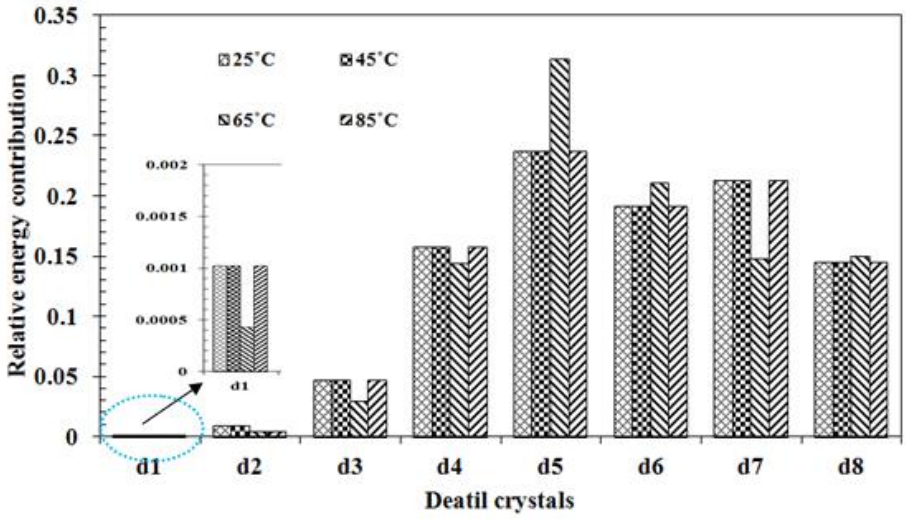
$$E_j^d = \frac{\sum_{k=1}^{n} d_{j,k}^{2}}{\sum_{k=1}^{n} s_k^2} \qquad (1)$$

که در این رابطه d_j کریستال مورد نظر ، n تعداد داده‌های اندازه‌گیری شده و S_k مقدار سیگنال اصلی در هر زمان می‌باشد.

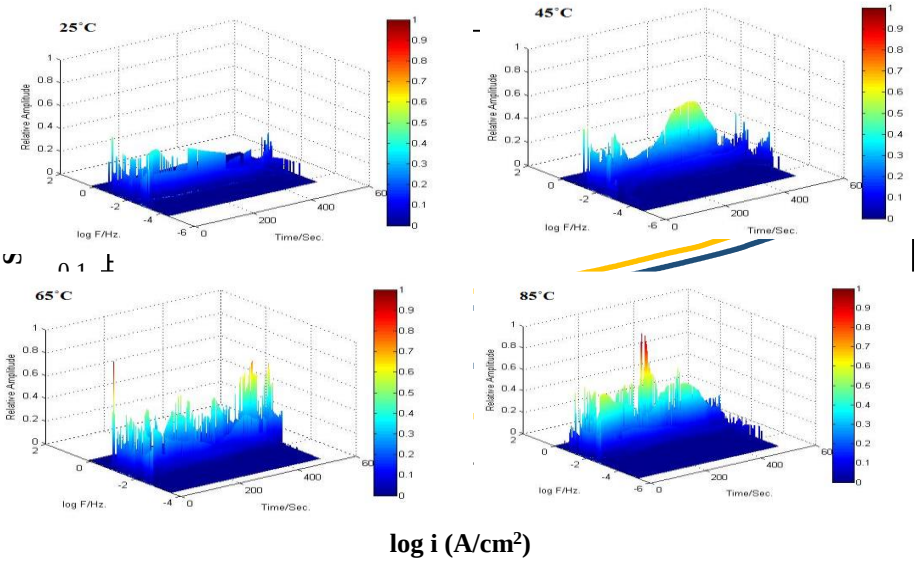
نمودارهای توزیع انرژی نسبی کریستال‌ها در دماهای مختلف در شکل۷ نشان داده شده است. همانطور که در این شکل ملاحظه می‌شود برای تمامی دماها، سهم انرژی نسبی

[1] Orthogonal discrete wavelet transform (ODWT)

کریستال‌های d5 تا d8 بیشتر از کریستال‌های دیگر می‌باشد. این نتیجه به این معنی است که در تمامی دماهای مورد نظر، سیگنال‌های ECN به وسیله بزرگترین گذارها که مرتبط به خوردگی عمومی است تأمین شده‌اند [۳۰و۳۱]. بنابراین سازوکار اصلی خوردگی برای تمامی دماها از نوع خوردگی عمومی می‌باشد. از طرفی، سهم کریستال‌های d1 تا d3 برای نمونه‌های غوطه‌ور در دماهای ۲۵ و ۴۵ درجه سانتیگراد بیشتر از دماهای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد می‌باشد. نتایج تحقیقات مرتبط نشان داده که کریستال‌های با محدوده‌ی زمانی کوچک (یعنی d1 تا d3) شاخصه‌ای از سازوکار خوردگی موضعی می‌باشند [۳۲]. یعنی در دماهای پایین به علت وجود یون‌های خورنده کلر و هیدروژن و عدم پایداری محصولات خورنده تمایل به خوردگی موضعی نسبت به دماهای بالاتر از ۶۰ درجه سانتیگراد بیشتر خواهد بود. در شکل ۸ نیز نمودارهای مربوط به انتقال HHT برای سیگنال‌های ECN نشان داده شده است. همانطور که در شکل۸ ملاحظه می‌شود در تمامی دماهای مورد مطالعه، اتفاقات با فرکانس پایین(محدوده زمانی زیاد) بیشترین سهم را دارا می‌باشندکه نشان دهنده‌ی بروز خوردگی عمومی در تمامی دماها می‌باشد. با این وجود مقایسه نمودارهای HHT مربوط به دماهای مختلف با یکدیگر، نشان می‌دهد که در دمای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد، سهم اتفاقات با فرکانس پایین از کل نمودار نسبت به دو دمای پایین‌تر، بیشتر می‌باشد که این نشان دهنده‌ی احتمال بروز خوردگی موضعی در دماهای پایین می‌باشد. با توجه به آنچه در مراجع مختلف در خصوص خوردگی فولاد کربنی در حضور گاز دی اکسید کربن گفته شده و نیز نتایج ارزیابی‌های الکتروشیمیایی، می‌توان تشکیل فیلم محافظ کربنات آهن و بروز خوردگی عمومی در دماهای بالاتر از ۶۵ درجه سانتیگراد را پیش بینی کرد [۳۳و ۳۴]. برای توجیه تشکیل این لایه، سطح نمونه‌های غوطه‌ور شده در آب خروجی از نمکزدا در دماهای مختلف با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت.



شکل ۵- توزیع انرژی نسبی کریستال‌های مختلف برای سیگنالهای ECN مربوط به نمونه فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از تجهیزنمکزدا در دماهای مختلف



شکل ۸- نمودارهای HHT از سیگنالهای ECN مربوط به نمونه‌ی فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در دماهای مختلف

در شکل ۹ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و نقشه عنصر کربن مربوط به سطح ورقه‌های فولاد کربنی بعد از ۴ ساعت غوطه‌وری در آب خروجی از نمک زدا در دماهای ۴۵، ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد نشان داده شده است. چنانکه در این شکل ملاحظه می‌شود در دمای ۴۵ درجه سانتیگراد محصولات خوردگی به صورت انبوه روی سطح دیده می‌شود و ترک خوردگی بر روی سطح نیز کاملا نمایان است. در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد رسوب‌های موجود روی سطح به صورت جزیره‌ای و ناپیوسته می‌باشند ولی با افزایش دما به ۸۵ درجه سانتیگراد رسوب‌ها به صورت پیوسته درآمده و بر روی سطح فولاد کربنی فیلمی متراکم تشکیل داده است. چنانکه در ارزیابی‌های الکتروشیمیایی مشخص گردید این رسوب‌ها قادر به کاهش نرخ خوردگی خواهند بود. برای شناسایی ساختار این محصولات و فیلم تشکیل شده، نقشه عنصر کربن مربوط به نمونه‌ها نیز تهیه گردید. حضور عنصر کربن در فیلم موجود بر روی نمونه‌های غوطه‌ور تاییدی بر رسوب کربنات آهن روی سطح و تشکیل فیلم کربنات آهن بر روی سطح فولاد کربنی می‌باشد. فیلم تشکیل شده بر روی سطح نمونه‌ی غوطه‌ور در دمای ۸۵ درجه سانتیگراد در مقایسه با فیلم تشکیل شده در نمونه‌ی غوطه‌ور در دمای ۶۵ درجه سانتیگراد متراکم‌تر به نظر می‌رسد که این موضوع در تصاویر میکروسکوپی و نیز با نقشه حضور عنصر کربن روی سطح نمونه‌ها به وضوح قابل تشخیص می‌باشد. بنابراین نتایج بررسی‌های میکروسکوپی نیز داده‌های آزمایش نویز و آزمایش‌های امپدانس الکتروشیمیایی و پلاریزاسیون تافلی انجام شده در دماهای مختلف و سازوکار خوردگی پیش بینی شده را تائید می‌کند. با توجه به شدت خورندگی و دمای بالای فرایند جداسازی در تجهیز نمکزدا و سازوکار خوردگی عمومی در دمای بالا، در ادامه‌ی این پژوهش سعی شد برای کنترل خوردگی سطوح فولاد کربنی داخلی تجهیز از پوشش‌های اپوکسی بدون حلال به علت خواص مقاومت در برابر خوردگی و خواص مکانیکی منحصر بفرد استفاده شود. با توجه به طیف گسترده‌ای از

پوشش های اپوکسی بدون حلال تجاری، اولین گام در انتخاب پوشش مناسب برای دمای کاربردی حدود ۸۰ درجه سانتی گراد، دمای انتقال شیشه‌ای[1] (Tg) پوشش‌های منتخب است. در نهایت سه پوشش تجاری با کدهای A و B و C و با دمای Tg برابر ۸۰ درجه سانتیگراد و بالاتر که توسط سازنده نیز برای شرایط مورد نظر پیشنهاد شده بودند انتخاب شدند. پوشش A وC از نوع اپوکسی فنلیک و پوشش B از نوع اپوکسی پلی آمینو آمید می‌باشد (جدول ۲). ارزیابی کمّی خواص ضد خوردگی پوشش‌های منتخب با استفاده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و در سل غوطه‌وری خاص طراحی شده مطابق روش استاندارد NACE TM0174 انجام گرفت. سل طراحی شده امکان ارزیابی‌های الکتروشیمیایی در دمای بالا را فراهم آورد و دارای سه امتیاز مهم می باشد:

۱) امکان ایجاد دما که یک فاکتور مهم در شدت خوردگی و نفوذ عوامل خورنده به پوشش است را فراهم می کند[۳۵].

۲) امکان ارزیابی کمی مقاومت پوشش در مقابل نفوذ بخارات محلول خورنده، روی سطح بزرگ ورقه‌های پوشش دار به مساحت زیاد (cm^2) ۱۳۰ به عنوان الکترود کاری (WE) که در معرض دو فاز الکترولیت و بخارات آن قرار گرفته‌اند را ایجاد می‌کند. برخی موارد در فاز بخار نفوذ مولکول‌های آب به داخل پوشش و در نتیجه میزان تخریب در این فاز بیشتر از فاز آب می‌باشد [۳۶] .

۳) شرایط آزمایش با شرایط تجییز مشابهت زیادی دارد بطوریکه پشت ورقه‌های فولاد کربنی در معرض دمای محیط است که مشابهت زیاد با شرایط داخل مخزن را ایجاد می کند [۳۷].

در شکل ۱۰ نتایج ارزیابی‌های EIS انجام شده بر روی نمونه‌های پوشش‌دار مختلف در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در طول زمان غوطه‌وری در آب خروجی از تجهیز نمکزدا ارائه شده است. تفسیر این نتایج نیز با کمک مدار معادل ارائه شده در شکل ۴-ب انجام شده و نتایج آن در جدول ۶ ارائه شده است.

نتایج شکل ۱۰ و داده‌های استخراج شده در جدول ۶ نشان می‌دهد که نمونه پوشش A بعد از یک ساعت غوطه وری در آب خروجی از تجهیز نمکزدا مقاومت ده برابر پوشش C و صد برابر پوشش B را دارد.

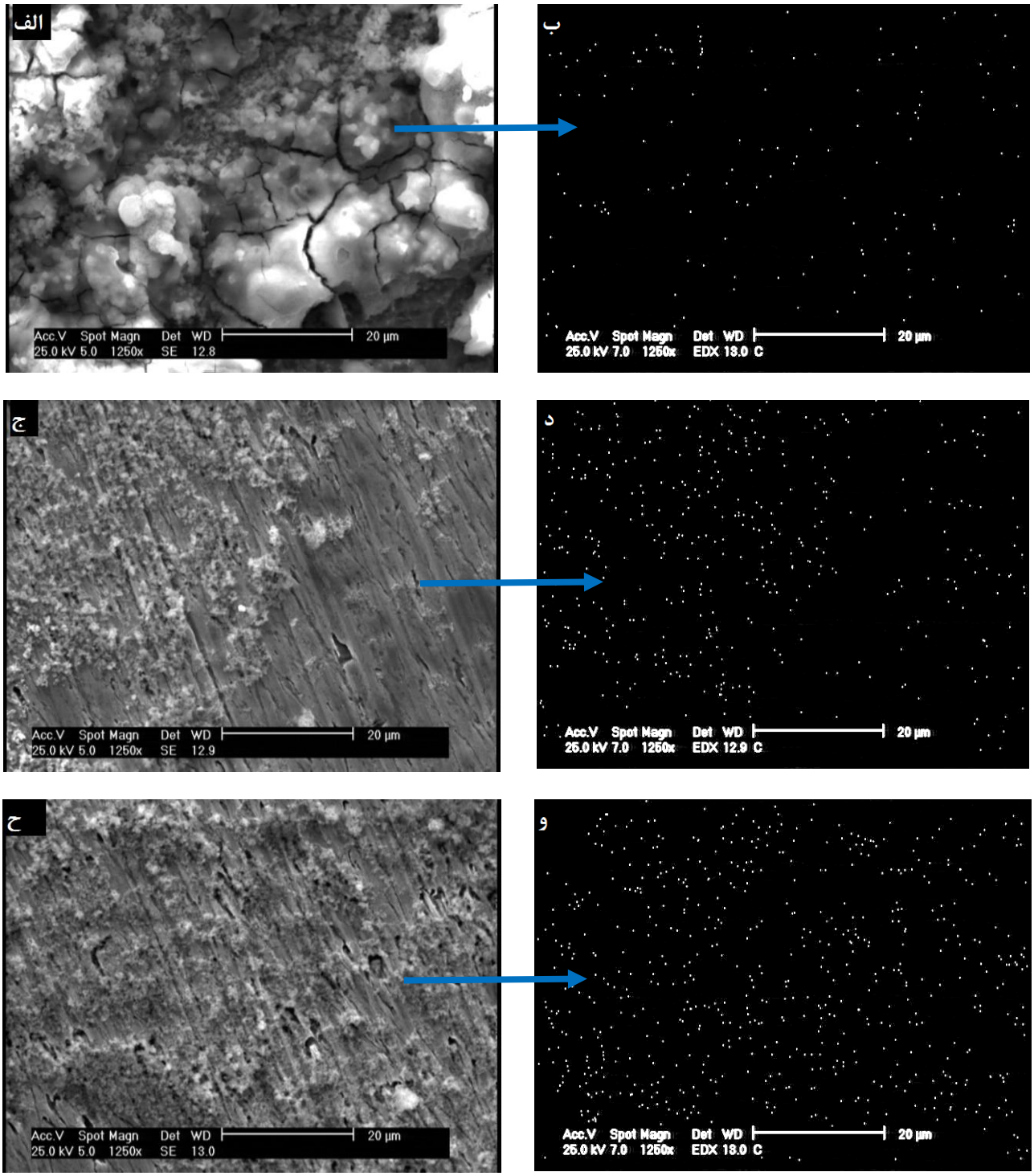
با گذشت زمان ۳۰ روز، افت مقاومت در هرسه پوشش صورت می‌گیرد اما مقاومت پوشش B در مقایسه دو پوشش A وC پائین‌تر می‌باشد. برای مقایسه‌ی عملکرد حفاظتی پوشش‌ها معیارهای اختلاف فاز در فرکانس بالا و مدول امپدانس در فرکانس پائین قابل استفاده می‌باشند و بزرگتر بودن این پارامترها را می‌توان به منزله مقاومت بالاتر پوشش در نظر گرفت [۳۸-۴۰].

بعد از ۳۰ روز غوطه‌وری، مقدار اختلاف فاز سه پوشش A ،B وC به ترتیب ۸۱ ، ۴۸ و ۷۵ درجه و مدول امپدانس هر سه پوشش در محدوده 10^7 $Ohm.Cm^2$ می‌باشد. با مقایسه داده‌های امپدانس نمونه فولاد کربنی بدون پوشش با نمونه‌های فولاد کربنی پوشش دار، می‌توان نتیجه گرفت که هر سه پوشش می‌توانند نرخ خوردگی را به شدت کاهش دهند اما مقایسه عملکرد حفاظتی این سه پوشش با هم نشان می‌دهد که پوشش‌های A و C بهتر از پوشش B عمل می‌کنند و مقدار افت مقاومت آنها کمتر از پوشش B می‌باشد.

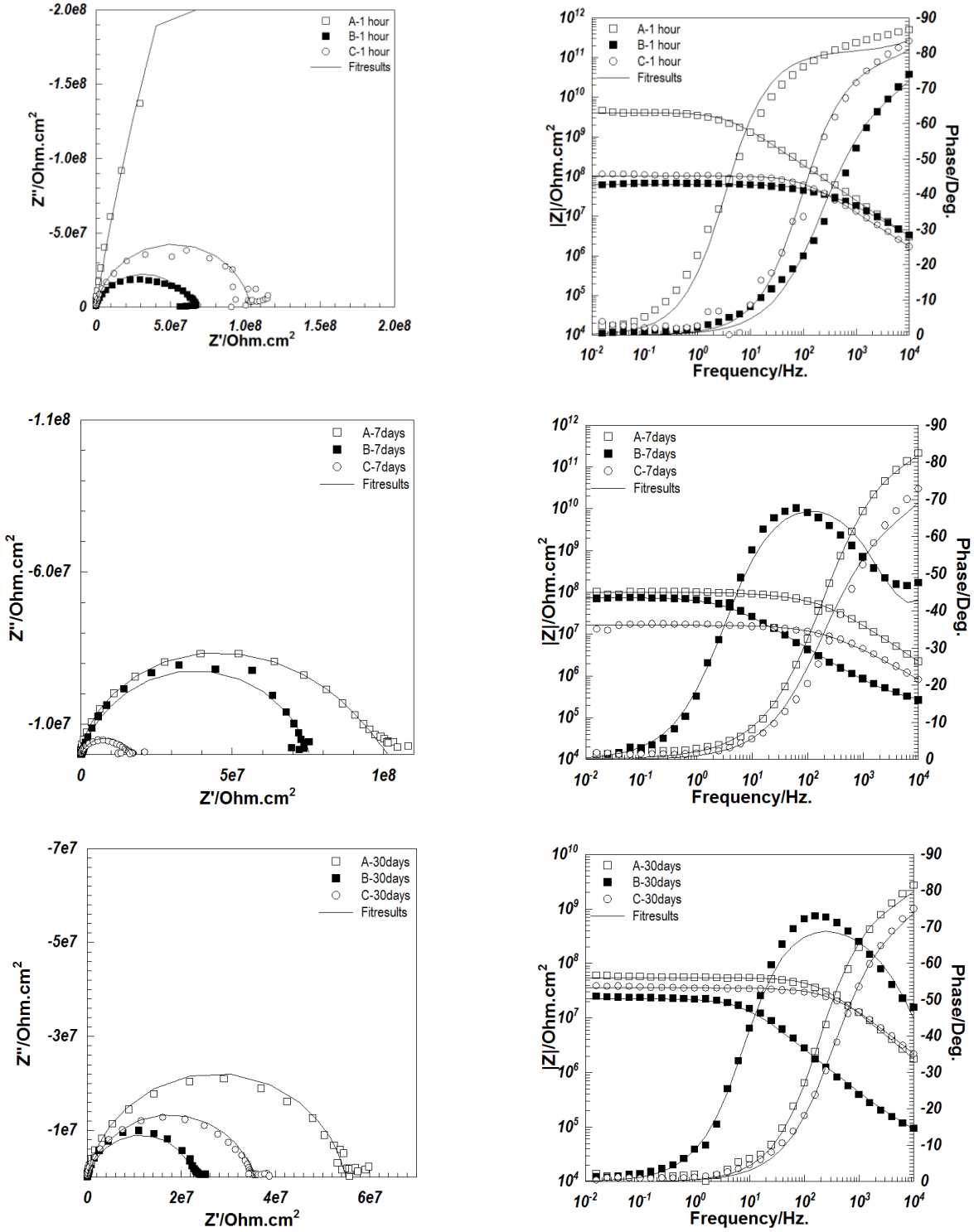
با توجه به نتایج جدول۶ می‌توان نتیجه گرفت که در محیط‌های به شدت خورنده در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد، عملکرد حفاظتی پوشش‌های اپوکسی بدون حلال با هاردنر فنلیک بهتر از پوشش‌های اپوکسی بدون حلال با هاردنر پلی آمینو آمید می‌باشد.

بعد از اتمام مدت زمان غوطه‌وری، بررسی سطح پوشش و آزمایش چسبندگی pull off بر روی نمونه‌ها در دو فاز بخار و مایع انجام شده است.

[1] Glass transition temperature(Tg)



شکل ۹- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی و نقشه عنصر کربن گرفته شده از سطح نمونه فولاد کربنی بعد از ٤ ساعت غوطه‌وری در آب خروجی از نمکزدا در دماهای مختلف،(الف، ب) دمای ٤٥ درجه سانتیگراد، (ج ، د) دمای ٦٥ درجه سانتیگراد،(ه، و) دمای ٨٥ درجه سانتیگراد.



شکل ۱۰- نمودارهای نایکوئیست و باد مربوط به نمونه فولاد کربنی پوشش داده شده با نمونه‌های مختلف و در شرایط غوطه‌وری در آب خروجی از تجهیز نمکزدا در زمان‌های مختلف. و در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد

جدول٦- مقادیر پارامترهای مختلف استخراج شده از داده‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

Sample-Time	R_C Ohm.cm^2	C_c F.cm^{-2}	R_{ct} Ohm.cm^2	CPE_{dl}		$\|Z\|_{0.01Hz.}$ Ohm.cm^2	-Phase$_{\|10KHz.\|}$ Degree
				Y S.Sec^n	n		
A-1 hour	1.17×10^7	5.82×10^{-12}	5.57×10^7	1.55×10^{-10}	0.6196	4.90×10^9	86.6
A-7days	7.35×10^6	6.55×10^{-12}	5.54×10^7	9.62×10^{-10}	0.6829	1.08×10^8	82.4
A-30days	9.56×10^5	5.62×10^{-12}	9.98×10^7	1.17×10^{-10}	0.6229	4.23×10^7	81.5
B-1 hour	6.96×10^5	3.02×10^{-12}	6.56×10^7	1.94×10^{-10}	0.5877	5.64×10^7	73.9
B-7days	2.55×10^5	1.59×10^{-11}	7.57×10^7	1.27×10^{-9}	0.7832	6.97×10^7	47.5
B-30days	8.91×10^4	2.67×10^{-10}	3.38×10^7	1.31×10^{-9}	0.5889	2.51×10^7	48
C-1 hour	1.39×10^6	7.41×10^{-12}	1.06×10^8	9.66×10^{-11}	0.6622	9.38×10^7	83.3
C-7days	1.77×10^6	1.07×10^{-12}	1.65×10^7	5.88×10^{-10}	0.6264	2.11×10^7	72.8
C-30days	6.89×10^5	4.29×10^{-12}	3.54×10^7	1.07×10^{-10}	0.6889	3.43×10^7	75.0

میانگین نتایج چسبندگی تر پوشش‌ها در دو فاز بخار و مایع پس از آزمایش غوطه‌وری در دمای ۸۰ درجه سانتیگراد در مقایسه با چسبندگی اولیه (چسبندگی خشک) در شکل ۱۱ و تصاویر مربوط به سطح نمونه‌ها که نشان دهنده نحوه جدایش است در شکل‌های ۱۲ و۱۳ ارائه شده است. چنانکه در شکل ۱۱ مشاهده می‌شود میزان افت چسبندگی پوشش B بیشتر از پوشش C و پوشش C نیز بیشتر از پوشش A بوده است و نتایج این آزمایش در تطابق با نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی می‌باشد. از طرفی برای تمامی نمونه‌ها، میزان افت چسبندگی در فاز بخار بیشتر از فاز غوطه‌ور است. افت چسبندگی در فاز بخار به این دلیل است که نفوذ بخارات الکترولیت به داخل پوشش به دلیل کوچکتر بودن اندازه‌ی مولکول‌ها سریعتر اتفاق می‌افتد، لذا افت چسبندگی تر بعد از اتمام غوطه‌وری در فاز بخار نسبت به فاز مایع بیشتر است و دلیل افت مقاومت در نتایج حاصل از ارزیابی امپدانس الکتروشیمیایی نیز همین نفوذ بخارات محلول خورنده در فاز بخار می باشد که به راحتی توسط سل غوطه‌وری طراحی شده قابل اندازه‌گیری است [۳۷-۳۵]. تصاویر ارائه شده در شکل‌های ۱۲ و ۱۳ نیز نشان می‌دهد در مورد نمونه‌ی B جدایش بیشتر از نوع نقص در چسبندگی بوده و سطح فلز سیاه شده‌ی در اثر نفوذ عوامل خورنده در زیر دالی نیز کاملا نمایان است. در حالیکه در مورد نمونه‌ی A جدایش بین لایه‌ای اتفاق افتاده و نمونه C نیز مابین این دو حالت است. ارزیابی بصری سطح پوشش‌ها نیز نشان داد که بروز عوارض تاول زدگی پوشش در فاز بخار نسبت به فاز مایع سریع تر رخ داده و اندازه تاول‌ها در فاز بخار بزرگتر می‌باشد همچنین میزان زنگ سیاه رنگ تشکیل شده در زیر پوشش(Fe_3O_4) در فاز بخار بیشتر است (شکل ۱۴).

نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از ارزیابی‌های انجام گرفته در این پژوهش را می‌توان به صورت زیر جمع بندی نمود:

۱) آزمایش‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمائی انجام گرفته بر روی فولاد کربنی غوطه‌ور در آب خروجی از نمکزدا موید تشکیل فیلم محافظ در دماهای بالاتر از ۶۵ درجه سانتیگراد بود.

۲) آزمایش‌های پلاریزاسیون تافل، نیز نشان داد که با افزایش دمای محلول غوطه‌وری از ۲۵ به ۸۵ درجه سانتیگراد، نرخ خوردگی تقریبا به میزان دو برابر افزایش یافته است.

۳) تفسیر نتایج آزمایش الکتروشیمیائی نویز از طریق آنایز موجی و نمودارهای انتقال هیلبرت نشان داد که برای تمامی دماهای مورد بررسی سازوکار اصلی خوردگی از نوع خوردگی عمومی می‌باشد.

۴) رسوب محصولات خوردگی کربنات آهن بر روی سطح الکترود کاری در دماهای ۶۵ و ۸۵ درجه سانتیگراد به کمک ارزیابی‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی تایید شد.

۵) ارزیابی کمّی و سریع پوشش‌ها مطابق با شرایط واقعی داخل تجهیز نمکزدا با استفاده از سل طراحی شده امکانپذیر گردید.

۶) نتایج امپدانس الکتروشیمیائی روی پوشش‌ها نشان داد که هر سه پوشش اپوکسی بدون حلال توانسته‌اند سرعت خوردگی را به شدت کاهش دهند اما عملکرد حفاظتی پوشش‌های اپوکسی بدون حلال با هاردنر فنلیک در محیط خورنده تجهیز نمکزدا بهتر از پوشش اپوکسی با هارنر پلی آمینو آمیدی است.

۷) ارزیابی‌های بصری و تعیین چسبندگی پوشش‌ها در فاز بخار و مایع، بعد از اتمام بررسی‌های الکتروشیمیایی، نیز تایید کننده نتایج ارزیابی‌های الکتروشیمیایی می‌باشد.

مراجع

[1] M. AMO, G. M, Z. AY, Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs, J. Petrol. Sci. Eng., Vol. 40, 2003, Pp.177–88.

[2] M. Fortuny, E. B. Silva, A. C. Filho, R. L.F. V. Melo, M. Nele, R. C.C. Coutinho, A. F. Santos, Measuring salinity in crude oils: evaluation of methods and an improved procedure, Fuel, Vol., ۸۷,۲۰۰۸, □□. ۱۲۴۱-۱۲۸۴.

[3] F. Nasirpouri, A, Mostafaei, L. Fathyunes, R. Jafari, Assessment of localized corrosion in carbon steel tube-grade AISI 10۴۵ □□□□ □□ □□□□□□ □□□–gas separator vessel of desalination unit in oil refinery industry, Engineering Failure Analysis, Vol.40,2012, Pp.75-88.

[4] L. Starkey Ott, B. L. Smith, Th. J. Bruno, Advanced distillation curve measurements for corrosive fluids: Application to two crude oils, Fuel, Vol. 87, 2008, Pp. 3055–3064.

[5] S.Dadari, M. Rahimi, S. Zinadini, Crude oil desalter effluent treatment using high flux synthetic nanocomposite NF membrane-optimization by response surface methodology, Desalination Vol.377, ۲۰۱۶, □□. ۳۴–۴۶.

[6] N. Akbarian Kakhki, M. Farsi, M.R. Rahimpour, Effect of current frequency on crude oil dehydration in an industrial electrostatic coalesce, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers Vol. 67, ۲۰۱۶, □□.۱-۱۰.

[7] A. Bahadori, k. Zeidani, Analysis of crude oil electrostatic desalters performance",Canadian International Petroleum Conference, 7-9 June, Calgary, Alberta, 2005, Paper no: 093.

[8] H.M. Tawancy, Luai M. Al-Hadhrami, F.K. Al-Yousef, Analysis of corroded elbow section of carbon steel piping system of an oil–gas separator vessel, Case Studies in Engineering Failure Analysis Vol.1, ۲۰۱۳, □□.۱-۱۴.

[9] S. S. Al-Jaroudi, A. Ul-Hamid, M. A. Al-Moumen, Premature failure of tubing used in sweet Extra Arab Light grade crude oil production well, Engineering Failure Analysis, Vol. 47 ,2015, Pp. 178–1۹۸.

[10] A. Pak, T. Mohammadi, Wastewater treatment of desalting units, Desalination, Vol. 222, 2008, Pp. 249–254

[11] N. Perini, A.R. Prado, C.M.S. Sad, E.V.R. Castro, M.B.J.G. Freitas, Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization, Fuel Vol. 91 ,۲۰۱۲, □□. ۲۲۴–۲۲۸.

[12] E. C. Rios, A. M. Zimer, P. C.D. Mendes, M. B.J. Freitas, E. V.R. de Castro, L. H. Mascaro, E.C. Pereira, Corrosion of AISI 1020 steel in crude oil studied by the electrochemical noise measurement, Fuel, Vol. 150 ,2015, Pp. 325–333.

[13] F. Rezaei, E.Akbarinezhad, New strategies for predicting the protective internal coatings performance before using in service, Corrosion science and engineering, Persian language, Vol.22, 1395, Pp.81-94.

[14] M. Fache, C. Montérémal, B. Boutevin, S. Caillol,Amine hardeners and epoxy cross-linker from aromaticrenewable resources, European Polymer Journal Vol.73, 2015, Pp. 344–362.

[15] A. Miszczyk, K. Darowicki, Water uptake in protective organic coatings and its reflection in measured coating impedance, Progress in Organic Coatings, Vol. 124, 2018, Pp.296-302.

[16] J.M. Sanchez-Amaya, R.M. Osuna, M. Bethencourt, F.J. Botana, Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN, Progress in Organic Coatings, Vol. 60 ,2007, Pp. 248–۲۵۴.

[17] C. Vosgien Lacombre, G. Bouvet, D. Trinh, S. Mallarino, S. Touzain, Effect of pigment and temperature onto swelling and water uptake during organic coating ageing, Progress in Organic Coatings, Vol. 124, 2018, Pp. 249–255.

[18] K. Tokutake, H. Nishi, D. Ito, S. Okazaki, Y. Serizawa, Relationship between degradation characteristics of organic coating on internal bottom plate of oil storage tank and constant-phase element parameter values, Progress in Organic Coatings, Vol. 87, 2015, Pp. 69–74.

[19] R.G. Duarte, A.S. Castela, M.G.S. Ferreira, A new model for estimation of water uptake of an organic coating by EIS: The tortuosity pore model, Progress in Organic Coatings, Vol. 65, 2009, Pp. 197–۲۰۶.

[20] S. Morsch, S. Lyon, S.D. Smith, S.R. Gibbon, Mapping water uptake in an epoxy-phenolic coating, Progress in Organic Coatings, Vol. 86, 2015, Pp. 173–1۸۰.

[21] I.C.P. Margarit-Mattos,F.A.R. Agura, C.G. Silva, W.A. Souza, J.P. Quintela, V. Solymossy, Electrochemical impedance aiding the selection of organic coatings for very aggressive conditions, Progress in Organic Coatings, Vol. 77, 2014, Pp. 2012–2۰۲۳.

[22] Y. T. Kuo, C.Y. Lee, Y.L. Lee, Compact coating impedance detector for fast evaluation of coating degradation, Measurement, Vol. 124, 2018, Pp. 303–308.

[23] E. Akbarinezhad, F. Rezaei,J. Neshati, Evaluation of high resistance paint coating with EIS measurements: Effect of high AC perturbation , Progress in Organic Coatings, Vol. 61, No. 1, 2008, Pp.45-52.

[24] M.P. Desimone, G. Gordillo, S.N. Simison, The effect of temperature and concentration on the corrosion inhibition mechanism of an amphiphilic amido-amine in CO2 saturated solution, Corrosion Science, 53, 2011,Pp. 4033–4043.

[25] M. B. Kermani, A. Morshed, Carbon Dioxide Corrosion in Oil and Gas Production", Corrosion, Vol. ۵۹, ۲۰۰۳, □□. ۶۵۹–۶۸۳.

[26] T. Hong, T., Y.H. Sun, W.P. Jepson, Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS", Corrosion Science, Vol. 44, 2002, Pp. 101-1۱۲.

[27] E. Van Hunnik, B.F.M.P.a.E.L.J.A.H., The Formation of Protective $FeCO_3$ Corrosion Product Layers in CO_2 Corrosion, NACE Conference Papers 1996.

[28] E. Gamboa, N. Coniglio, R. Kurjia, G. Callar, Hydrothermal ageing of X65 steel specimens coated with ۱۰۰٪ □□□□□□ □□□□□, □□□□□□□□□ □□ □□□□□□□ □□□□□□□□, □□□. ۷۶, ۲۰۱۳, □□.۱۵۰۵–۱۵۱۰.

[29] J.A. Wharton, R.J.K. Wood, B.G. Mellor, Wavelet analysis of electrochemical noise measurements during corrosion of austenitic and super duplex stainless steels in chloride media, Corrosion Science, Vol. 45, 2003,Pp. 97–122.

[30] M. Sabouri, S.M. Mousavi Khoei, J. Neshati, Plasma current analysis using discrete wavelet transform during plasma electrolytic oxidation on aluminum, Vol. 792, 2017, Pp.79-87.

[31] E. Alibakhshi, E. Ghasemi, M. Mahdavian, B. Ramezanzadeh, Fabrication and characterization of layered double hydroxide/silane nanocomposite coatings for protection of mild steel, Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, Vol. 80, 2017, Pp. 924-934.

[32] A. M. Homborg, T. Tinga, X. Zhang, E. P. M. van Westing, P. J. Oonincx, G. M. Ferrari, J. H. W. de Wit, and J. M. C. Mol, Transient Analysis through Hilbert Spectra of Electrochemical Noise Signals for the Identification of Localized Corrosion of Stainless Steel, Electrochimica Acta, Vol. 104, 2013, Pp. 84-93.

[33] S. Nesic, K. L. J. Lee, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films - Part 3: Film growth model, Corrosion, vol. 59, no. 7, 2003, Pp. 616–628.

[34] T. Tanupabrungsun, Thermodynamics and Kinetics of Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel at Elevated Temperatures, PhD Thesis, Ohio University, 2013.

[35] G.P. Bierwagen, L. He, J. Li, L. Ellingson, D.E. Tallman, Studies of a new accelerated evaluation method for coating corrosion resistance — thermal cycling testing, Progress in Organic Coatings, Vol. ۳۹, □□.۱, ۲۰۰۰, □□.۶۷–۷۸.

[36] G. Reian, High- Temperature Crude Oil Testing of Tank Linings,Material Perfromance, Vol. 52, No.10, 2013,Pp.42-44.

[37] NACE Standard TM0174, Laboratory Methods for the Evaluation of Protective Coatings and Lning Materials on Metallic Substrates in Immersion Service, Houston, TX: NACE International, 2002.

[38] M. Mahdavian, M.M. Attar, Another approach in analysis of paint coatings with EIS measurement: Phase angle at high frequencies, Corrosion Science, Vol. 48, 2006, Pp.4152–۴۱۵۷.

[39] E. Akbarinezhad, H. R. Faridi, Different approaches in evaluating organic paint coatings with electrochemical impedance spectroscopy, Surface Engineering, Vol. 24, No. 4, 2008, Pp. 280-2۸۶.

[40] E. Akbarinezhad, M. Bahremandi, H.R. Faridi, F. Rezaei, Another approach for ranking and evaluating organic paint coatings via electrochemical impedance spectroscopy, Corrosion Science, Vol. 51, 2009, Pp.356–363.