



پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی



جمهوری اسلامی ایران



معاونت پژوهش و فناوری



پژوهشکده توسعه صنایع شیمیایی ایران

فاز مطالعاتی

تولید ماده ضد خوردگی محلول در آب

پژوهشکده / واحد تکنولوژی تولید جهاد دانشگاهی خوزستان

گروه پژوهشی شیمی

چکیده

فرآیندهای موجود در صنعت نفت و گاز از مراحل اولیه حفاری چاه و استخراج نفت خام تا تصفیه نفت خام در پالایشگاه و همچنین تولید محصولات پتروشیمیایی بسیار پرهزینه و پیچیده می‌باشد. سالیانه حدود ۴ میلیارد دلار ماده شیمیایی در صنعت نفت ایران مصرف می‌گردد و سهم مواد شیمیایی وارداتی بیش از ۱ میلیارد دلار می‌باشد. همواره یکی از چالش برانگیزترین موضوعات در تامین کالای شرکت‌های نفت و گاز کشورمان، دسترسی به مواد شیمیایی بوده است. این موضوع در سال‌های اخیر به دلیل فراز و نشیب روابط کشورهای غربی با کشور عزیزمان و کارشکنی‌ها و عهد شکنی‌های آن‌ها به خصوص آمریکا، سبب شده است، تا نیاز به خودکفایی و عدم وابستگی به دیگران در نظر محققین کشورمان از اهمیت بسیار بالایی برخوردار شود.

یکی از بزرگترین موانع در مسیر بومی سازی دانش فنی تولید مواد شیمیایی، هزینه‌های مربوط به افزایش مقیاس تولید و تست میدانی این مواد در صنعت می‌باشد. اهمیت این موضوع زمانی مشخص می‌گردد که تعداد بسیاری طرح تحقیقاتی در دانشگاه‌ها و مراکز تحقیقاتی برای ایجاد دانش فنی تولید مواد شیمیایی مصرفی در صنعت نفت انجام شده و با موفقیت به پایان رسیده است ولی به علت عدم حمایت و در دسترس نبودن بودجه مناسب، امکان افزایش مقیاس و تولید نمونه برای تست میدانی فراهم نشده است.

در این طرح قصد داریم دانش فنی ماده ضد خوردگی محلول در آب را در کشور بومی کرده و امکان تولید آن را در کشور فراهم نماییم.

این کار در چند فاز انجام می‌شود، ابتدا فرمولاسیون و شناسایی ترکیبات مواد ضد خوردگی مورد استفاده در صنایع مختلف به ویژه صنعت نفت می‌باشد. بسته به کاربرد و محل استفاده ماده ضد خوردگی، انواع آن متفاوت است که به طور کلی به سه دسته محلول در نفت، محلول در گاز و محلول در آب و یا بر اساس فازهای موادی محیط مورد استفاده، تقسیم بندی می‌شوند. مواد مختلفی به عنوان ضد خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرند، که مواد بر پایه ترکیبات حلقوی ایمیدازولی و پیریدینی از مهمترین آن‌ها می‌باشند. پس از شناسایی فرمولاسیون و مواد موثر آنها، با تهیه مواد اولیه و ساخت و مقایسه خواص آن‌ها با استفاده از تست‌های رایج، بهترین ترکیب از مواد را با توجه به نوع مواد اولیه، قیمت و در دسترس بودن آنها انتخاب می‌کنیم. پس از بدست آوردن فرمولاسیون مناسب از مواد اولیه موثر (مواد هتروسیکل بر پایه ایمیدازول و پیریدین) و دیگر مواد مورد نیاز (مانند حلال، سورفکتانت، بیوساید و ...) آنها را جهت تست در آزمایشگاه معتمد صنایع ارائه کرده و پس از تاییدیه‌های مورد نیاز طراحی سیستم ساخت آن‌ها در مقیاس پنج و سپس در مقیاس پیلوت را انجام می‌دهیم.

در ادامه و پس از تعیین مواد اولیه موثر، مطالعات لازم جهت سنتز این مواد انجام خواهد شد. روش‌های سنتز مواد هتروسیکل غالباً از تراکم چند ترکیب بدست می‌آید که برای امیدازول‌ها از واکنش اتیل آمین‌های مختلف با اسیدهای چرب (مانند اولئیک اسید و سایر اسیدها) که یک فرایند چند مرحله‌ای است می‌توان آن‌ها را بدست آورد. این واکنش‌ها اغلب نیاز به دمای بالا دارند و در آنها جزء فرعی واکنش آب می‌باشد که نیاز به یک به دام اندازنده آب در سیستم واکنش نیز هست. در طی انجام این واکنش‌ها پیگیری آنها با استفاده از تکنیک‌های شناسایی ساختاری ضروری به نظر می‌رسد و همچنین بازده و راندمان واکنش‌ها باید مناسب باشد. بعد از به نتیجه رسیدن سنتز این واکنش‌ها در مقیاس آزمایشگاهی، طراحی فرایند آن‌ها در مقیاس بزرگ و پایلوت انجام خواهد شد.

ضد خوردگی مورد نظر برای خطوط لوله انتقال نفتی مورد استفاده قرار می‌گیرند که نفت آنها بیشتر از ۵ درصد آب همراه دارد. ماده مورد نظر باید در آب محلول و در نفت قابل دیسپرس باشد.

کلمات کلیدی: مواد ضد خوردگی، مواد ضد خوردگی محلول در آب، مواد ضد خوردگی دیسپرس شونده در نفت، مواد ضد خوردگی بر پایه آروماتیکی و هتروسیکلی، حلقه‌های امیدازولینی، حلقه‌های پیریدینی، نمک‌های آمین نوع چهارم

فهرست

صفحه	عنوان
۱۰	فصل اول - کلیات تحقیق.....
۱۰	۱-۱- مقدمه.....
۱۰	۱-۲- ماده بازدارنده خوردگی محلول در آب.....
۱۲	۱-۳- خواص و ویژگی ها.....
۱۲	۱-۴- مواد اولیه برای تولید.....
۱۵	۱-۵- شرایط نگهداری و نکات ایمنی.....
۱۵	۱-۶- استاندارد ارزیابی خواص.....
۱۶	۱-۷- نحوه آماده سازی نمونه ها برای انجام تست خوردگی.....
۱۶	۱-۸- انواع روش های الکتروشیمیایی
۱۶	۱-۸-۱- پتانسیل مدار باز (Open circuit potential)
۱۷	۱-۸-۲- پلاریزاسیون خطی (Linear polarization resistance)
۱۷	۱-۸-۳- پلاریزاسیون دینامیکی (Potentiodynamic polarization)
۱۷	۱-۸-۴- روش پتانسیوآستاتیک (Chronoamperometry)
۱۷	۱-۸-۵- روش گالوانواستاتیک (Chronopotentiometry)
۱۷	۱-۸-۶- روش ترکیبی (Mixed mode)
۱۸	۱-۸-۷- روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکترو شیمیایی (EIS)
۱۸	۱-۸-۸- ولتامتری سیکلی
۱۸	۱-۸-۹- روش ترموگراویمتری در اندازه گیری میزان خوردگی
۱۹	۱-۸-۹-۱- خلاصه روش آزمون
۱۹	۱-۸-۱۰- روش چرخ دوار (ویل تست)



۲۰	۹-۱- سیالات و مواد شیمیایی
۲۰	۱۰-۱- سائز استاندارد برای تست (کوپن)
۲۱	۱-۱۰-۱- وسایل مورد نیاز آزمایش
۲۲	۱-۱۰-۲- روش انجام آزمایش
۲۲	۱-۱۱-۱- کوپن ویل تست
۲۳	۱-۱۱-۱- جنس کوپن
۵۸	منابع



پژوهشکده توسعه منابع انسانی



جمهوری اسلامی ایران

فاز تحقیقاتی

۱-۱- مقدمه

برای خوردگی تعاریف فراوانی ذکر شده است. استاندارد ISO ۸۰۴۴ خوردگی را به شکل زیر تعریف می کند :

"واکنش فیزیکی-شیمیایی متقابل بین فلز و محیط اطرافش که معمولاً دارای طبیعت الکتروشیمیایی بوده و نتیجه اش تغییر در خواص فلز می باشد. این تغییرات خواص ممکن است منجر به از دست رفتن توانایی عملکردی فلز، محیط یا سیستمی شود که این دو ، قسمتی از آن را تشکیل می دهند."

در واقع، معادل انگلیسی خوردگی، یعنی Corrosion، خود از کلمه لاتینی اقتباس گردیده که معنای گاز زدن و "جویدن" می دهد که احتمالاً ظاهر قطعه خورده شده باعث چنین تداعی شده است. یکی از بزرگترین اغلاط مشهور درباره خوردگی، اختلاط معنی آن با زنگ زدگی است. زنگ زدن (Rust) به نوعی از خوردگی آلیاژهای آهن و فولاد اطلاق می شود در حالی که خوردگی (Corrosion) شامل اکثریت فلزات می باشد. به علاوه، ترجیحاً برای بیان ضایعات در غیر فلزات از الفاظ (Deterioration) و یا (Degradation) به معنای پوسیدگی استفاده می شود زیرا مکانیسم خوردگی فلزی با پوسیدگی در غیر فلزات (مثل پلیمرها) متفاوت است. نیروی اصلی محرکه خوردگی، ترمودینامیکی است. به عبارت دیگر، در تمامی مواد (بخصوص) تمایل ترمودینامیکی و طبیعی برای از دست دادن الکترون های اضافی و رسیدن به حالت پایداری ترمودینامیکی وجود دارد که این خود اساس فرآیند خوردگی را تشکیل می دهد. فلز هنگامی که به شکل ترکیبات کانی در سنگ معدن موجود است از نظر ترکیبی در وضعیت پایدار (Stable) قرار دارد. در طی فرآیندهای استخراج فلز از سنگ عمل احیاء (Reduction) یا الکترون-گیری رخ می دهد و منجر به تشکیل فلز خالص می شود که از نظر ترمودینامیکی نیمه پایدار می باشد. حال اگر این فلز تحت شرایط ایده آلی قرار گیرد، از آن برای از دست دادن الکترون های اضافی خود سود خواهد جست که این عمل به اکسیداسیون یا خوردگی معروف است [۱].

۱-۲- مواد بازدارنده خوردگی محلول در آب

در صنایع مختلف که فلزات استفاده می شوند و به خصوص در صنایعی که آب مورد استفاده قرار می گیرد و باعث خوردگی می شود بازدارنده های مختلفی بهره برده می گردد. کرومات، مولیبدات، روی، نیتريت، ارتوفسفات و پلی فسفات از جمله بازدارنده هایی هستند که قبلاً به تنهایی یا به صورت مخلوط مورد استفاده قرار گرفتند. به هر حال این بازدارنده های معدنی می توانند سمی باشند و برای محیط زیست نیز مضر بوده و همچنین اثر بازدارندگی موضعی مناسبی در مقدار پایین نیز ندارند. در صنایع نفت و گاز نیز به علت وجود ترکیب های خورنده زیاد موجود در محیط انواع مختلفی از بازدارنده های

خوردگی استفاده می‌گردد. از جمله بازدارنده خوردگی محلول در نفت (دیسپرس شونده در آب)، بازدارنده خوردگی محلول در آب (دیسپرس شونده در نفت) و بازدارنده خوردگی محلول در گاز از مهمترین دسته‌بندی بازدارنده‌ها هستند. بازدارنده‌های خوردگی محلول در آب (دیسپرس در نفت) به طور عمده در دو مورد لوله‌های انتقال نفت و در شرایطی که مقدار آب موجود در نفت بالا باشد (بیشتر از ۵ درصد) و همچنین در سیستم‌های تزریق آب به چاه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۲].

در مخازن زیر زمینی نفت خروجی از چاه به صورت ترکیبی از نفت، آب نمک و گاز طبیعی منتقل می‌شود. دی اکسید کربن گاز طبیعی در آب نمک حل شده و اسید کربنیک ضعیف تشکیل می‌دهد که اغلب باعث خوردگی‌های شدید در خطوط لوله فولادی می‌گردد. این مسئله نیاز به انتخاب روش‌های کنترل خوردگی در میادین نفتی را ضروری می‌سازد. ممانعت کننده‌های شیمیایی برای کنترل خوردگی بسیار با اهمیت هستند. انتخاب صحیح ممانعت کننده به شناخت صحیح شرایط عملیاتی از جمله دما، فشار عملیاتی، خواص سیال، pH محلول و شرایط جریان سیال بستگی دارد. فولاد کربنی اغلب در ساخت خطوط لوله‌ی صنایع نفت به کار می‌رود. بسیاری از مشکلات خوردگی این خطوط لوله، در اثر خورنده بودن مایع درون آنهاست. این مایع ممکن است شامل مواد نفتی حاوی آب و گوگرد باشد. آب سازند با مقدار نمک زیاد یا آب دریا. هر چند تمام آب‌هایی که از درون این خطوط می‌گذرند شامل مقدار زیادی یون کلرید و مقدار قابل توجهی آنیون سولفات هستند و به همین دلیل تزریق ممانعت کننده‌های خوردگی در محل‌های مختلف این لوله‌ها بسیار مهم است. پیشگیری از خوردگی فولادهای کربنی در محلول‌های آبی توسط ترکیبات آلی و غیر آلی و همچنین اثر هم افزایی این ممانعت کننده‌ها به گستردگی مطالعه شده‌اند. فولاد کم کربن عموماً دارای آبی خنثی، رفتار غیر فعالی نشان می‌دهد و خوردگی آن به خواص فیلم اکسیدی سطحی آن بستگی دارد. خوردگی شدید اغلب در اثر خواص آب مشاهده می‌شود که به وضوح به سختی آن ارتباط دارد. به طور کلی آب با سختی زیاد کربنات، خورنده نیست اما ایجاد رسوب روی خطوط لوله و مبدل‌های حرارتی را تسهیل می‌کند. آب سبک رسوب ایجاد نمی‌کند اما بسیار خورنده است. به عبارت دیگر خوردگی آب توسط مقدار کلرید و سولفات و همچنین میزان سختی نمک‌های آن برای فولاد مشخص می‌شود. فلزات غیر فعال عموماً توسط فرآیندی که در لایه‌ی اکسیدی سطحی آنها اتفاق می‌افتد خورنده می‌شوند.

در محیط نفتی شامل آب بازدارنده‌هایی که استفاده می‌گردند برای جلوگیری از خوردگی باید قابلیت محلولیت در آب داشته باشند و همچنین در نفت قابل دیسپرس باشند. همانطور که قبلاً اشاره گردید بازدارنده‌های محلول در نفت به صورت معدنی یا آلی وجود دارند که بازدارنده‌های معدنی به دلیل سمیت استفاده از آنها محدودیت‌هایی دارد [۳].

ترکیبات آلی که به عنوان بازدارنده محلول در آب استفاده می‌شوند باید دارای گروه‌های قطبی باشند. ترکیبات آلی هتروسیکل از جمله ترکیباتی هستند که به عنوان بازدارنده مورد استفاده قرار می‌گیرند. ترکیبات ایمیدازولینی و پیریدینی و ایمینی از مهمترین ترکیبات هتروسیکلی می‌باشند که با تشکیل فیلم به عنوان بازدارنده عمل می‌کنند. با توجه به اینکه چه جایی و تحت چه عنوانی خواهیم از آن استفاده کنیم (محلول در آب یا محلول در نفت) می‌توانیم گروه‌های عاملی مختلفی روی آنها قرار دهیم [۴-۷].

۳-۱- خواص و ویژگی‌ها

(جدول ۱-۱)- خواص و ویژگی‌های بازدارنده خوردگی محلول در آب

حالت	مایع
رنگ	زرد کهربایی تا قهوه ای کمرنگ
چگالی	1.09 g/cm^3
درصد خلوص	حداقل ۳۰ ماده فعال
pH	۶-۸
نقطه ی جوش	$> 80^\circ\text{C}$
ویسکوزیته سینماتیک	$(42-9^\circ\text{C})$ ۳۰-۶۰ cST
نقطه ی انجماد	$< -5^\circ\text{C}$
نقطه ی ریزش	$< -5^\circ\text{C}$
نقطه ی تجزیه / پایداری حرارتی	$> 100^\circ\text{C}$

این مواد بیشتر مواد نوع آمین هستند که در سیستم های آبی و آب‌های زاید نمک‌دار، ایجاد یک فیلم نازک محافظ بر روی سطح فلز نموده تا از خوردگی فلزات در برابر محیط خورنده به خصوص H_2S و CO_2 محافظت نماید. این مواد باید با سایر مواد شیمیایی مورد استفاده سازگاری داشته باشند.

۴-۱- مواد اولیه برای تولید

بازدارنده‌های محلول در آب باید گروه‌های عاملی قطبی داشته باشند که باعث حلالیت در آب باشد و همچنین گروه‌هایی که باعث چسبندگی مولکول‌ها به سطح شوند. ترکیبات دارای اتم‌های دارای زوج الکترون تنها مانند نیتروژن از جمله ترکیباتی هستند که در این زمینه کاربردهای فراوانی دارند. از جمله ترکیبات آمینی و آمینی هتروسیکل مانند ترکیبات ایمیدازولینی، پیریدینی، پای پیریدین، ایمین و ... که دارای هترو اتم نیتروژن در ساختار خود هستند.

هنگامی که این ترکیبات به عنوان بازدارنده محلول در نفت استفاده می‌شوند نیازی به گروه‌های قطبی ندارند ولی برای مواقعی که باید محلول در آب باشد و قابل دیسپرس در نفت، نیاز به گروه‌های قطبی ضروری است و باید ساختار آنها اصلاح گردد.

در شرایط مناسب، مولکول‌های جذب شده به صورت شیمیایی با سطح فلز پیوند تشکیل می‌دهند. جذب شیمیایی به صورت ویژه بوده و برگشت پذیر نیست. پیوند با انتقال الکترون یا اشتراک بین فلز و بازدارنده اتفاق می‌افتد. انتقال الکترون برای فلزات واسطه‌ای است که ظرفیت خالی و اوربیتال‌های الکترونی با سطح انرژی پایین دارند. کارایی بازدارنده‌ها بر اساس نوع هترو اتم آنها به ترتیب $P > S > N > O$ می‌باشد. به عبارت دیگر افزایش الکترونگاتیوی که باعث جذب الکترون‌ها می‌شود باعث کاهش کارایی آن می‌شود [۸-۱۰].

قدرت جذب می‌تواند بوسیله ایزوترم جذب که رابطه تعادل بین غلظت بازدارنده روی سطح و درون محلول است بدست آید. اصل اسید و بازهای سخت و نرم نیز برای توضیح جذب بازدارنده‌ها بکار گرفته شده است. این اصل بیان می‌کند که اسیدهای قوی با بازهای قوی و اسیدهای ضعیف با اسیدهای ضعیف ترجیح می‌دهند کوئوردینه شوند. اتم‌های فلز روی سطوح بدون اکسید مانند اسید ضعیف عمل می‌کنند، که در محلول‌های اسیدی پیوندهای قوی با بازهای ضعیف مانند ترکیب‌های حاوی سولفور تشکیل می‌دهند. ترکیبات دارای نیتروژن و اکسیژن به عنوان باز قوی هستند که پیوندهای ضعیفی با سطح فلزات در محیط‌های اسیدی دارند. در مکانیسم جذب، دانسیته الکترونی گروه‌های عاملی، قطبیت پذیری و الکترونگاتیوی پارامترهای مهمی در کارایی بازدارنده هستند [۱۱-۱۳].

بازدارنده‌هایی که استفاده می‌شوند خیلی کم به صورت خالص هستند و معمولاً مخلوطی از محصولات جانبی هستند. برخی از گروه‌های عاملی که در مواد موثره بازدارنده‌ها هستند در جدول زیر آورده شده‌اند.

(جدول ۱-۲) - برخی گروه‌های عاملی در مواد موثره بازدارنده‌ها

نام	ساختار	نام	ساختار
آمید	$-\text{CONH}_2$	هیدروکسیل	$-\text{OH}$
تیول	$-\text{SH}$	این	$-\text{C}=\text{C}-$
سولفید	$-\text{S}-$	اپوکسی	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
سولفوکسید	$-\text{S}=\text{O}$	کربوکسی	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$
تیو	$-\text{C}=\text{S}-$	آمین	$-\text{COOH}$

-C-N-C-	آمینو	-P=O	فسفونیوم
-NH ₂	ایمینو	-P-	فسفو
-NO ₂	نیترو	-As-	آرسانو
-N=N-N-	تریازول	-Se-	سلنو

مواد بازدارنده خوردگی معمولاً به همراه مواد دیگر از جمله سورفکتانت، حلال و موادی دیگر به عنوان تقویت کننده^۱ مورد استفاده قرار می گیرند.

رایج ترین سورفکتانت هایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند شامل ترکیبات آلکیل فنول های اتوکسیله (مانند نونیل فنول های اتوکسیله) و الکل های اتوکسیله زنجیری هستند که ترکیبات فنولی دارای سمیت بوده و در مواردی که ممکن است از آنها استفاده نمی شود. آمین ها و نمک های آنها نیز می توانند به عنوان سورفکتانت مورد استفاده قرار گیرند و در جایی که نیاز است به عنوان سورفکتانت کمکی در کنار سایر سورفکتانت ها استفاده می شوند. آمین ها در محیط های اسیدی نمی توانند مورد استفاده قرار گیرند به علت اینکه پروتونه می شوند و نیتروژن آنها غیر فعال می گردد.

N-دودسیل پیریدینیوم برومید (DDPB)، سولفات ها، سولفات های آنیونی، پلی اکسی اتیلن سوربیتان اولفات ها نیز از جمله سورفکتانت هایی می باشد که مورد استفاده قرار می گیرند. مخلوط استر اسید چرب پلی اتیلن گلاکول و الکیل فنول اتوکسیله نیز به عنوان سورفکتانت بکار برده می شوند [۱۹-۱۴].

حلال مورد استفاده به دو منظور مورد استفاده قرار می گیرد. یکی برای کاهش ویسکوزیته جهت آسان کردن حمل و نقل و همچنین اطمینان از پایداری فرمولاسیون در محیط های مختلف. علاوه بر این حلال ها اثری شبیه سورفکتانت ها نیز دارند ولی با مکانیسمی متفاوت نسبت به آنها در انتخاب حلال قیمت آن و اشتعال پذیری آن از فاکتورهای مهم برای انتخاب حلال هستند.

حلال های مانند تولوئن، زایلن و مخلوط دیگر حلال های آروماتیک معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند. متانول و ایزوپروپانول نیز از حلال هایی هستند که از آنها استفاده می گردد. متانول به لحاظ قیمتی حلال کاملاً مناسبی است ولی به دلیل سمیت محدودیت استفاده نیز دارد. ایزوپروپانول حلال بسیار مناسبی است ولی نقطه اشتعال پایینی دارد که باید هنگام استفاده روی ظرف آن علامت خطر اشتعال پذیری درج گردد. علاوه بر این ها الکل های با وزن مولکولی پایین، گلاکول ها، دی متیل

سولفوکساید، دی متیل استامید، ۱-متیل-۲-پیرولیدون، تترامتیلن سولفون، دی متیل فرماید، فرمیک اسید و مشتقات آن، نیز به عنوان حلال مورد استفاده قرار می گیرند. در برخی موارد از حلال های کمکی مانند نفتا آروماتیک سنگین ۹-۱۰ کربنه بهره برده می شود [۱۶، ۲۰-۲۲].

تقویت کننده بازدارنده خوردگی (ماده کمکی) معمولاً به دلیل اینکه مواد بازدارنده محافظت کافی فلزات از جمله استیل در برابر خوردگی در دماهای بالا و زمان بالای در معرض بودن را نمی توانند فراهم کنند، مورد استفاده قرار می گیرند. معمولترین تقویت کننده ها شامل فرمیک اسید (۵/۰ تا ۱۰ درصد وزنی)، متیل فرمات، پتاسیم یدید (۱/۰ تا ۲ درصد وزنی)، یدید مس، کلرید مس، یون های فلزی (Sb_2O_3 , SbCl_3 , Sb_2O_5 , $\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, $\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Sb_2S_3 , SbCl_5 , BiCl_3 , BiI_3 , BiOCl , Bi_2O_3 , BiOI_3 , BiF_3)، بیسموت تارتارات، نمک های کلسیم، منیزیم کلرید و مخلوط ۵۰:۵۰ کلرید مس و یدید مس یکی از بهترین موارد گزارش شده است که به عنوان تقویت کننده مورد استفاده قرار گرفت [۲۷-۲۳].

۵-۱- شرایط نگهداری و نکات ایمنی

این مواد در بشکه های ۲۰۰ لیتری فلزی (فولاد کربنی با آستری پلی اتیلن یا پلی پروپیلن) و یا بشکه های پلاستیکی مقاوم و قابل حمل نگهداری می شود. از تماس با پوست و لباس ها جلوگیری شود و در صورت تماس با پوست فوراً با آب تمیز گردد و هنگام کار از عینک مخصوص و دستکش استفاده گردد.

۶-۱- استاندارد ارزیابی خواص

میزان محافظت در برابر خوردگی با روش چرخ دوار (Wheel Test) بر اساس استاندارد NACE ۱D۱۸۲ و یا روش پلاریزاسیون بر اساس استاندارد NACE ۱D۱۹۶ اندازه گیری می شود. چنانچه از روش چرخ دوار استفاده گردد، کوپن های مورد استفاده نباید دارای هیچگونه تاول و یا حفره باشند. درصد محافظت بازدارنده خوردگی باید بیشتر از ۹۰ و نرخ خوردگی پس از تزریق باید کمتر از ۲ mpy باشد.

تعیین نقطه ریزش مواد بازدارنده باید طبق استاندارد ASTM D۹۷ صورت پذیرد.

میزان امولسیون مواد بازدارنده هنگام مخلوط شدن با آب و یا مواد نفتی و میزان کف تولید شده طی آن طبق استاندارد ASTM G170 تعیین می گردد.

درصد مواد فعال موجود در بازدارنده خوردگی طبق استاندارد ASTM E1868 و میزان حلالیت آن طبق استاندارد NACE-RP0273 بدست می آید.

تعیین ویسکوزیته مواد بازدارنده خوردگی طبق استاندارد ASTM D445 انجام می گیرد. به منظور اطلاع از کیفیت بازدارنده و فرمول بندی آن استفاده از اسپکتروسکوپی مارون قرمز (FT-IR) پیشنهاد می گردد [28-34].

۷-۱- نحوه آماده سازی نمونه ها برای انجام تست خوردگی

سطح نمونه باید توسط سنباده زنی و پولیش کاملاً تمیز شود. ابعاد سطح کاملاً مشخص و در نمونه های مقایسه ای کاملاً یکسان باشد. می توان نمونه را مانع سرد کرد و یا با استفاده از لاک سطح مورد بررسی را جدا نمود. برای ایجاد اتصال نمونه با دستگاه باید سیم مسی به نمونه متصل شود.

(نمونه به عنوان الکترود کاری) پس از آماده سازی سطح، می بایست ابعاد نمونه به دقت اندازه گیری شود؛ زیرا سطح در معرض محیط خورنده در رابطه محاسبه سرعت خوردگی نیاز است.

در صورتی که اندازه گیری وزن نمونه برای محاسبه تغییر وزن در اثر خوردگی مورد نیاز باشد، سطح نمونه را باید توسط حلال مناسبی مانند استون، پاک و خشک کرده و وزن کنند و پس از انجام خوردگی نیز مجدداً وزن کنند تا تغییرات وزن در اثر خوردگی مشخص شود.

۸-۱- انواع روش های الکتروشیمیایی

۸-۱-۱- پتانسیل مدار باز (Open circuit potential)

پتانسیل مدار باز یا پتانسیل تعادل، پتانسیل نمونه در عدم اعمال جریان یا پتانسیل است. قبل از انجام آزمایش های خوردگی باید زمان کافی به سل الکتروشیمیایی داده شود تا شرایط پایدار^۲ بدون تغییر زیاد در پتانسیل حاصل شود. این شرایط

^۲steady stat

پایدار در بعضی سلول‌ها پس از چند دقیقه و در بعضی دیگر پس از چند ساعت حاصل می‌شود. جریان خوردگی در مدار باز نیز قابل اندازه‌گیری است.

۱-۸-۲- پلاریزاسیون خطی (Linear polarization resistance)

در آزمایش پلاریزاسیون خطی، به دلیل اعمال پتانسیل اندک به نمونه نرخ خوردگی به صورت غیر تخریبی اندازه‌گیری می‌شود. با اعمال پتانسیل تا بیشینه $\pm 20 \text{ mV}$ نسبت به پتانسیل مدار باز نرخ خوردگی اندازه‌گیری خواهد شد. برای چنین پتانسیل اندکی نسبت به پتانسیل مدار باز، رفتار جریان خطی خواهد بود.

۱-۸-۳- پلاریزاسیون دینامیکی (Potentiodynamic polarization)

پلاریزاسیون دینامیکی یکی از متداول‌ترین آزمون‌های ارزیابی مقاومت به خوردگی است. در این آزمون جریان خوردگی و پتانسیل خوردگی مشخص شده و سرعت خوردگی به دست می‌آید. آزمون پلاریزاسیون در محیط‌های مختلفی انجام می‌شود و منحنی پتانسیل بر حسب جریان رسم می‌شود. با رسم مماس بر منحنی در دوشاخه کاتدی و آنودی می‌توان مقدار جریان خوردگی را به روش تافل به دست آورد. روش دقیق‌تر با استفاده از نرم افزار تطبیق داده‌ها^۳ با معادله خاصی است که مقادیر دقیق‌تری از جریان خوردگی و مقاومت پلاریزاسیون به دست می‌دهد.

این آزمایش، به دلیل اعمال پتانسیل‌های زیاد نسبت به پتانسیل مدار باز کاملاً تخریبی است و با خوردگی نمونه‌ها در محیط آزمایش همراه است.

۱-۸-۴- روش پتانسیوآستاتیک (Chronoamperometry)

در این روش، پتانسیل در سطوح مختلف اعمال می‌شود و تغییرات جریان بر حسب زمان ثبت می‌شود.

۱-۸-۵- روش گالوانواستاتیک (Chronopotentiometry)

در این روش، جریان در سطوح مختلف اعمال شده و تغییرات پتانسیل بر حسب زمان رسم می‌شود.

۱-۸-۶- روش ترکیبی (Mixed mode)

در این روش می‌توان از ترکیبی از روش‌های پتانسیوآستاتیک و گالوانواستاتیک استفاده کرد؛ یعنی پله‌هایی با کنترل جریان یا با کنترل پتانسیل به صورت مخلوط داشته باشیم. هم چنین می‌توان زمان استراحت را هم همراه با این پله‌ها داشته باشیم که موجب خروج پروتون‌ها شده و سرعت واکنش‌ها را با کاهش کنترل نفوذ افزایش می‌دهد.

^۳Data fitting

۱-۸-۷- روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی یک روش الکتروشیمیایی است که در آن پتانسیل اعمال و جریان عکس العمل آن اندازه‌گیری می‌شود و با استفاده از رابطه بین ولتاژ و جریان می‌توان سرعت خوردگی و یا دیگر عوامل الکتروشیمیایی را اندازه‌گیری کرد. اساس کار این روش اندازه‌گیری امپدانس جریان متناوب (AC) در دامنه‌ای از فرکانس است. در این روش پتانسیل کوچکی نزدیک به پتانسیل مدار باز به صورت متغیر با زمان به نمونه اعمال می‌شود که این پتانسیل کوچک هیچ تخریبی در نمونه ایجاد نخواهد کرد. نتایج را می‌توان به شکل نمودارهای نایکوئیست^۴ (امپدانس حقیقی Z' بر حسب امپدانس موهمی Z'') و باد^۵ (مقدار مطلق امپدانس یا زاویه فاز بر حسب فرکانس) رسم کرد.

از آن جا که روش امپدانس جاروب پتانسیل وجود ندارد، اندازه‌گیری می‌تواند در محلول‌های با هدایت کم نیز انجام شود. در حالی که روش‌های DC در چنین محلول‌هایی به شدت در معرض خطاهای کنترل پتانسیل قرار دارند. مهمترین مزیت روش امپدانس به روش‌های AC این است که در آن یک مدل الکتریکی معادل برای پدیده الکتروشیمیایی ارائه می‌شود. فصل مشترک الکتروود با الکتروولیت مشابه یک مدار الکتریکی است که شامل ترکیب خاصی از مقاومت‌ها و خازن‌ها است. پارامترهای مربوط به این اجزا را می‌توان با استفاده از نتایج به دست آورد و مدار معادل را پیشنهاد کرد. بنابراین، از آن جا که داده‌های حاصل از آزمایش‌های امپدانس هم اطلاعاتی در مورد ظرفیت و هم در مورد سینتیک انتقال بار می‌دهند، می‌توان مطالعات مکانیزمی سیستم را با آن‌ها انجام داد.

۱-۸-۸- ولتامتری سیکلی

ولتامتری سیکلی یکی از انواع روش‌های اندازه‌گیری الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک است. در آزمایش ولتامتری سیکلی پتانسیل الکتروود کاری به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند. برخلاف ولتامتری روبش خطی، بعد از رسیدن به یک پتانسیل تعیین شده، پتانسیل الکتروود کاری در جهت عکس تغییر می‌کند تا به پتانسیل اولیه باز گردد. این چرخه‌های تغییر پتانسیل می‌تواند به تعداد دل‌خواه تکرار شوند. جریان ایجاد شده در الکتروود کاری بر حسب پتانسیل رسم می‌شود تا نمودار ولتامتری سیکلی به دست آید.

۱-۸-۹- روش ترموگراویمتری در اندازه‌گیری میزان خوردگی

این روش تست خوردگی مبتنی بر میزان کاهش وزن نمونه می‌باشد.

^۴Nyquist

^۵Bode

۱-۸-۹-۱- خلاصه روش آزمون

نمونه‌ای از جرم شناخته شده در دمای ثابت وزن می‌شود و جرم آن به طور مداوم به عنوان تابعی از زمان اندازه‌گیری می‌شود. در پایان یک بازه زمانی از پیش تعیین شده یا هنگامی که کاهش وزن به میزان از پیش تعیین شده می‌رسد، کاهش جرم نمونه به عنوان درصد جرمی ثبت می‌شود. این مقدار به عنوان مقدار کاهش وزن نمونه خشک (LOD) شناخته می‌شود. مقدار LOD تابعی از دما و زمان است. بنابراین این مقادیر باید شناسایی و گزارش شوند. مقدار LOD معمولاً به صورت درصد وزنی در بازه زمانی ۶۰ دقیقه با دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد گزارش می‌شود.

نمونه را تا دمای محیط خنک کنید. به منظور انجام این آزمایش، دمای محیط ۳۵ درجه سانتیگراد یا پایین‌تر است.

روی صفر جرم دستگاه را کالیبره کنید.

دستگاه را باز کنید تا نمونه را در معرض دید خود قرار دهید.

دستگاه را ببندید و جرم اولیه را به عنوان m_i ضبط کنید.

نمونه را در با سرعت ۵ درجه سانتیگراد در دقیقه گرم کنید

پس از رسیدن به دمای آزمایش دما ثابت نگه داشته شود.

پس از ۵ دقیقه در دمای آزمایش ایزوترمال، دمای نمونه ثبت می‌شود. جرم نمونه ثبت شود m_f

درصد از دست دادن جرم را مطابق با معادله زیر محاسبه کنید:

$$m = \frac{m_i - m_f \times 100\%}{m_i}$$

۱-۸-۱۰- روش چرخ دوار (ویل تست)

ویل تست (wheel test) قابلیت ارزیابی عملکرد انواع مواد ممانعت کننده خوردگی بر نمونه‌های مختلف از مواد را

دارا است. از جمله ویژگی‌های منحصر به فرد در این روش می‌توان به اعمال دما، ارزیابی عمر فیلم بازدارنده خوردگی، شرایط

سطحی، غلظت مواد خورنده و نسبت نفت به آب نام برد. در قیاس با روش‌های دیگر در محاسبه بازدارنده خوردگی این روش،

شانس تولید و تکرار داده‌ها از درصد پایداری برخوردار است. این روش به شدت تابع عملکرد اپراتور است. در واقع پیشنهاد شده

است که تست‌ها توسط یک اپراتور انجام شوند. ویل تست یک روش دینامیکی جهت ارزیابی عملکرد مواد خورنده به شمار

می‌رود که با در تماس قرار دادن سیالاتی از جمله آب، نفت و مواد ممانعت کننده خوردگی در یک بطری شیشه‌ای با حجم ۲۰۰

میلی لیتر و یک نمونه جامد و بستن بطری می توان سرعت خوردگی و عملکرد ممانعت کننده را محاسبه کرد. همچنین سیالات بالا به همراه نمونه مذکور برای مدت زمان معینی در تماس با یکدیگر قرار داده می شوند و عمل پیرسازی صورت می گیرد (بازه زمانی ۲۴ الی ۷۲ ساعت). پس از مدت تعیین شده و تمیز کردن نمونه، با اندازه گیری وزن خشک نمونه میزان خوردگی و عملکرد بازدارنده محاسبه می شود.

۹-۱- سیالات و مواد شیمیایی

نفت استفاده شده در این روش نفت خام است، که توسط گازهای از جمله نیتروژن، کربن دی اکسید و هیدروژن سولفید پرچ می شود. اگر نفت پالایش شده استفاده شود، آنگاه به دلیل وجود اکسیژن نیاز به اکسیژن زدایی بر روی سیال نمونه است. چرا که وجود اکسیژن باعث افزایش خطا در اندازه گیری می شود. مواد قطبی موجود در نفت به وسیله بنتونایت و خاک رس زدوده شود و برای اکسیژن زدایی، نمونه نفت را در تماس با نیتروژن قرار داده و از محلول آب و سدیم سولفید استفاده شود. به ازای ۳ لیتر نفت از ۱۵۰ میلی لیتر سدیم سولفید یک درصد کاتالیز شده استفاده شود. برای اکسیژن زدایی آب نیز از گاز نیتروژن استفاده شد.

در تست های شیرین (بدون هیدروژن سولفید): ۴ لیتر آب نمک به وسیله کربن دی اکسید برای ۳۰ دقیقه در تماس قرار داده شوند.

در تست های ترش: با اضافه کردن سدیم سولفید و استیک اسید به محلول آب نمک باعث تولید ۵۰۰ میلی گرم بر لیتر هیدروژن سولفید می شود.

مواد بازدارنده خوردگی به صورت خالص و به میزان ۱ تا ۵ درصد استفاده می شود. در غلظت های بسیار پایین (۵۰ تا ۱۰۰ پی پی ام) ابتدا به وسیله کروژن به میزان یک درصد رقیق شود و اگر به طور کامل رقیق نشد از زایلین برای انحلال استفاده شود.

۱۰-۱- سائز استاندارد برای تست (کوپن)

۱. سائز برای آزمایش هایی با گاز ترش $۷۶ \times ۱۲/۷ \times ۰/۱۳$ میلی متر می باشد.

۲. سائز برای نمونه شیرین $۱۵۰ \times ۱/۵$ میلی متر می باشد.

نمونه ها بعد از آزمایش به وسیله بنزن تمیز و با پارچه تمیز و خشک می شوند و سپس در دسیکاتور نگه داشته میشود.

۱-۱۰-۱- وسایل مورد نیاز آزمایش

۱. بطری ۲۰۰ میلی لیتر با درب سیل شده

۲. سرنگ و پرچینگ منیفولد

۳. چرخاننده و Oven

۱-۱۰-۲- روش انجام آزمایش

به طور کلی برای انجام آزمایش ابتدا بسته به نیاز از ۱ تا ۵ درصد وزنی بازدارنده به بطری اضافه شود. سپس از هوا برای تزریق و اکسیژن زدایی استفاده شود. در مرحله بعدی ابتدا آب و سپس نفت در محیط تزریق شوند. نسبت ترکیب نفت به آب ۵۰ به ۵۰ درصد و یا ۱۰ به ۹۰ درصد باشد. در هر تست، آزمایش سه بار تکرار شود. در این مرحله، تست به مدت ۲ ساعت انجام می شود و سپس نمونه را بدون اینکه فیلم بازدارنده آن آسیب ببیند و یا آلوده شود به بطری دیگر جابجا کرده و در تماس با گاز قرار داده شود تا نمونه، آماده ی انجام آزمایش خورگی شود و برای مرحله آخر نمونه را خشک کرده و اثرات بازدارنده را به طور کلی از نمونه جدا کرده و سپس در بطری قرارداده شود و به مدت ۲۴ تا ۷۲ ساعت در دستگاه چرخاننده و پیرسازی شود. نمونه پس از اتمام آزمایش با ایزوپروپیل الکل و استون تمیز شده تا اثر هرگونه روغن یا بازدارنده در نمونه از بین برود. رابطه محاسبه درصد میزان حفاظت بازدرنده:

اگر عدد محاسبه شده ۴ برابر بیشتر از میانگین انحراف باشد، آن عدد را از نتایج جدا کرده در غیر اینصورت نتیجه قابل قبول می باشد.

$$\% \text{ Protection} = \frac{(\text{mg blank mass loss} - \text{mg test specimen mass loss})}{\text{mg blank mass loss}} \times 100$$



شکل ۱-۱- تصویر نمونه‌های جاگذاری شده در دستگاه چرخش دوار

۱۱-۱- کوپن ویل تست

کوپن ویل تست به شکل ورق تخت (flat plate) طراحی شده و ابعاد آنها تابعی از اندازه ظرف و ابعاد درب ظرف می‌باشد. عموماً اندازه این نمونه‌ها مطابق با استاندارد NACE ۱D۱۸۲، عبارت است از ۷۶ در ۱۲/۵ میلی‌متر در نظر گرفته می‌شود.

آزمون ویل تست با ریختن مقداری از سیال و ممانعت کننده (inhibitor) درون بطری‌های آزمایش، افزودن گاز خورنده که عموماً سولفید هیدروژن (H_2S) است و چرخاندن نمونه‌ها برای دوده مشخصی انجام می‌شود. چرخش بطری‌ها توسط چرخ دوار wheel انجام شده و به همین دلیل به این آزمون ویل تست گفته می‌شود.

این آزمون از بهترین روش‌های روش‌های دسته‌بندی ممانعت کننده‌ها در مراحل ابتدایی بررسی آن‌ها به منظور تشخیص و خارج کردن ممانعت کننده‌های ضعیف می‌باشد و مطابق با استاندارد NACE ۱D۱۸۲ بر روی نمونه‌ها انجام می‌شود.

۱-۱۱-۱- جنس کوپن

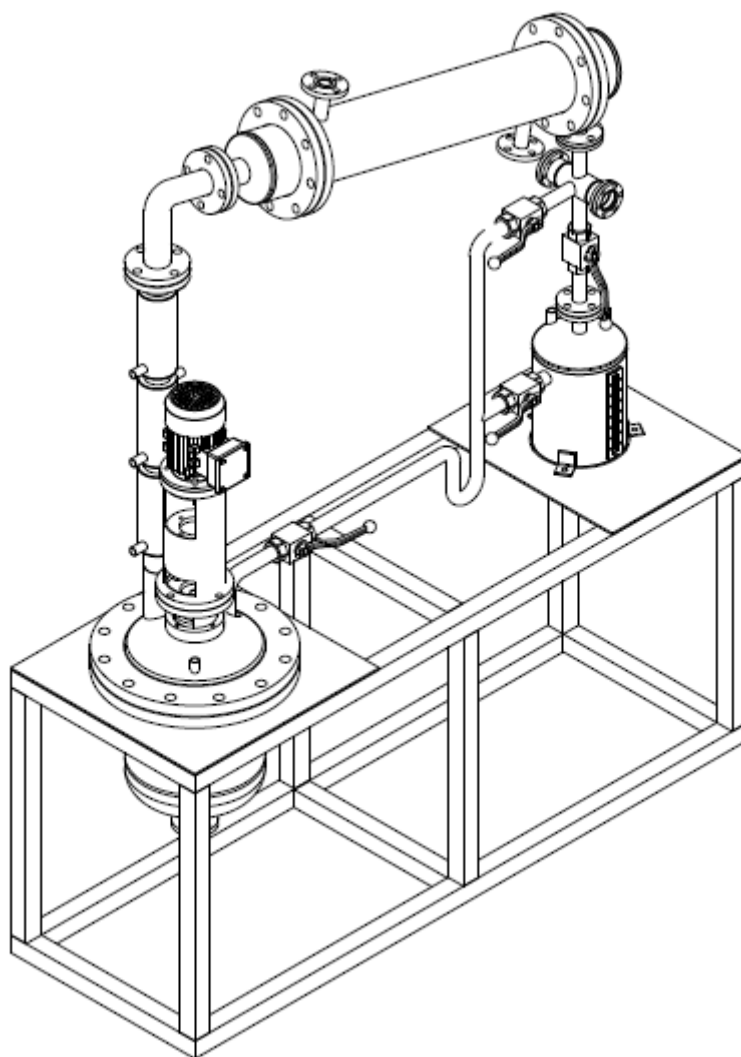
معمولاً کوپن از جنس‌های فولاد کم کربن، فولاد ضد زنگ، مس، برنز، برنج و اینکونل طراحی و ساخته می‌شود.

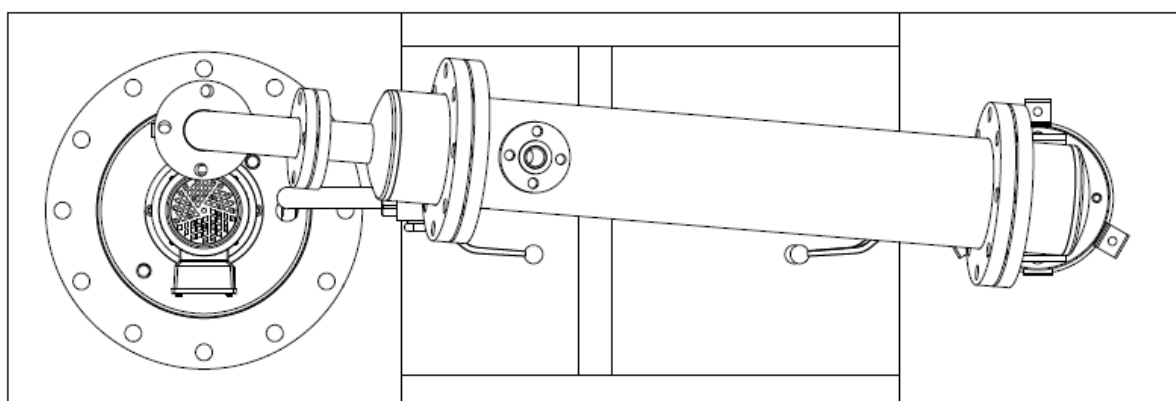
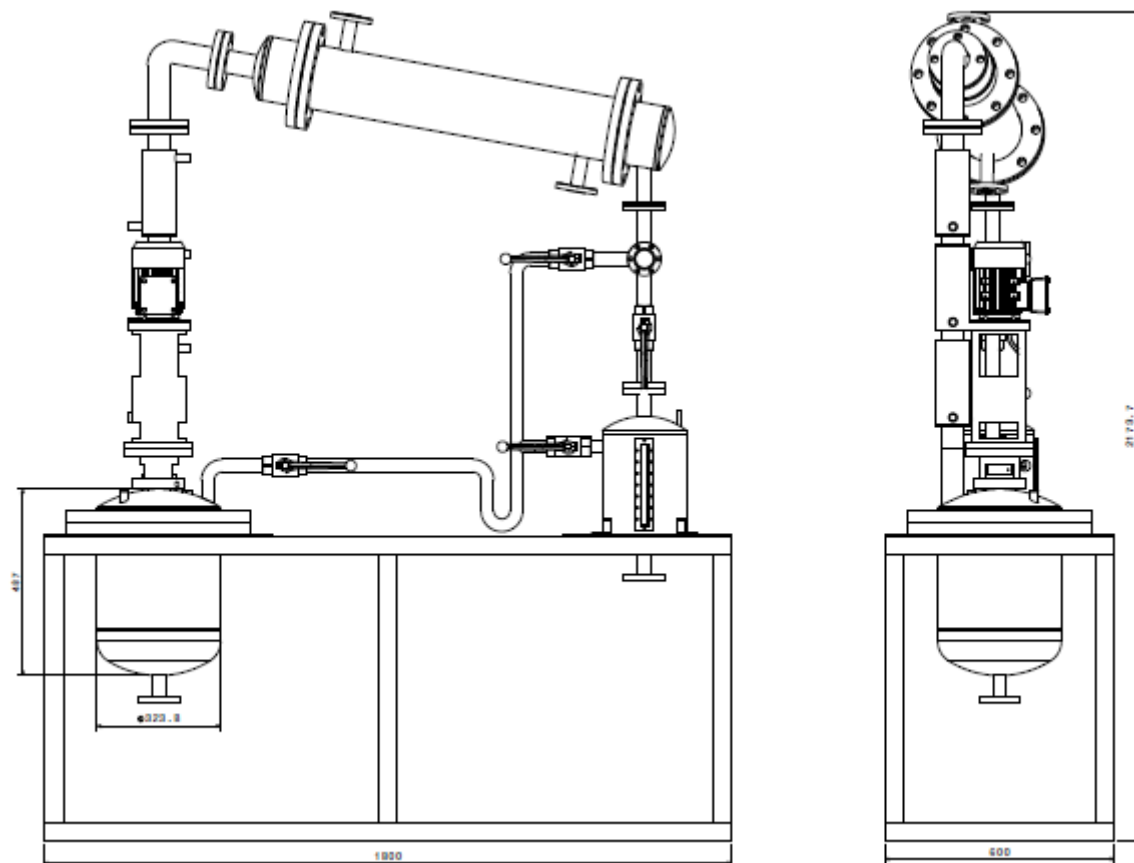


شکل ۱-۲- تصویر کوپن و دستگاه چرخش دوار

۲-۷- طراحی فرایند تولید در مقیاس بنچ

با توجه به شرایط بدست آمده برای سنتز مواد موثره فرمولاسیون محلول مورد نظر، اقدام به طراحی راکتور مناسب گردید. سنتز مواد موثره در چند مرحله انجام می شود که در برخی از آنها نیاز به اعمال فشار و دما می باشد. به همین علت راکتور مورد نظر باید توانایی ایجاد فشار و دمای بالا را داشته باشد و همچنین به دلیل اینکه در یکی از مراحل انجام واکنش محصول جانبی آب است، برای افزایش بازده واکنش باید در حین انجام واکنش آب خارج گردد. در انتهای سیستم یک جمع کننده حلال قرار گرفته که در انتهای آن یک شیر برای جداسازی آب و همچنین یک مسیر برگشت برای برگرداندن حلال ها و مواد اضافی به درون سیستم اصلی واکنش قرار دارد. در برخی از لحظات انجام واکنش نیز استفاده از گاز نیتروژن برای ایجاد اتمسفر خنثی و جلوگیری از اکسیداسیون مواد واکنش ضروری است، که در سیستم مورد نظر پرژر نیتروژن تعبیه شده است.





شکل ۲-۲۴- نقشه های راکتور مد نظر برای سنتز مواد موثره مورد نظر

جدول ۲-۸- مشخصات فنی راکتور مورد نظر

ردیف	عنوان	توضیحات
۱	حجم	۲۰ لیتری
۲	فشار کاری	۵ بار
۳	فشار طراحی	۸ بار
۴	دمای کاربری	۲۷۰ درجه سانتی گراد
۵	نوع پره میکسر	پره Anchor
۶	دور همزن	۲۰۰ الی ۴۰۰ دور بر دقیقه
۷	نوع گرمایش	المنت حرارتی
۸	نوع سازه مورد نیاز	سه پایه نگه دارنده
۹	نوع تابلو برق	دیجیتالی، اینورتر دار با رمپ دمایی
۱۰	جنس بدنه	استنلس استیل ۳۱۶
۱۱	سایت گلس	۲ عدد
۱۲	ورودی و خروجی	جهت استفاده برای کویل سرمایشی
۱۳	لوله بالا برنده	۲" دارد
۱۴	کندانسور	دارد
۱۵	رسیور	دارد
۱۶	خروجی از کف	۱" دارد

Water soluble, oil dispersible corrosion inhibitor JD-WSI

ماده شیمیایی بازدارنده خوردگی محلول در آب

موارد کاربرد:

این ماده شامل ایمیدازولین، نمک آمونیوم چهارتایی و سورفکتانت می باشد. در سیستم‌های آبی و آب‌های زاید نمک دار ایجاد یک فیلم نازک محافظ بر روی سطح فلز نموده تا از تماس آن با محیط‌های خورنده شامل CO_2 ، H_2S ، اسیدهای آلی و آب شور جلوگیری نماید. مقدار مصرف مناسب این ماده با توجه به موارد گوناگون ما بین ۱۰ تا ۲۰ قسمت در میلیون (ppm) می باشد.

مشخصات فیزیکی و شیمیایی

مشخصات فیزیکی و شیمیایی	
رنگ: زرد کهربایی تا قهوه ای کمرنگ	حالت: مایع شفاف
بو: اسیدی	وزن مخصوص حدود: ۱,۱-۱,۹ (gr/cm ^۳)
وزن مولکولی: -	درصد خلوص: حداقل ۳۰ درصد ماده فعال
نقطه جوش: $(^{\circ}\text{C}) > 80$	pH: ۶-۴
نقطه انجماد: $(^{\circ}\text{C}) < -5$	انحلال پذیری: محلول در آب معمولی و آب نمک ۲۵٪
درجه اشتعال: $(^{\circ}\text{C}) > 60$	گرانروی در $(^{\circ}\text{C}) 25$ -
نقطه تجزیه: $(^{\circ}\text{C}) > 80$	نقطه ریزش $(^{\circ}\text{C}) : -5 <$

مشخصات اجزاء:

مواد شیمیایی خطرناک				
۳>	R	 ۲۰	 R ^{۳۴}	 R ^{۶۱}
۱>	R ^۲	 ۰	 R ^{۱۱}	متانول

طبقه بندی شده براساس Directives ۶۷/۵۴۸/EEC or ۱۹۹۹/۴۵/EC

خواص کاربردی و شیمیایی:

این ماده در سیستم‌های آب و کارخانجات نمک زدایی مصرف می‌شود، و در آب و آب نمک ۲۵٪ محلول است. ارزیابی ماده بر اساس روش استاندارد ۱۹۶ D ۱ NACE انجام می‌شود.

شرایط نگهداری و ایمنی:

در بشکه‌های ۲۰۰ لیتری فلزی (فولاد کربنی با آستری پلی اتیلن یا پلی پروپیلن) و یا بشکه‌های پلاستیکی مقاوم و قابل حمل و نقل نگهداری شوند.

از تماس با پوست و لباس‌ها جلوگیری شود و در صورت تماس با پوست، فوراً با آب تمیز شسته شود. از دستکش و عینک مخصوص استفاده گردد.

منابع

- [۱] ISO ۸۰۴۴:۲۰۱۵.
- [۲] S. Ghareba, S. Omanovic, Corros. Sci. ۵۲ (۲۰۱۰) ۲۱۰۴-۲۱۱۳.
- [۳] E. Barmatov, J. Geddes, T. Hughes, M. Nagl, NACE, ۲۰۱۲, pp. C۲۰۱۲-۰۰۰۱۵۷۳.
- [۴] P.C. Okafor, X. Liu, Y.G. Zheng, Corros. Sci. ۵۱ (۲۰۰۹) ۷۶۱-۷۶۸.
- [۵] G. Zhang, C. Chen, M. Lu, C. Chai, Y. Wu, Mater. Chem. Phys. ۱۰۵ (۲۰۰۷) ۳۳۱-۳۴۰.
- [۶] M.A. Quraishi, R. Sardar, Corrosion ۵۸ (۲۰۰۲) ۱۰۳-۱۰۷.
- Corrosion Science ۸۶ (۲۰۱۴) ۱۷-۴۱. Jackson. Finšgar, J.[۷] M
- [۸] Z. S. Smialowska, G. Wieczorek, Corros. Sci., ۱۱, ۸۴۳ (۱۹۷۱).
- [۹] S. Trasatti, J. Electroanal. Chem., ۵۳, ۳۳۵ (۱۹۷۴).
- [۱۰] J. O. M. Bockris and D. A. J. Swinkels, J. Electrochem. Soc., Ill, ۷۳۶ (۱۹۶۴).
- [۱۱] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc., ۳۹, ۱۸۴۸ (۱۹۱۷).
- [۱۲] R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., ۸۵, ۳۵۳۳ (۱۹۶۳); Science, ۱۵۱, ۱۷۲ (۱۹۶۶).
- [۱۳] LL. Rosenfeld, V. P. Persiantseva, and P. B. Terentief, Corrosion, ۲۰, ۲۲۲t (۱۹۶۴).
- [۱۴] D.A. Williams, et al, US Patent ۵۲۰۰۰۹۶,
- [۱۵] S. Ali, et al, US Patent ۲۰۱۰/۰۰۵۶۴۰۵ A۱.
- [۱۶] D.G. Hill, H. Romijn, Corrosion (۲۰۰۰). Paper No. ۰۰۳۴۲.
- [۱۷] H. A. Nasr-El-Din, A. M. Al-Othman, K. C. Taylor, A.H. Al-Ghamdi, J. Petrol. Sci. Eng. ۴۳ (۲۰۰۴) ۵۷-۷۳.
- [۱۸] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Int. J. Electrochem. Sci. ۶ (۲۰۱۱) ۱۹۲۷-۱۹۴۸.
- [۱۹] M. D. Coffey, et al, US Patent ۴۴۹۳۷۷۵.
- [۲۰] N. Fourth North Sea Minister's Conference', Esbjerg, June ۸-۹, ۱۹۹۵.
- [۲۱] D.A. Williams, et al, US Patent ۵۱۳۰۰۳۴.
- [۲۲] T. Cox, et al, US Patent ۲۰۰۳۰۰۵۱۳۹۵.
- [۲۳] D.G. Hill, A. Jones, Corrosion (۲۰۰۳). Paper No. ۰۳۱۲۱.
- [۲۴] R.J. Jasinski, et al, US Patent ۵۱۲۰۴۷۱

- [۲۵] M.M. Brezinski, SPE ۵۲۷۰۷. Presented at the SPE/EPA Exploration and Production Environmental Conference, Austin, TX, February ۲۸-March ۳, ۱۹۹۹.
- [۲۶] M.A. Deyab, Corros. Sci. ۴۹ (۲۰۰۷) ۲۳۱۵-۲۳۲۸.
- [۲۷] S. Ali, et al, US patent ۲۰۱۰۰۰۵۶۴۰۵.
- [۲۸] NACE ۱D۱۸۲
- [۲۹] NACE ۱D۱۹۶
- [۳۰] ASTM D۹۷
- [۳۱] ASTM G۱۷۰
- [۳۲] ASTM E۱۸۶۸
- [۳۳] NACE-RP۰۲۷۳
- [۳۴] ASTM D۴۴۵
- [۳۵] Sung Baek, Kerry Moore, Chao Yang, Philip Philipose, Randi Schilter, Philip Watson, Stephen W. Almond, Frank Kero, Victor Vandell, Elena Gairloch MeadWestvaco; Biotage, ۱۱۰ (۲۰۱۴).
- [۳۶] Vaqif Maherram Abbasov, Tarana Aslan Mammadova, Khayam Rahim Veliyev, Khayala Hamlet Kasamanli, Synthesis Theory and Applications, ۴ (۲۰۱۵) ۳۳-۳۹.
- [۳۷] Divya Bajpai, v.k.Tyagi, Journal of oleo science, ۵۵ (۲۰۰۶) ۳۱۹-۳۲۶.
- [۳۸] Jasbir S, Gill, Peter E. Reed, Santanu Banerjee, Harbindu, Shahjahanpur, US ۹,۵۳۴,۳۰۰ B2 (۲۰۱۷).
- [۳۹] A. Edwards, C. Osborne, S. Webster, D. Klenerman, M. Joseph, P. Ostovar, M. Doyle, Corrosion Science, ۳۶, (۱۹۹۴) ۳۱۵-۳۲۵.
- [۴۰] S. Papavinasam, Corrosion Inhibitors, John Wiley & Sons, Inc. Ottawa, Canada, ۲۰۰۰.