استخدام الطلاءات المتراكبة لتثبيط التآكل الكيميائي في الخزانات المعدنية النفطية

د.سامر عبد الكاظم صبيح الساعدي

وزارة النفط/ شركة توزيع المنتجات النفطية/ قسم القياس والمعايرة المركزي

Corresponding Author E-mail: phdsamer86@gmail.com

الخلاصة:

استهدف البحث التعرف على مستوى الطلاءات النانوية المتراكبة لسبيكة من الفولاذ والمستعملة في صناعة الخزانات المعدنية لخزن المشتقات النفطية في شركة توزيع المنتجات النفطية. تم طلاء المعدن بواسطة متراكب الايبوكسي المدعم بدقائق هجينة. تم تشخيص التركيب الكيميائي للسبيكة باستخدام Spectrometer OE. درست طوبوغرافية وطبيعة سطح مادة الطلاء بواسطة مجهر القوة الذرية ((Atomic Force (AFM) Microscope والمجهر الضوئي (Optical Microscope). كما اعد مقياس معرفي تكون من فحص الصلادة (Hardness) ومتانة الالتصاق (Adhesion) واختبار التآكل الكيميائي (Chemical Corrosion) علاوة على اختبار التآكل الكهروكيميائي (Electrochemical Corrosion). لقد تبين إن الفولاذ للصدأ هو من نوع (St-37) وهو فولاذ قليل الكاربون حسب المواصفة الامريكية (ASTM). وجد إن صلادة الطلاء تزداد مع زيادة نسبة التدعيم وان متانة الالتصاق للطلاء (232 Psi). وقد اظهرت اختبارات التآكل الكيميائي والكهروكيميائي كفاءة الطلاء في تثبيط التآكل وحماية المعدن.

الكلمات المفتاحية: التآكل، الايبوكسي، اوكسيد المغنيسيوم النانوي، فحم الكوك، التآكل الكيميائي و الكهروكيميائي.

The use of composites coatings for inhibiting the chemical corrosion in metallic reservoirs

Abstract:

The research aimed the identify on level of nanocomposite coating of a steel alloy that used in manufacture of mineral reservoirs for the storage of oil products in the oil products distribution company (Opdc.).. The metal was coated by epoxy composite reinforced by hybrid particles. The chemical composition of alloy was characterized by using spectrometer OE. The topographic and surface nature of coat material was studied by atomic force microscope (AFM) and optical microscope. Also a cognitive scale was prepared from (hardness, adhesion strength, chemical corrosion tests as well as electrochemical corrosion test. It was found the type is (St-37), it's a low carbon steel according to (ASTM). It was found Hardness of coat increase with increase of reinforced ratio and the adhesion strength of coating (232 Psi). Chemical and electrochemical corrosion tests have shown the efficiency of coating in corrosion inhibiting and metal protection.

Keywords: Corrosion, Epoxy, nano MgO, Coke Coal, Chemical and Electrochemical Corrosion.

المقدمة:

التآكل هو عبارة عن تلف المادة بواسطة التفاعل الكيميائي والكهروكيميائي مع الوسط المحيط بها الذي يكون في حالة تلامس مباشر معها سواء كان هذا الوسط الهواء الجوي او محيط كيميائي آخر وفي أي درجة حرارة كانت [1]. التآكل يحدث في جميع انواع المعادن وإن تأثير الجسيمات الصلبة للوسط المتحرك السائل على المعدن تكون كبيرة وإن الحركة المستمرة لهذه الجسيمات تعمل على إزاحة الطبقة البينية الواقية من نواتج التآكل الموجودة بين السائل والمعدن[2,3]. يكون التآكل طبقة صدأ على سطح المعدن تكون مسامية في أغلب الاحيان تؤدي الى إضعاف المعدن وتقليل متانته وسمكه ويخلق حفر ومن ثم ثقوب تؤدي الى التلف[4]. تعددت اشكال التآكل وزادت انواعه مع التقدم التكنولوجي والنمو السريع في اشكال المعدات والمكائن ووضعها في تماس مع مواد كيمياوية وتحت ظروف تشغيلية مختلفة إضافة الى زيادة تلوث البيئة والوسط الخارجي[5]. يمكن تقسيم خسائر التآكل الى مباشرة وهي خسائر كلفة المادة المتآكلة وتكاليف الصيانة والاستبدال ، وخسائر غير مباشرة وهي خسائر الانهيار والتلف واحتمال الخسارة في الارواح [6]. وتقدر ما تصرفه الصناعة النفطية في العالم

بليون دولار امريكي يومياً لحماية المعدات من التآكل وتبلغ المبيعات السنوية للأصباغ لحماية المعدن من التآكل حوالي 3000 مليون دولار امريكي[5].

عام (2011) قام الباحثان [7] بترسيب طبقة الطلاء (Zn-Ni) كهربائياً على نماذج من الفولاذ واطئ الكاربون من محلول طلاء قاعدي التركيب وبسمك طلاء مختلف وقد تم استخدام تقنية فلورة الأشعة السينية (XRF) لمعرفة نسب مكونات طبقات الطلاء من الخارصين والنيكل ،كما استخدما تقنيه حيود الاشعة السينية (XRD)للتحليل الكيميائي لمكونات طبقات الطلاء. ولقد اظهرت نتائج (XRF & XRD) ان الطور المترسب كهربائياً على عينة الفولاذ الكاربوني هو الطور (δ) (singal phase)، وقد ظهر هنالك نقصاناً مستمرا في الوزن مع زيادة فترة التعرض للمحلول الحامضي والمحلول الملحي وماء الحنفية الاعتيادي وكانت الزيادة الكبيرة في الفقدان بالوزن للمحلول الحامضي. ولقد وجد إن طبقة التغطية (Zn-Ni) توفر حماية ضد التآكل للنموذج الفولاذي المطلي بها وذلك بسبب مقاومة هذه الطبقة للاوساط التآكلية المختلفة.

عام (2015) قامت الباحث [8] بتحضير عدداً من متراكبات سيليكات الصوديوم المدعمة بدقائق الكرافيت المايكروي مرة ودقائق الكاربون النانوي مرة اخرى بنسب تدعيم وزنية (1-5%) لمعالجة تآكل ابراج التصفية النفطية وقد وجدت إن صلادة السطح تزداد مع زيادة التدعيم للمسحوقين وإن معدل البلى للسبيكة المدروسة ينخفض تدريجياً مع زيادة نسب التدعيم وللمسحوقين ايضاً ، بينما تنخفض مع زيادة نسب التدعيم بالنسبة للكاربون النانوي ، وقد ظهر ان عملية طلاء السبيكة بسيليكات الصوديوم يؤدي الى زياده مقاومة التأكل الكهروكيميائي وقد ابدت المادة المتراكبة المدعمة بالمسحوق المايكرو اعلى مقاومة للتأكل للمحلول الحامضي اللاعضوي HCl ذو التركيز (1%) مما هو عليه في متراكبة النانو.

عام (2016) استخدم الباحثون [9] قوالب الصب بالجاذبية لدراسة السلوك الكهروكيميائي لسبيكة (Al-17%Si) في محلول (3.5 wt% NaCl) بواسطة اضافة معدن المغنيسيوم للسبائك وبنسب مختلفة. وتم فحص التركيب المجهري للسبائك بواسطة المجهر الالكتروني الماسح والمجهر الضوئي. وقد استخدم جهاز المجهاد الساكن من اجل دراسة اسلوب التآكل. ولقد وجد ان اضافة معدن المغنيسيوم يزيد من مقاومة التآكل وان اقل معدل للتآكل هو للسبائك (1% MgO) وافضل مقاومة للتآكل النقري هو للسبائك (9% MgO, 4.5% MgO).

عام (2017) بين الباحثون [10] تأثير استخدام انابيب الكاربون النانوية المضافة بنسب وزنية مختلفة الى مسحوق (Al-9wt%Si) للحصول على مادة متراكبة واستخدامها كطلاء واقي لسبيكة الالمنيوم-سليكون-مغنيسيوم (AA6061-T6) بطريقة رش البلازما. وقد استخدم اختبار الاشعة السينية (XRD) والمجهر الالكتروني الماسح (SEM) للتعرف على الاطوار واختبار التآكل بطريقة تافل الاستقرائية في وسط ماء البحر. ولقد وجد ان زيادة النسبة الوزنية لأنابيب الكاربون النانوية يؤدي الى زيادة معدل التآكل.

ان هدف دراستنا حماية الخزانات النفطية من التآكل الكيميائي الحاصل فيها، ثم اخضاعها لأختبارات التآكل المطلوبة ومن ثم تقييمها لكون الانتاج النفطي يخلق تحدي فريد من نوعه في مجال اختبارات التآكل وذلك

لأن بيئات انتاج النفط هي بيئات معقدة ومتغيرة لذلك فأن امكانية تقليل العمليات التآكلية والتحولات التي تطرأ على الخزانات النفطية ذو الطبيعة المعدنية لها مردودات اقتصادية لما توفره من اموال طائلة.

الجزء العملي:

تم استخدام معدن نوع (St-37) في البحث الحالي وبعد تحليل المعدن المستخدم كيميائياً وبأستخدام جهاز المطياف الموجي (Spectrometer OE) (Thermo ARL 3460) ، وكما هو موضح في الجدول (1)، ومن خلال هذا التحليل يكون تصنيف الفولاذ هو (St-37) وهو فولاذ قليل الكاربون بحسب المواصفة الاميركية (ASTM)

جدول (1) التركيب الكيميائي للعينة المستخدمة

Chemical Composition	Analytical wt %
Fe	98.89
C	0.16
Si	0.07
S	0.02
P	0.01
Mn	0.71
Ni	0.001
Cr	0.04
Mo	0.08
Cu	0.01

تم تهيئة العينات وذلك بأخذ قطعة معدنية معرضة للتآكل قياس (500 mm * 500 mm) من احد الخزانات الخارجة عن الخدمة وبسمك (6 mm)، ومن ثم تم تقليل سمك (قشط) القطعة المعدنية الى (3 mm).

وقد تم تقطيع القطعة المعدنية بعد تقليل السمك الى مجموعتين (15 mm * 15 mm) و (30 mm * 30 mm) وكما موضح بالشكل (1).

شكل (1) صورة فوتوغرافية (العينات بعد التقطيع)

بعد ذلك فأن العينات تم طلائها بمادة راتنج الايبوكسي المدعمة بمادة هجينة (MgO+Coal coke) بنسبة (1:1) كما موضح بالشكل (2).

شكل (2) طلاء العينات

تم فحص الصلادة السطحية للطلاء ولنسب التدعيم المختلفة بواسطة جهاز الصلادة (Shor-A) والذي يعطي نتائج مباشرة .

كذلك تم فحص قوة الالتصاق (Adhesion) لأفضل نسب التدعيم بواسطة جهاز متكون من (الدلي) الذي يثبت على سطح العينات المطلية بواسطة مادة صمغية قوية (لاصق الجهاز مادة الايبوكسي)، والمكبس الذي يقوم بفصل الدلي عن سطح العينة وتظهر على شاشة الجهاز القوة اللازمة لعملية الفصل (قوة اللصق).

استخدم فحص مجهر القوة الذرية Atomic Force Microscope باستخدام جهاز (Compact AFM) لمعرفة مدى تجانس طبقة الطلاء للعينات لأفضل نسب التدعيم.

تم اجراء اختبار مقاومة التأكل الكهروكيميائي (Electrochemical corrosion) لفحص التآكل حيث يثبت الانموذج لأعطاء النتائج المطلوبة من خلال جهاز الحاسوب.

تم فحص التآكل الكيميائي عن طريق الغمر بالماء المصاحب لثلاث منتوجات (كازولين، كيروسين، كاز اويل) لمدة (1, 3, 24, 48, 72 & 96) ساعة .

النتائج والمناقشة:

1- اختبار الصلادة السطحية للطلاء

ويبين الجدول (1) قيمة الصلادة السطحية للطلاء والتي توضح طبقة الطلاء المدعمة بالدقائق الهجينة (3%) اعطت افضل النتائج لعدم وجود تكتلات من الدقائق الهجينة وكذلك قدرة الايبوكسي على ترطيب دقائق التدعيم.

جدول (2) قيم الصلادة السطحية للطلاء

Reinforcement ratios wt.%	Surface hardness Shore -A (No.)
(Epoxy resin) +(1%hybride)	79
(Epoxy resin) +(2%hybride)	80.2
(Epoxy resin) +(3%hybride)	84.1

2- اختبار متانة الالتصاق للطلاء

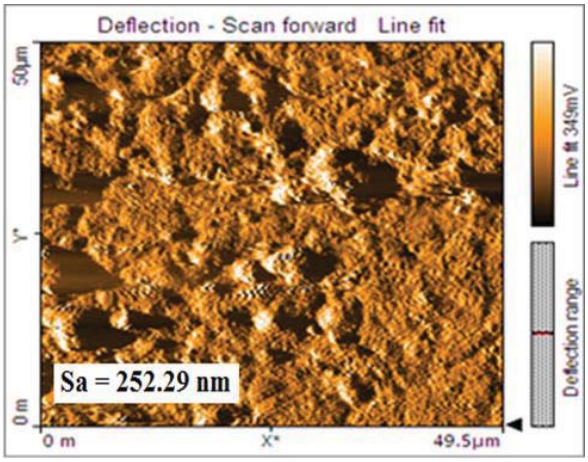
ويبين الجدول (3) قيمة متانة الالتصاق للطلاء والتي توضح الترابط الميكانيكي بين طبقة الطلاء وسطح المعدن لأفضل نسب التدعيم.

جدول (3) قيمة متانة الالتصاق

Coupon samples	Adhesion force (Psi)
(Epoxy resin) +(3%hybride)	232

3- التركيب المجهري للعينات

تم الكشف عن مدى تجانس طبقة الطلاء للمتراكب الهجين (3%)، ولقد اظهرت الصور المجهرية لمجهر القوى الذرية (AFM) والموضح بالشكل (3) ان التدعيم بمادة هجينة يزيد من عملية التجانس، وبالتالي الحصول على خصائص حماية افضل.

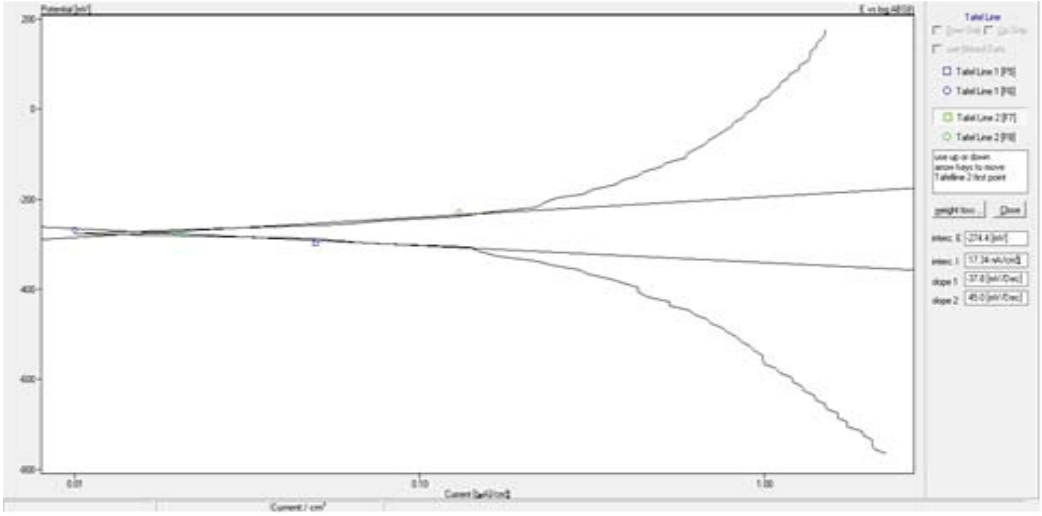


شكل (3) طبوغرافية سطح الطلاء

4- اختبار التآكل:

اختبار التآكل الكهروكيميائي تم اجراؤه عند جهد ثابت وتيار متغير يتم زيادته عند كل (10 mV) لغاية ($\mp$1000 mV) لبيان السلوك الكاثودي والانودي. ان العلاقة بين كثافة التيار (تيار التآكل) وفرق الجهد هي خطية هذا يعني ان زيادة التيار تكون مع فرق جهد ثابت وان اي تغير في فرق الجهد دليل على ان التآكل حدث. ومن البيانات المستحصلة من جهاز التآكل الكهروكيميائي المزود ببرنامج حاسوبي يتم رسم مماسات تمثل السلوك الكاثودي والانودي ونقطة تقاطع المماسات تمثل تيار التآكل. تيار التآكل يحدد بالاعتماد على طريقة تافل الاستقرائية من خلال رسم مماسات للسلوك الكاثودي والانودي للمنحنيات المستحصلة من الجهاز المزود ببرنامج حاسوبي حيث ان نقطة تقاطع هذه المماسات تمثل تيار التآكل وهذا يتفق مع ما توصل اليه الباحث [11].

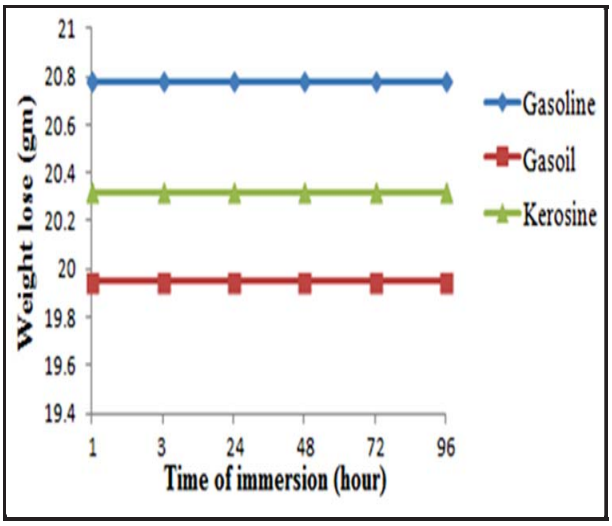
ان قيمة التآكل الكهروكيميائي هي (17.34 nA/cm^2) وتعتبر اقل معدل تآكل حيث ان الطلاء المثبط يعمل كمادة عازلة وبتأكسده مع سطح الفولاذ واتحاده بالاوكسجين يمنع تآكل المعدن وهذا يقلل التفاعل او يوقفه.



الشكل (4) التآكل الكهروكيميائي

جدول (4) قيم التآكل الكيميائي

Time of immersion (hour)	Oil product		
	Gasoline	Gasoil	Kerosine
1	20.78	19.95	20.32
3	20.78	19.95	20.32
24	20.78	19.95	20.32
48	20.78	19.95	20.32
72	20.78	19.95	20.32
96	20.78	19.95	20.32



شكل (5) العلاقة بين خسارة الوزن وزمن الغمر

الاستنتاجات:

1- ان الخواص الميكانيكية تزداد مع زيادة نسبة التدعيم بالمواد النانوية بسبب تغلغل المادة النانوية داخل السلسلة البوليمرية.

2- ان متانة الالتصاق تزداد مع زيادة الاتصال الانزلاقي بين سطح المعدن ومادة الطلاء بسبب عدم وجود مناطق خشونة والتي تساهم بزيادة قوة الاحتكاك بين السائل وسطح الطلاء.

3- ان مقاومة التآكل الكيميائي والكهروكيميائي لسبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ St-37 المطلية بمادة الايبوكسي المدعمة بأوكسيد المغنيسيوم+ فحم الكوك تزداد اذ ما قورنت بمقاومتها للتآكل في حال طلائها بمادة الايبوكسي الغير مدعم.

المصادر:

1. H. U. Herpert, "The Corrosion Handbook", John Wiley and Sons, Inc., (2014).

2. محمد عبد اللطيف احمد، "ايجاد معدل فرق الوزن للاسطح المعدنية المعرضة للتآكل بوجود الاهتزاز (تآكل-اهتزاز)"، مجلة الهندسة والتكنولوجيا، العدد 20، (2012).

3. L. L. Shrier, "Corrosion Metal / Environment reactions", Great Britain, Butterworth Hejne Mann, 3rd edition, (2000).

4. R. Dina, "Evaluation of Mixed Corrosion Inhibitors in Cooling Water System", Journal of Petroleum Research & Studies, No. 5, (2012).

5. احمد رشيد محمد الكيلاني، "وقاية المعادن من التآكل"، مطابع شركة الاديب، عمان – الاردن، الطبعة الثانية، (2009).

6. قحطان خلف الخزرجي و عبد الجواد محمد الشريف، "التآكل - أسبابهُ - حدوثهُ - طرق الحماية منهُ"، دار دجلة، عمان – الاردن، الطبعة الاولى، (2010).

7. J. C. Murad and N. R. Satar, "Protective the carbon steel from corrosion by coating (Zn-Ni) alloy", The Iraqi Journal For Mechanical And Material Engineering, No.1, (2011).

8. سجى اياد كاظم، "تحضير مواد متراكبة مدعمة بالكاربون لمعالجة تآكل ابراج التصفية النفطية"، رسالة ماجستير، الجامعة التكنولوجية/ قسم العلوم التطبيقية، بغداد، العراق، (2015).

9. M. Abbass, K. Hassan and K. Ameen, "Effect of Magnesium Addition on Corrosion Resistance of Aluminum-17%Silicon Alloy", Al-Khwarizmi Engineering Journal, No. 4, (2016).

10. Mustafa K. Ismeal, Kharia S. Hassan and Hussian A. Hussian, "Corrosion Behavior of Nanocomposite Al-9 wt% Si Alloy Reinforced with Carbon Nanotubes", Al-Khwarizmi Engineering Journal, No. 1, (2017).

11. F. F. Sayyid, A. Abdul Munim Ali and W. Adel Tawfek, "Evaluation of Corrosion Resistance of Medium Carbon Steel Using Different Protection Methods ", Journal of Engineering and Technology, No. 7, (2012).