

Contents lists available at www.gsjpublications.com

# Journal of Global Scientific Research in Chemistry

journal homepage: www.gsjpublications.com/jgsr



# Treating Crude Oil Pipelines from Corrosion by Using Heterocyclic and Nano-Carbon Polymers

### Mutlaq Saud Khalaf, Abdul Rahman Khudair Abdul Hussein

Chemistry Department, College of Education for Pure Sciences, Tikrit University, Tikrit, Salahddin, Iraq.

#### ARTICLE INFO

Received: 22 Mar 2024, Revised: 25 Mar 2024, Accepted: 27 Mar 2024, Online: 5 Apr 2024

*Keywords*:

Crude Oil, corrosion, nano-carbon, polymers

#### ABSTRACT

A study of steel corrosion rates was carried out and it was taken from Qayara fields south of Mosul province in (0.1M) of sulfuric acid and potassium chloride with different temperatures (293,303,313,323,333) Kelvin in the absence and presence of polymeric inhibitors, inhibitory coatings were prepared at different proportions (1: 1)., (1: 2) and (2: 1) from nano-carbon and poly-pyrrole respectively. The highest inhibition efficiency in the acid medium was (91%) for inhibitor (A) and for inhibitor (B) was (78%) and inhibitor (C) was (65%) and inhibitor (D) was (100%) and inhibitor (E) were (89) %) And inhibitor (F) were (75%) and inhibitor (G) were (75%). The highest inhibition efficiency is (100) for inhibitor (D). In the saline medium of (G, F, E, D, C, B, A) inhibitors, the efficiency was (69,71,81,87,61,74,80), respectively, that the highest inhibition efficiency was (87) for one inhibitor (D). Thermodynamic functions ( $\Delta G^*$ ),  $(\Delta S^*)$  and (H) were found in the absence and presence of inhibitors. The reaction is endothermic and the positive values of compression energy (G \*) indicate that the reaction is not spontaneous. It was found through this study that the highest activation energy (Ea) in the acidic medium is (71.566 KJ / mol) for (D) inhibitor, and the lowest activation energy is (38.244 KJ / mol) for (C) inhibitor. The highest activation energy in the salt medium is (32.424 KJ / mol) for (D) inhibitor, and the lowest activation energy is (24.110 KJ / mol) for (C) inhibitor. The optical electron microscopy (SEM) technique was used to study the surface of the metal after corrosion in the presence of inhibitors, and the images proved that the damper (A) is the best of the three inhibitors in terms of coating and hardness. A> B> C

## معالجة انابيب النفط الخام من التآكل باستخدام بوليمرات مركبات حلقية غير متجانسة ونانو كاربون

### مطلك سعود خلف، عبدالرحمن خضير عبدالحسين

قسم الكيمياء، كلية التربية للعلوم الصرفة، جامعة تكريت، تكريت، صلاح الدين، العراق

#### الملخص

تم اجراء دراسة معدلات التأكل الفولاذ وقد اخذ من موقع حقول قيارة – جنوبي محافظة الموصل في (M0.1) من حامض الكبريتيك وكلوريد البوتاسيوم بدرجات حرارة مختلفة (293,303,313,323,333) كلفن بغياب و وجود المثبطات البوليمرية , تم تحضير طلاءات مثبطة بنسب مختلفة البوتاسيوم بدرجات حرارة مختلفة (293,303,313,323,333) كلفن بغياب و وجود المثبطات البوليمرية , تم تحضير طلاءات مثبط (B) ولمثبط (C) منبط (B) ومثبط (C) كانت (C) ومثبط (D) كانت (C) كانت (C) ومثبط (G) كانت (G,7%) ومثبط (G) كانت (G,7%) ومثبط (G) كانت (G,7%) ومثبط (G) كانت (G,7%) ومثبط (D) كانت (D) لمثبط (D) كانت (D) ومثبط (G,7,81,87,61,74,80) وكانت الكفاءة تساوي الوسط الملحي لمثبطات (G,7,81,87,61,74,80) و ( $\Delta$ 0 ) بغياب و وجود المثبطات , ان القيم السالبة للانتروبي ( $\Delta$ 1 ) زيادة حالة انتظام النظام والقيم الموجبة للانثابي ( $\Delta$ 1 ) يدل على انه النفاعل ماص للحرارة والقيم الموجبة لطاقة كبس ( $\Delta$ 1 ) يدل على انه النفاعل غير تلقائي . وقد وجد من خلال هذه الدراسة ان اعلى طاقة تنشيط في الوسط الحامضي هي (KJ/mol 71.566) لمثبط (D) , واقل طاقة تنشيط هي (KJ/mol 38.244) لمثبط (C) . واعلى طاقة تنشيط في الوسط الحامضي هي (KJ/mol 32.424) لمثبط (D) , واقل طاقة تنشيط هي (KJ/mol 24.110) لمثبط (A) افضل المثبطات الثلاثة من ناحية الطلاء الصوني (SEM) لدراسة سطح المعدن بعد التأكل بوجود المثبطات وقد اثبتت الصور ان المثبط (A) افضل المثبطات الثلاثة من ناحية الطلاء والصلابة C

كلمات مفتاحية: تأكل, نانو كاربون, بولى بيرول, وسط حامضى

#### 1- المقدمة:

التآكل: ظاهرة طبيعية يتعرض لها اي معدن للرجوع الى حالته الاصلية وهو ظاهرة معقدة في جميع المجالات سواء الفيزيائية او الكيميائية او الثرموديناميكية (1). والتآكل هو انحلال المعدن بسبب تفاعله مع الوسط المعرض له (2). يحدث التآكل في المنشآت النفطية ببطىء شديد ولكن هنالك خسائر مادية واقتصادية لها تأثير مباشر على البيئة ومحيطها (3) تنتقل الايونات مباشرة الى المحلول عندما يتم وضع المعدن في الماء النقي حيث تتولد بعض الالكترونات التي يتم استهلاكها بواسطة تفاعل ثانوي

$$M \longrightarrow M^{+z} + ze$$
- (1-1)

حيث ان :-

Z = شحنة الفلز المركزي

e = عدد الالكترونات المفقودة

ان التفاعل خلفي وذلك بسبب تراكم الشحنة السالبة على المعدن و وجود ايونات المعدن في المحلول

$$M^{+z} + ze - \longrightarrow M$$
 (1-2)

حيث يحدث الأتزان في النهاية

$$M \longrightarrow M^{+z} + ze$$
 (1-3)

مقدار التغير بالجهد ( $E^{\circ}$ ) يعتمد على نوع المعدن وتكوين المحلول ( $E^{\circ}$ ).

وللحفاظ على المعدن من التآكل يجب اضافة مثبطات وهي افضل الطرق المستخدمة لحماية السطح من التآكل وخاصة في الاوساط الحامضية, فعالية التثبيط تعتمد على تركيز المثبط و نوع المعدن المدروس (5). يتآكل الحديد مكون الصدأ, فالصدأ ظاهرة كهروكيميائية تحدث عندما يتفاعل الحديد مع الاوكسجين لتشكيل الحديد الثلاثي في الوسط المائي, ان ايونات الحديد يمكنها الانتشار عن طريق الاوكسجين الى العمق من سطح المعدن.

2- الجزء العملى Practical part

1- التحليل الكيميائي Chemical Analysis

-1 معدن الفولاذ Metal Steel

العينة مأخوذة من موقع حقول القياره - جنوبي محافظة الموصل وتم تحليله بواسطة جهاز (PMI-MASTER pro) الموجود في مصفى قيارة - موصل .

## جدول (1-2) نسب العناصر الموجودة في نموذج الانبوب النفطي

العنصر	Fe	S	P	Si	Mo	Ni	Al	$C_{o}$
Wt %	98.2	0.0030	0.0050	0.295	0.0411	0.0482	0.0349	0.0119
العنصر	Ti	С	Mn	Cr	Cu	Nb	V	W

### 2- تحضير عينة التآكل Preparation of Corrosion Sample

- 1. عملية القطع : ان الحالة السطحية لها دور كبير مقاومة النآكل , لذلك يجب اعداد سطح موحد , تم قطع العينات باستخدام اداة قطع حادة على شكل مكعبات منتظمة وبأبعاد( cm2.4) عرض و (cm0.4) سمك .
- 2. التنعيم و الحفظ: تم تنعيم العينات باستخدام ورق تنعيم من نوع كاربيد السليكون (SiC) بعدة تدرجات (700,500,280) على التوالي لغرض تجهيز العينات للطلاء, وحفظها في مذيب الايثانول داخل عبوات مغلقة بأحكام لمنع تأكسدها.

### 3. تحضير مثبطات (GA,B,C,) لحماية المعدن من التآكل:

1 – مثبط ( A ) حضر بأضافة (50) مل من الايبوكسي الى (25) مل من مصلب ثم اضافة (0.5) غم من نانو كاربون واضافة (0.5) غم من بولي بيرول الى بيكر سعته (500) مل مع تحريك مستمر لمدة (10) دقائق لمجانسة المحلول و هذا يسمى نسبة 1:1 من بولى بيرول و نانو كاربون .

2 – مثبط ( B ) حضر بأضافة (50) مل من الايبوكسي الى (25) مل من مصلب ثم اضافة (0.5) غم من نانو كاربون واضافة (0.25) غم من بولي بيرول الى بيكر سعته (500) مل مع تحريك لمدة (10) دقائق لمجانسة المحلول وهذا نسبة 1:2 من بولي بيرول ونانو كاربون .

3 – مثبط ( C ) حضر بأضافة (50) مل من الايبوكسي الى (25) مل من مصلب ثم اضافة (0.25) غم من نانو كاربون واضافة (0.5) غم من بولي بيرول الى بيكر سعته (500) مل مع تحريك لمدة (10) دقائق لمجانسة المحلول وهذا نسبة 2:1 من بولي بيرول مع نانو كاربون المستعمل في عملية الطلاء .

4 - مثبط (G) حضر بأضافة (50) مل من الايبوكسي الى (25) مل من مصلب ثم اضافة (0.5) غم من ثنائي اوكسيد التيتانيوم النانوي في بيكر سعته (500) مل مع التحريك لمجانسة المحلول .

#### 4- طلاء عينات الفولاذ Coating Steel Samples

تم طلاء السطح الخارجي للنماذج المستخدمة في البحث, حيث استخدمنا طريقة غمر العينة مرتين في المحاليل المثبطة وكان الفارق الزمني بين الغمرة الاولى و الثانية (10) ثواني, تترك النماذج المطلية (3) ايام داخل حوض زجاجي مغلق للتجفيف و التخلص من الفقاعات الهوائية الموجودة في الغشاء.



الشكل (1-2) طلاء العينات بالمثبطات

#### 3- النتائج والمناقشة Results and discussion

#### 1-3 الطريقة الكهروكيميائية Electrochemical Method

3-1-1 قياس سرعة التأكل Measurement Of Corrosion Rate

تم تحديد سرعة التآكل (CR) وكثافة التيار (Icorr) بوجود وعدم وجود المثبطات بأستعمال جهاز التآكل من نوع Bipotentiostat) DY2321 (Bipotentiostat) المتوفر في مختبر قسم الكيمياء – كلية التربية للعلوم الصرفة .

تم حساب كفاءة التثبيط (Inhibition Efficiency) عن طريق كثافة تيار التآكل بأستخدام المعادلة التالية (6):-

$$\%IE = \frac{(icorr)u - (icorr)i}{(icorr)u} \times 100 \dots (1-3)$$

حيث ان :-

icorr)u: كثافة تيار التآكل بغياب المثبطات و وحدته (mA/m<sup>2</sup>)

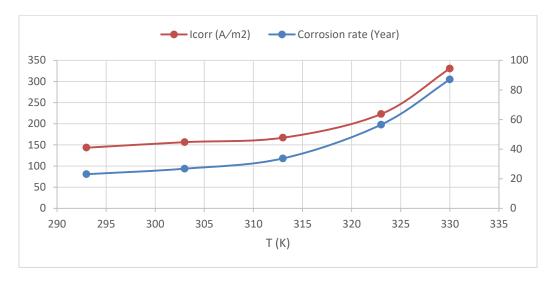
(icorr)i : كثافة تيار التآكل بوجود المثبطات و وحدته (mA/m²)

ويمكن حساب كفاءة التثبيط ايضاً عن طريق سرعة التآكل بأستخدام المعادلة التالية (7):-

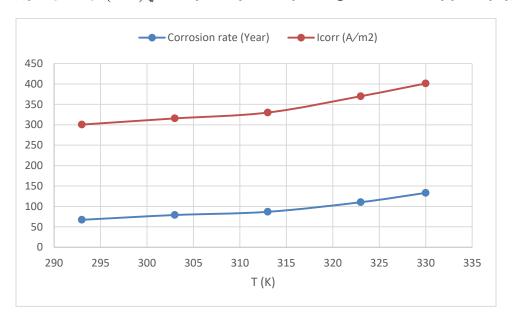
$$\%IE = \frac{CRu - CRi}{CRu} \times 100 \dots (2-3)$$

#### 2-1-3 تأثير معدل التآكل وكثافة التيار ودرجة الحرارة على المعدن بغياب المثبطات

عند النظر الى الجداول وجد ان معدلات سرعة النآكل في المحاليل الحامضية والملحية بغياب المثبطات في درجات حرارة مختلفة (293,303,313,323,333) مع زمن كل تجربة (150) دقيقة , وجد ان معدلات التآكل في الفولاذ من (M0.1) من الوسط الحامضي يزداد بزيادة درجة الحرارة , حيث ازدادت قيمة معدل التآكل (mm/ Day 139.2 – 11.78) في الوسط الحامضي , اما في الوسط الملحي فازدادت قيم معدل التآكل (25.63 – 167.5 (mm/ Day) . ان كثافة تيار التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة مع زيادة الزمن , حيث ازدادت كثافة التيار في الوسط الحامضي (6.09 – 420.6 mA/ m2) , اما في الوسط الملحي فقد ازدادت كثافة التيار (150.2 – 470.9 8) (mA/ m2) كما في الشكل (3-1).



الشكل (1-3) تاثير درجة الحرارة بغياب المثبطات على معدل سرعة التآكل وكثافة تيار التآكل في (M01) من حامض الكبريتيك.



الشكل (2-3) تاثير درجة الحرارة بغياب المثبطات على معدل سرعة التآكل وكثافة نيار التآكل في (M0.1) من كلوريد البوتاسيوم.

#### 3-1-3 تأثير معدل التآكل وكثافة التيار ودرجة الحرارة على المعدن بوجود المثبطات

1-عند التغيير في درجات الحرارة وجد ان معدل التآكل يزداد بزيادة درجة الحرارة في جميع المثبطات ففي الوسط الحامضي (M0.1) من حامض الكبريتيك نجد اوطىء و اعلى قيمة لمعدل التآكل في الدرجات الحرارية (333,293) :-

مثبط (A) من (mm/ Day 1.000) الى (mm/ Day 110.3)

مثبط (B) من (mm/ Day 2.514) الى (mm/ Day 115.7)

مثبط (C) من (2.110 mm/ Day (4.110) الى (mm/ Day (4.110)

مثبط (D) من (mm/Day 0) الى (mm/Day 60.00)

```
مثبط (E) من (mm/ Day 1.289) الى (mm/ Day 93.99)
```

تقل كثافة تيار التآكل بوجود النانو كاربون وكذلك بوجود ثنائى أوكسيد التيتانيوم

وكذلك درجة الحرارة تزيد من كثافة تيار التآكل في الوسط الملحي :-

مثبط (A) من (20.00 mA/ m2) الى (20.00 mA/ m2) مثبط (A)

مثبط (B) من (25.99 mA/ m2) الى (mA/ m2) مثبط (B)

مثبط (C) من (mA/ m2 60.00) الى (mA/ m2 450.0)

مثبط (D) من (mA/ m2 20.00) الى (mA/ m2 280.9)

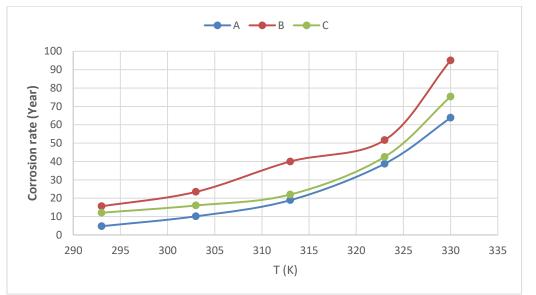
مثبط (E) من (28.90 mA/ m2) الى (mA/ m2) مثبط (E)

مثبط (F) من (mA/ m2 38.00) الى (mA/ m2 411.9)

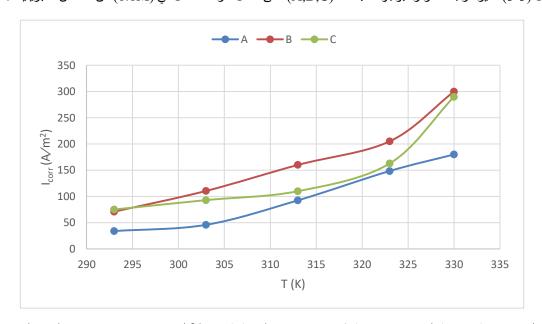
مثبط (G) من (MA/ m2 44.80) الى (G) مثبط (G)

تقل كثافة تيار التآكل بوجود النانو كاربون وكذلك بوجود ثنائي أوكسيد التيتانيوم كما في مثبط (A,D).

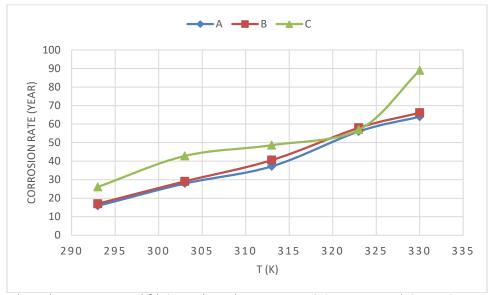
تزداد كثافة تيار التآكل بسبب ارتفاع درجات الحرارة وبالتالى تزيد من عشوائية النظام وحركية الجزيئات.



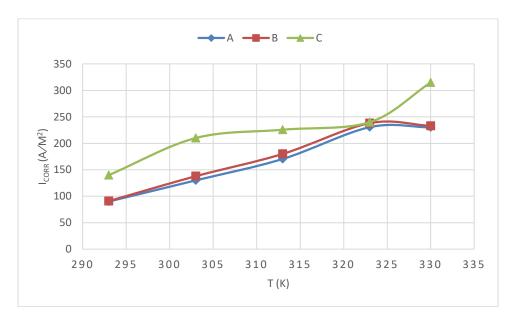
الشكل (3-3) تاثير درجة الحرارة بوجود مثبطات (A,B,C) على معدل سرعة التآكل في (0.1M) من حامض الكبريتيك.



الشكل (3-4) تاثير درجة الحرارة بوجود مثبطات (A,B,C) على كثافة تيار التأكل في (01M) من حامض الكبريتيك.



الشكل (5-5) تاثير درجة الحرارة بوجود مثبطات (A,B,C) على معدل سرعة التآكل في (01M) من كلوريد البوتاسيوم.



الشكل (3-6) تأثير درجة الحرارة بوجود مثبطات (A,B,C) على كثافة تيار التآكل في (0.1M) من كلوريد البوتاسيوم .

جدول (1-3) قيم معدل التآكل وكثافة التيار وكفاءة التثبيط بغياب و وجود المثبطات بنسب ودرجات حرارية مختلفة في (0.1M) من حامض الكبريتيك

EX	T(K)	T(K)	Corrosion rate (mm/ Day)	$I_{corr}(mA/m^2)$	IE%
1		293	23.05	143.4	0
2	0	303	26.77	156.5	0
3		313	33.71	167.0	0
4		323	56.54	.0223	0
5		333	87.11	330.0	0
6		293	4.754	33.99	80
7		303	10.14	45.91	62
8	A	313	18.92	92.55	44
9		323	38.74	148.5	32
10		333	63.78	180.0	30
11		293	6.953	45.04	69
12		303	14.07	78.00	47
13	В	313	21.11	103.0	37
14		323	38.00	150.8	32
15		333	66.44	250.4	23
16		293	12.10	75.11	47
17		303	16.04	93.00	40
18	C	313	22.00	110.0	34
19		323	42.50	162.9	25
20		333	75.34	290.0	13
21		293	10.85	69.00	53
22	G	303	15.00	88.00	44
23	U	313	23.94	113.0	31
24		323	44.00	170.9	22

#### 2-3- حساب الدوال الثرموديناميكية function function

ويمكن استخدام المعادلات التالية لحساب التغير بالأنتروبي التنشيط  $\Delta S_{act}$  والتغير بانثالبي التنشيط  $\Delta S_{act}$  .  $\ln \left( \frac{CR}{T} \right) = \ln \left[ \frac{R}{Nh} \right] + \left[ \frac{\Delta S}{R} \right] - \left[ \frac{\Delta H}{RT} \right]$  .  $\ln \left( \frac{CR}{T} \right) = \ln \left[ \frac{R}{Nh} \right] + \left[ \frac{\Delta S}{R} \right] - \left[ \frac{\Delta H}{RT} \right]$  من المعادلة (3-1) يمكن رسم (  $\frac{CR}{T}$  ) ما خلال الانتروبي والانثى البي وكذلك يمكن حساب قيمة المطاقة الحرة (  $\Delta S_{color}$  ) من خلال المعادلة التالية :

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \dots (2-3)$$

حيث أظهرت النتائج ان الإشارات الموجبة ل ( $\Delta H^*$ ) للمثبطات تدل على ان التفاعل ماص للحرارة, كما ان القيم السالبة ل ( $\Delta S^*$ ) في حالة وجود المثبطات تدل على الزيادة في عشوائية النظام (11).

جدول (2-2) قيم الدوال الثر موديناميكية في (0.1M) من حامض الكبريتيك في حالة وجود و عدم وجود المثبطات.

Inhibitors	T	$\Delta \mathbf{S^*}$	∆ <b>H</b> *	∆G*
	<b>(K</b> )	<b>J.mol</b> <sup>-1</sup> <b>K</b> <sup>-1</sup>	KJ.mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	(KJ.mol <sup>-1</sup> )
	293		25.773	64.419
	303			65.738
بغياب المثبطات	313	-131.90		67.057
المثبطات	323			68.376
	333			69.695
	293		50.715	75.355
	303	-84.096		76.196
A	313			77.037
	323			77.878
	333			78.718
	293		39.075	71.015
	303			72.306
В	313	-107.042		73.598
	323			74.889
	333			76.181
	293			71.015
	303			72.306
С	313	-129.157	33.172	73.598
	323			74.889
	333			76.181
	293	-104.049 35		66.236
	303		35.750	67.277
G	313			68.317
	323			69.358

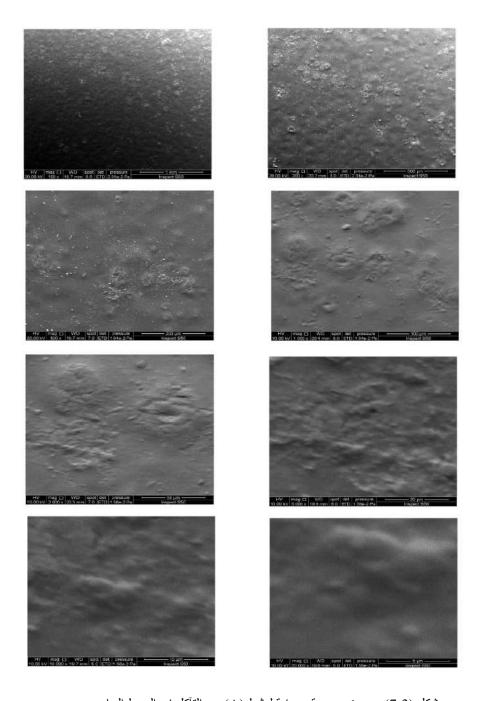
## 3-3 حساب طاقة التنشيط (Ea) من معادلة ار هينوس لتآكل الفو لاذ في الوسط الحامضي بغياب و وجود مثبطات (G,C,B,A) على التوالى .

جدول (3-3) قيم طاقة التنشيط في الوسط الحامضي

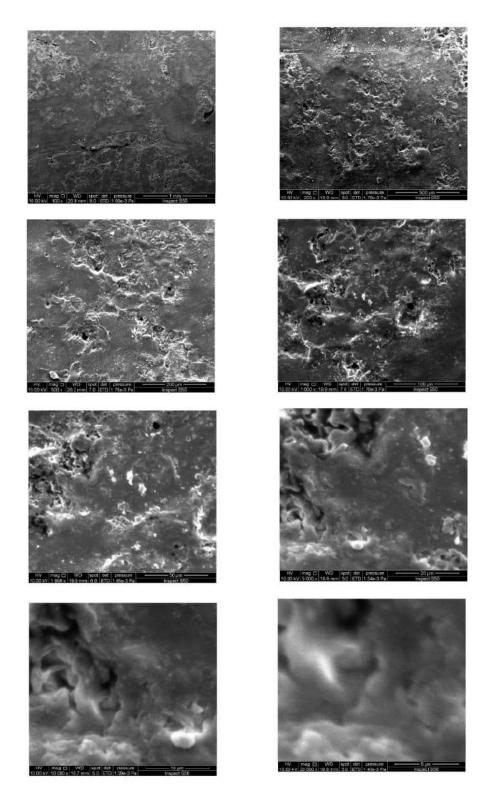
Inhibitor	Ea ( )
	KJ.mol <sup>-1</sup>
غياب المثبط	28.766
A	54.041
В	44.895
C	38.244
G	41.570

4-3 نتائج المجهر الالكتروني الضوئي Results scanning electron microscope

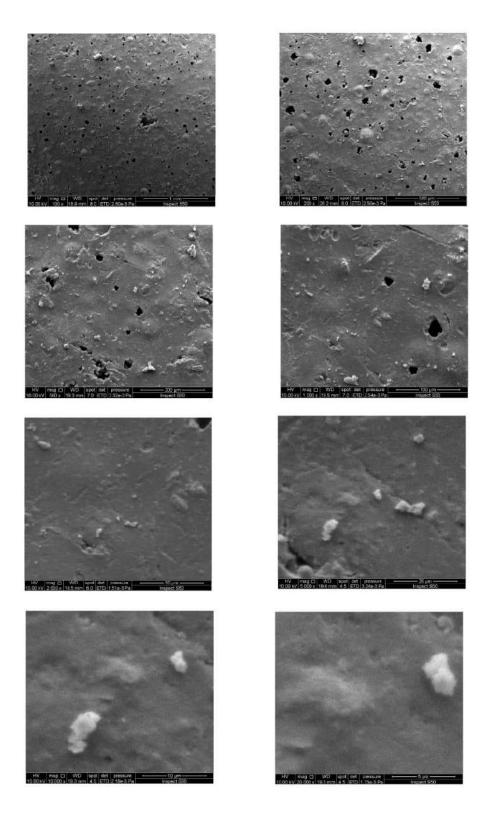
تم النقاط الصور في المجهر الالكتروني الموجود في جامعة النهرين/قسم علوم الفيزياء وبدرجات مختلفة (, X , 200 X , 500 X , 1000 X , 200 X في جامعة النهرين/قسم علوم الفيزياء وبدرجات مختلفة (, X , 200 X , 5000 X , 10000 X , 10000 X , 20000 X عيث يوضح التآكل الحاصل بعد إضافة (0.1M)من حامض الكبريتيك .



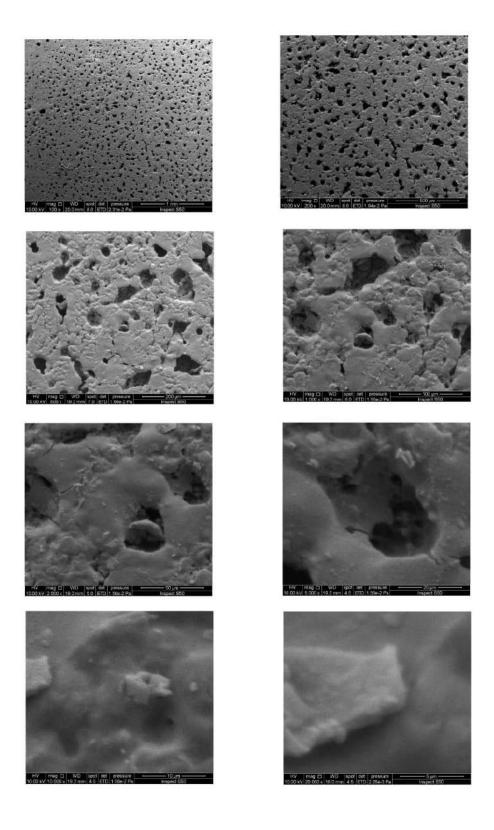
شكل (3-7) صورة مجهرية ضوئية لمثبط (A) بعد التآكل في الوسط الحامضي



شكل (8-3) صورة مجهرية ضوئية لمثبط (G) بعد التآكل في الوسط الحامضي



شكل (3-9) صورة مجهرية ضوئية لمثبط (B) بعد التآكل في الوسط الحامضي



شكل (3-10) صورة مجهرية ضوئية لمثبط (C) بعد التآكل في الوسط

References

[1]. Ahmed , A.B,(2014),. "Corrosion inhibition Of low carbon steel in sulfuric acid by PVA and Piper Longum extracts". University Of Baghdad, Chemical Engineering Department (PhD. (

- [2]. Abeer Muhammad Al-Amir Muhammad. (2014) "Protection of reinforcing steel submerged in electrolytic solution from corrosion by using inhibitors", Journal of the University of Babylon. 625-617, (3) 22.
- [3]. L., Matèjovský, J., Macák, O, Pleyer & M. staś, (2018). "Metal Corrosion and the Efficiency of Corrosion Inhibitors in less conductive media", Journal of visualized experiments, (141) e57757.
- [4]. Sathishkumar ,P., Kumaravelan, V. and Priya, D.D. (2015), "Comparative Study Of mild Steel Corrosion using hydrochloric acid and Phosphoric acid medium with ocimum tenuiflorum (1) plant extract". International Journal Of Advanced Research. 3(4): 643-651.
- [5]. Khadom , A.A. (2015)." Kinetics and synergistic effect of iodide ion and naphthylamine for the inhibition of corrosion reaction of mild steel in hydrochloric acid ",Reaction Kinetics , Mechanisms and Catalysis , 115:463-481.
- [6]. GABE, D.R., (2005). "The centenary of Tafels equation "Transactions of the institute of metal finishing, 83(3), pp. 121-124.
- [7]. B. M. Praveen. (2019). "Metol as corrosion inhibitor for steel", International Journal of Applied Engineering and Management, Letters (IJAEML), ISSN: 2581-7000, Vol. 3, No. 1.
- [8]. Vennila P., Kavitha S., Venkatesh, G. and Medhu P. (2015) "Experimental and theoretical investigation of Rosmarinus officinalis leaves extracts as the Corrosion Inhibitor for mild steel in H3PO4 Solution Synergistic effect", Der Pharma Chemical, 7(5):275-283.
- [9]. Leelavathi, S. and Rajalakshmi, R. Dodonaea Viscosa (L). (2013) "Leaves extract as acid Corrosion Inhibitor for mild Steel-A green approach", J. mater, environ. SCi, 4(5):625-638.
- [10]. T. Peme, L. Olasunkanmi, I. Bahadur, A. Adekunle, M. Kabanda & E. Ebenso. (2015). "Adsorption and corrosion inhibition studies of some selected dyes as corrosion inhibitiors for mild steel in acidic medium: gravimetric, electro chemical, quantum chemical studies and synergistic effect with iodide ions", Molecules, 20(9), 16004-16029.
- [11]. Yaro. A. S. and Khadom, A. A. (2008). "Evaluation of the performance of some chemical Inhibitors on corrosion Inhibition of copper in acid media", journal of Engineering, 14(2):2350-2362.