

جناب آقای میلادپیری، رضاعارفی نیا

با سلام و احترام،

به استحضار می رساند که مقاله جنابعالی تحت عنوان:

اثر بازدارنده های استات روی و سدیم هگزا متا فسفات در کاهش

رسوب-گذاری کربنات - کلسیم بر سطح فلز کربن - استیل

در همین گزیده ملی خوردگی با نظر داوران، بصورت رایه پوستر پذیرفته شد. بدین وسیله مراتب پاس و تشکر خود را

از جنابعالی از طرف انجمن خوردگی ایران اعلام داشته و از خداوند متعال برای جنابعالی آرزوی موفقیت در

عرصه های علمی و پژوهشی می نمایم.

شاهرخ آهنگرانی



دیرجهمین گزیده ملی خوردگی



بررسی اثر بازدارنده های استات روی و سدیم هگزامتافسفات در کاهش رسوب گذاری کربنات کلسیم بر سطح فلز کربن استیل

میلاذ پیری^۱، رضا عارفی نیا^{۲*}

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

^۲ استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه فردوسی مشهد، دانشکده مهندسی

*E-mail: arefinia@um.ac.ir

چکیده

تشکیل رسوب کربنات کلسیم در حین فرآیند حفاظت کاتدی فلزاتی که در آب دریا غوطه ور هستند، تجهیزات فلزی موجود در واحدهای تولید آب شیرین^۱ و سیستم های خنک کننده با جریان آب^۲ باعث ایجاد مشکلات فنی و اقتصادی می شود. یکی از روش های مقابله با این پدیده استفاده از ماده بازدارنده ضد رسوب است. در این تحقیق با استفاده از روش الکتروشیمیایی کروئوآمپرومتری به بررسی نقش بازدارنده های استات روی و سدیم هگزامتافسفات^۳ (SHMP) در کاهش ایجاد رسوب کربنات کلسیم پرداخته شده است. همه آزمایش ها روی سطح فلز کربن استیل غوطه ور در آب تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 انجام گرفته است. با افزودن ۳ ppm بازدارنده Zn^{2+} (استات روی) و ۲ ppm سدیم هگزامتافسفات به آب تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 در پتانسیل کاتدی $V_{SCE} - 1/0$ و دمای $25^{\circ}C$ ، تشکیل رسوب کربنات کلسیم کاهش یافت و پارامترهای رسوب گذاری (زمان رسوب گذاری t_s) و جریان باقیمانده (i_F) افزایش یافت. افزایش غلظت هر دو بازدارنده به مقادیر بیشتر از غلظت های مذکور باعث کاهش راندمان بازدارندگی رسوبی شد.

واژه های کلیدی: کربنات کلسیم، پتانسیل کاتدی، استات روی، سدیم هگزامتافسفات

^۱ Desalination unit

^۲ Cooling water system

^۳ Sodium hexametaphosphate

۱- مقدمه

معمولاً برای جلوگیری از خوردگی فلزاتی که در آب دریا قرار می‌گیرند، روش حفاظت کاتدی استفاده می‌شود. با اعمال پتانسیل کاتدی، رسوباتی از نمک‌های محلول در آب دریا روی سطح فلز تشکیل می‌گردد و این پدیده یکی از مهم‌ترین تأثیرات جانبی فرآیند حفاظت کاتدی در آب دریا است. این رسوبات نارسانا بوده و با اشغال سطوح فعال فلزی باعث ایجاد یک سد در برابر نفوذ اکسیژن و رسیدن آن به سطح فلز می‌شوند؛ بنابراین دانسیته جریان موردنیاز برای حفاظت کاتدی کاهش می‌یابد [۱]. لایه‌های رسوبی عموماً متخلخل هستند و با عبور یون‌های مهاجم از این لایه‌ها و رسیدن به سطح فلز، در زیر این رسوبات شاهد ایجاد خوردگی موضعی خواهیم بود [۲]. در تأسیسات نفت و گاز، سیستم‌های خنک‌کننده با جریان آب و واحدهای تولید آب شیرین وقوع پدیده رسوب‌گذاری و به دنبال آن خوردگی موضعی بسیار محتمل است. این رسوبات موجب انسداد لوله‌ها، دریچه‌ها و مخازن شده و با کاهش میزان انتقال حرارت و ایجاد افت فشار سیال درون لوله بازده عملیاتی واحد را کاهش می‌دهند [۳].

تشکیل رسوب شامل سه مرحله است: هسته‌زایی^۱، رشد هسته^۲ و پوشش‌دهی سطح^۳. به دلیل طولانی بودن فرآیند تشکیل رسوب در شرایط واقعی، برای ایجاد شتاب و کاهش مدت‌زمان این فرآیند می‌توان از روش الکتروشیمیایی کروئوآمپرومتری استفاده کرد [۴].

حین فرآیند حفاظت کاتدی و یا استفاده از روش کروئوآمپرومتری، پس از اعمال پتانسیل کاتدی واکنش احیای اکسیژن به‌صورت زیر انجام می‌شود [۲]:



در پتانسیل‌های منفی‌تر ($E \leq -1.1 \text{ V}_{\text{SCE}}$) واکنش احیای آب نیز انجام شده و حباب‌های گاز هیدروژن در سطح فلز آزاد می‌شوند [۵]:



تولید OH^- طی واکنش‌های احیا باعث افزایش مقدار pH سطح مشترک فلز و محلول (pH_s) و تشکیل رسوبات کربنات کلسیم و هیدروکسید منیزیم مطابق واکنش‌های زیر می‌شود [۶]:



^۱ Nucleation

^۲ Growing

^۳ Coverage

ممانعت از تشکیل رسوب با روش‌های فیزیکی و مکانیکی و یا روش‌های شیمیایی قابل دستیابی است. ارسال توپک^۱ در خطوط لوله برای از بین بردن رسوب‌های درون آن‌ها از جمله روش‌های مکانیکی حذف رسوب است. استفاده از بازدارنده‌های رسوبی یک نمونه از روش‌های شیمیایی مقابله با تشکیل رسوب به شمار می‌رود.

بن سلیمان و همکاران [۶] به بررسی خاصیت بازدارندگی Zn^{2+} در جلوگیری از تشکیل رسوب کربنات کلسیم در آب حاوی کربنات کلسیم (CCP water)^۲ پرداختند. قیزلویی و همکاران [۷] در تحقیقات خود مشاهده کردند که در حضور کاتیون‌های Zn^{2+} کریستال‌های کربنات کلسیم دچار تغییرات مورفولوژیکی شده و اندازه آن‌ها به مراتب کوچک‌تر می‌شود. لین و همکاران [۸] در تحقیقات خود از سه پلی فسفات (تری پلی فسفات، هگزامتافسفات و پیروفسفات) به عنوان بازدارنده ضد رسوب استفاده کرده و یافته‌های آن‌ها کاهش سرعت رشد کریستال‌ها با افزایش غلظت بازدارنده را تأیید نمود. عبدالخالک و همکاران [۴] از سدیم هگزامتافسفات جهت بازدارندگی از تشکیل رسوب و خوردگی فلز استیل در محلول نمکی^۳ کلسیم کلراید استفاده کردند و کاهش هر دو پدیده را در حضور این بازدارنده مشاهده کردند. الیوت [۹] در شرایط تحقیقاتی خود دریافت که سدیم هگزامتافسفات از تشکیل رسوب کربنات کلسیم جلوگیری کرده و باید در دماهای پایین‌تر از $90^{\circ}C$ استفاده شود؛ چون در بالاتر از این دما پلی فسفات به اورتوفسفات تجزیه می‌شود. در اکثر تحقیقاتی که بیان شد، محلول مورد آزمایش در حال همزدگی (شرایط غیر ساکن) است. همچنین در ترکیب شیمیایی محلول علاوه بر یون‌های کلسیم و بی کربنات که از عوامل اصلی تشکیل رسوب کربنات کلسیم هستند، یون‌های مختلفی نظیر منیزیم، سولفات و سایر مواد تأثیرگذار بر ویژگی‌های فیلم رسوبی تشکیل شده، وجود داشت. هدف اصلی این تحقیق ارزیابی تأثیر مواد سدیم-هگزامتافسفات و استات روی در جلوگیری از تشکیل رسوب کربنات کلسیم بر سطح فلز کربن استیل است. به منظور ارزیابی رسوب کربنات کلسیم، فقط از مواد کلسیم کلراید و سدیم هیدروژن بی کربنات جهت تأمین یون‌های کلسیم و بی کربنات استفاده شده است و محلول در شرایط ساکن قرار دارد.

۲- مواد و روش تحقیق

محلول مورد استفاده در آزمایش‌ها (محلول آزمون) بر اساس استاندارد ASTM D1141 و تنها با افزودن 0.2 gr/L سدیم هیدروژن کربنات ($NaHCO_3$) و 1.16 gr/L کلسیم کلراید ($CaCl_2$) به آب مقطر تهیه شد. برای بررسی اثر بازدارندگی از تشکیل رسوب، مواد استات روی و سدیم هگزامتافسفات (SHMP) در غلظت‌های مختلف به محلول آزمون اضافه گردیدند. همه مواد استفاده شده از شرکت مرک (آلمان) تهیه شدند و pH اولیه محلول با استفاده از محلول 0.1 نرمال هیدروکسید سدیم (NaOH) در مقدار $8/2$ تنظیم شد. فلز کربن استیل با سطح مقطع 1 cm^2 به عنوان الکترود کار (WE) مورد استفاده قرار گرفت. ترکیب درصد اجزای این فلز در جدول (۱) آورده شده است. سطح نمونه‌ها با استفاده از سمباده‌های کلاس ۸۰۰، ۱۲۰۰ و ۲۰۰۰ صیقل داده شد و برای شستشوی آن‌ها از آب مقطر و استون استفاده گردید. در پایان نیز نمونه‌ها با استفاده از جریان هوای داغ به طور کامل خشک گردیدند.

جدول ۱. ترکیب درصد اجزای تشکیل دهنده کربن استیل

^۱ Pig

^۲ CalcoCarbonically pure water

^۳ Brine solution

Element	C	Mn	P	S	Si	Cr	Cu	Mo	Ni	V
Composition (wt. %)	۰/۳۵	۱/۰۶	۰/۰۴	۰/۰۴	۰/۱۰	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۱۵	۰/۴۰	۰/۰۸

همه آزمایش‌ها با استفاده از دستگاه پتانسیو/گالوانو استات مدل (Autolab 302N ساخت کشور هلند) و سل الکتروشیمیایی متشکل از سه الکتروود انجام شد. الکتروود گرافیت با سطح زیاد به عنوان الکتروود کمکی (AE)، فلز کربن استیل به عنوان الکتروود کاری (WE) و الکتروود اشباع کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع (RE) استفاده شدند. محلول آزمون، در تماس با هوای محیط و بدون حرکت^۱ بود. سینتیک رسوب گذاری کربنات کلسیم از طریق تکنیک کروئوآمپرومتری با اعمال پتانسیل کاتدی ثابت و ثبت داده‌های جریان احیا در فاصله‌های زمانی^۲ برابر با ۲ ثانیه مورد ارزیابی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تأثیر غلظت بازدارنده استات روی در جلوگیری از تشکیل رسوب در پتانسیل کاتدی $V_{SCE} - 1/0$

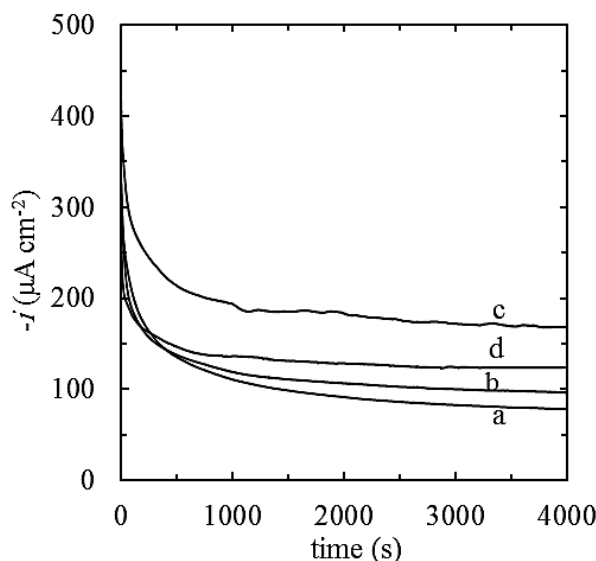
منحنی‌های کروئوآمپرومتری مربوط به کربن استیل در آب تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 و با غلظت‌های مختلف Zn^{2+} در پتانسیل کاتدی $V_{SCE} - 1/0$ و دمای $25^{\circ}C$ در شکل (۱) نشان داده شده است. باتوجه به شکل، با افزایش غلظت بازدارنده تا ۳ ppm پارامترهای رسوب گذاری افزایش یافته‌اند اما در غلظت ۵ ppm این پارامترها دچار کاهش می‌شوند. در توضیح این مشاهده باید گفت کاتیون‌های Zn^{2+} از طریق انجام واکنش خودبه‌خودی با OH^{-} طبق واکنش زیر باعث مصرف یون‌های OH^{-} سطح مشترک فلز و محلول (ناشی از احیای اکسیژن و آب) می‌شوند [۶].



کمبود OH^{-} موجب کاهش سرعت واکنش موجود در رابطه (۳) و در نتیجه کاهش مقدار یون کربنات (CO_3^{2-}) شده و طبق واکنش موجود در رابطه (۵) تولید رسوب $CaCO_3$ با سرعت کمتری انجام می‌شود؛ بنابراین افزودن Zn^{2+} باعث کاهش مقدار رسوب $CaCO_3$ روی سطح فلز می‌شود. از طرف دیگر، در حضور کاتیون‌های Zn^{2+} احتمالاً کمپلکسی شامل یون روی و کربنات $[Zn(CO_3)_2]^{2-}$ و همچنین اسمیت زونیت ($ZnCO_3$) می‌تواند تشکیل شود که این دو ماده به عنوان یک عامل شتاب‌دهنده برای هسته‌زایی و رشد کریستال‌های کلسیت محتمل محسوب شده و راندمان بازدارندگی را به شدت کاهش می‌دهند و عدد راندمان گاهاً منفی می‌شود [۱۰، ۱۱].

^۱ Unstirred condition

^۲ Interval time



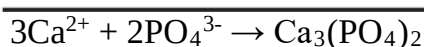
شکل ۱. منحنی‌های کروئوآمپرومتری کربن‌استیل در آب تهیه‌شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 در غلظت‌های مختلف Zn^{2+}
(a) ۱ ppm (b) ۱ ppm (c) ۳ ppm (d) ۵ ppm

۲-۳- تأثیر غلظت بازدارنده استات روی در جلوگیری از تشکیل رسوب در پتانسیل کاتدی $V_{SCE} - 1/0$

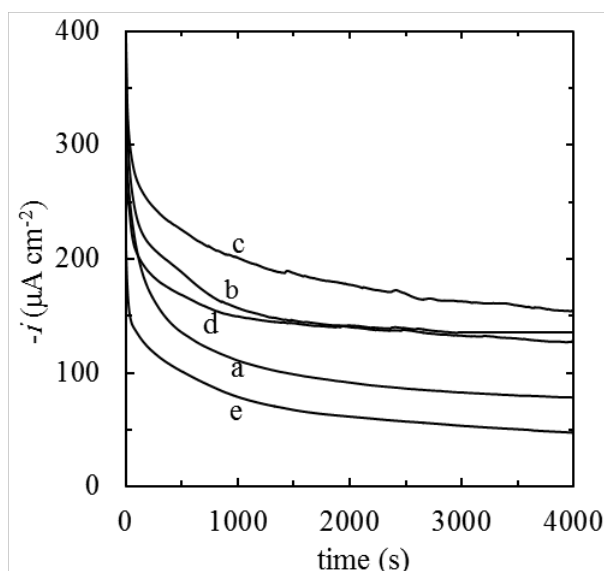
منحنی‌های کروئوآمپرومتری مربوط به کربن‌استیل در آب تهیه‌شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 با غلظت‌های مختلف سدیم‌هگزمتافسفات در پتانسیل کاتدی $V_{SCE} - 1/0$ و دمای $25^\circ C$ در شکل (۲) نشان داده شده است. همانطور که دیده می‌شود، با افزودن ۱ و ۲ ppm از سدیم‌هگزمتافسفات هر دو پارامتر رسوب‌گذاری افزایش می‌یابند و این نشان‌دهنده کاهش پوشش‌دهی سطح توسط رسوبات، نسبت به محلول بدون بازدارنده می‌باشد. چنین رفتاری در تحقیقات دیگران نیز مشاهده شده است [۴، ۱۲] و علت آن احتمالاً جذب بازدارنده روی مکان‌های فعال رشد کریستال و ممانعت از ایجاد رسوبات حجیم و متراکم است. با افزایش غلظت بازدارنده، سطح به‌طور کامل توسط رسوبات پوشیده نمی‌شود و مقدار دانسیته جریان نهایی احیا بیشتر خواهد بود. برای محلول‌های حاوی غلظت‌های ۴ و ۶ ppm از SHMP روند بازدارندگی دچار تغییر می‌شود. مقادیر t_s و i_r در محلول شامل غلظت ۴ ppm از بازدارنده نسبت به محلول بدون بازدارنده افزایش یافته ولی نسبت به محلول با غلظت‌های کمتر (۱ و ۲ ppm) کاهش می‌یابد. این روند توسط کتران و همکاران [۱۲] نیز مشاهده شده است. در محلول حاوی غلظت ۶ ppm از SHMP همین روند برای t_s مشاهده گردید، اما مقدار i_r نسبت به محلول بدون بازدارنده نیز کاهش یافته است. این کاهش در راندمان بازدارندگی احتمالاً به‌دلیل هیدرولیز SHMP (رابطه (۷)) و در پی آن تشکیل رسوب فسفات کلسیم (رابطه (۸)) است. [۱۳]



رابطه (۷)



رابطه (۸)



شکل ۲. منحنی‌های کرومواترومتری کربن استیل در آب تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 در غلظت‌های مختلف SHMP : (a) ۰ ppm (b) ۱ ppm (c) ۲ ppm (d) ۴ ppm (e) و ۶ ppm

نتیجه‌گیری

در این تحقیق نقش بازدارنده استات روی در کاهش ایجاد رسوب بر سطح فلز کربن استیل در آب تهیه شده بر اساس استاندارد ASTM D1141 مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به فعالیت‌های صورت گرفته در این پژوهش نتایج زیر حاصل شده است:

۱. کاتیون‌های Zn^{2+} نیز در این سیستم آزمایشگاهی خواص بازدارندگی از خود نشان دادند و غلظت بهینه این کاتیون جهت بازدارندگی از تشکیل رسوب ۳ ppm تعیین گردید. در مقادیر بیشتر از غلظت مذکور، با تشکیل کمپلکس‌هایی نظیر $[\text{Zn}(\text{CO}_3)_2]^{2-}$ و اسمیت‌زونیت (ZnCO_3) راندمان بازدارندگی رسوبی کاهش یافت.
۲. با افزودن سدیم‌هگزامتافسفات، خاصیت ممانعت از تشکیل رسوب مشاهده گردید؛ اما افزایش غلظت به مقادیر بیشتر از ۲ ppm از این ماده به دلیل تشکیل رسوب فسفات کلسیم موجب کاهش راندمان بازدارندگی شد. بهترین غلظت SHMP جهت بازدارندگی از تشکیل رسوب در این سیستم آزمایشگاهی، ۲ ppm تعیین گردید.

تشکر و قدردانی

از شرکت گاز استان خراسان رضوی که با ارائه امکانات آزمایشگاهی جهت انجام آزمون‌های الکتروشیمیایی در محل آزمایشگاه حفاظت صنعتی پژوهشکده نفت و گاز ما را یاری نمودند، تشکر می‌شود.

مراجع

- [1] Okstad, T., et al., Significance of hydrogen evolution during cathodic protection of carbon steel in seawater, *Corrosion Journal*, Vol. 63, No. 9, 2007, Pp. 857-865.
- [2] Xin, S. and M. Li, Electrochemical corrosion characteristics of type 316L stainless steel in hot concentrated seawater, *Corrosion Science Journal*, Vol. 81, 2014, Pp. 96-101.
- [3] Kavitha, A., T. Vasudevan, and H.G. Prabu, Evaluation of synthesized antiscalants for cooling water system application, *Desalination Journal*, Vol. 268, No. 1, 2011, Pp. 38-45.
- [4] Abd-El-Khalek, D. and B. Abd-El-Nabey, Evaluation of sodium hexametaphosphate as scale and corrosion inhibitor in cooling water using electrochemical techniques, *Desalination Journal*, Vol. 311, 2013, Pp. 227-233.
- [5] Ketrane, R., et al., Characterization of natural scale deposits formed in southern Algeria groundwater. Effect of its major ions on calcium carbonate precipitation, *Desalination Journal*, Vol. 262, No. 1, 2010, Pp. 21-30.
- [6] Benslimane, S., et al., Thermodynamic study of Zn^{2+} inhibition properties and mechanism on calcium carbonate precipitation by chemical and electrochemical methods, *Desalination Journal*, Vol. 398, 2016, Pp. 114-120.
- [7] Ghizellaoui, S., et al., Inhibition of scaling in the presence of copper and zinc by various chemical processes, *Desalination Journal*, Vol. 206, 2007, Pp. 185-197.
- [8] Lin, Y.-P. and P.C. Singer, Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates, *Water Research Journal*, Vol. 39, No. 19, 2005, Pp. 4835-4843.
- [9] Elliot, M., Scale control by threshold treatment, *Desalination Journal*, Vol. 8, No. 2, 1970, Pp. 221-236.
- [10] Glasner, A. and D. Weiss, The crystallization of calcite from aqueous solutions and the role of zinc and magnesium ions—I. Precipitation of calcite in the presence of Zn^{2+} ions, *Inorganic and Nuclear Chemistry Journal*, Vol. 42, No. 5, 1980, Pp. 655-663.
- [11] El-Korashy, S., Studies on divalent ion uptake of transition metal cations by calcite through crystallization and cation exchange process, *Materials Science Journal*, Vol. 38, No. 8, 2003, Pp. 1709-1719.
- [12] Ketrane, R., et al., Efficiency of five scale inhibitors on calcium carbonate precipitation from hard water: effect of temperature and concentration, *Desalination Journal*, Vol. 249, No 3, 2009, Pp. 1397-1404.
- [13] Gryta, M., Polyphosphates used for membrane scaling inhibition during water desalination by membrane distillation, *Desalination Journal*, Vol. 285, 2012, Pp. 170-176.