

Review Article



DOI: 10.22034/ijche.2021.309739.1144



DOR: 20.1001.1.17355400.1401.21.124.1.9



This journal is an open access journal licensed under an Attribution-NonCommercial-NoDerivatives 4.0 International license (CC BY-NC-ND 4.0).

## Synthesis and Characterization of Corrosion Inhibitor Nanoparticles in Oil and Gas Industry

H. Talebi<sup>1</sup>, S. Maghsoudy<sup>2</sup>, S. Habibzadeh<sup>3\*</sup>

1- M. Sc. Student of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

2- Ph. D. Student of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

3- Assistant Professor of Chemical Engineering, Amirkabir University of Technology (Tehran Polytechnic)

Email: [sajjad.habibzadeh@aut.ac.ir](mailto:sajjad.habibzadeh@aut.ac.ir)

### Abstract

*Corrosion is one of the prevalent problems in industries such as oil and gas industry. This renders the corrosion prevention associated with the economic concerns. Due to the need for continuous operation of oil and gas industry processes and high maintenance costs, using corrosion inhibitors is one of the best approaches to deal with industrial corrosion. Nanoparticles with a higher specific surface area have a much higher adsorption coefficient than ordinary particles on the metal surface. For this reason, their use as an inhibitor has received much attention in recent years. Therefore, in this study, using different types of corrosion inhibitor nanoparticles has been reviewed. According to the aims of the present study on corrosions in the oil and gas industry, at first, different types of common corrosions in this industry have been introduced according to the metal or alloy used in each unit. Then, different nanoinhibitors and their applicability in different environments and operating conditions have been investigated. At the end of this study, various methods of synthesis and characterization of the performance of nanoinhibitors are discussed.*

Received: 9 October 2021

Accepted: 20 December 2021

Page Number: 7-29

### Keywords:

Corrosion Protection,  
Nanoparticle,  
Nanoinhibitor,  
Acidic Medium,  
Oil and Gas Industry

### Please Cite this Article Using:

Talebi, H., Maghsoudy, S., Habibzadeh, S., "Synthesis and Characterization of Corrosion Inhibitor Nanoparticles in Oil and Gas Industry", Iranian Chemical Engineering Journal, Vol. 21, No. 124, pp. 7-29, In Persian, (2023).



## سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات بازدارنده خوردگی در صنایع نفت و گاز

حسن طالبی<sup>۱</sup>، سینا مقصودی<sup>۲</sup>، سجاد حبیب‌زاده<sup>۳\*</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

۲- دانشجوی دکتری مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

۳- استادیار مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)

پیام نگار: [sajjad.habibzadeh@aut.ac.ir](mailto:sajjad.habibzadeh@aut.ac.ir)

### چکیده

خوردگی یکی از بزرگ‌ترین مشکلات صنایع از جمله صنعت نفت و گاز به شمار می‌آید؛ به طوری که مقابله با آن همواره یکی از دغدغه‌های مهم فرایندی و اقتصادی بوده است. با توجه به لزوم عملکرد بدون وقفه فرایندهای صنعت نفت و گاز و هزینه‌های بالای تعمیرات، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی از بهترین روش‌های مقابله با خوردگی‌های صنعتی است. نانوذرات با داشتن سطح ویژه بالاتر، ضریب جذب بسیار بالاتری نسبت به ذرات معمول بر روی سطح فلز دارند. به همین دلیل استفاده از آن‌ها به عنوان بازدارنده در سالیان اخیر توجه بسیاری یافته است. از این رو این پژوهش استفاده از انواع مختلف نانوذرات بازدارنده خوردگی را بررسی کرده است. با توجه به تمرکز پژوهش حاضر بر خوردگی‌های متداول در صنایع نفت و گاز، در ابتدا انواع خوردگی‌های رایج در این صنعت با توجه به جنس فلز یا آلیاژ مورد استفاده در هر واحد معرفی شده است. پس از آن، نانوبازدارنده‌های مختلف و قابلیت استفاده از آن‌ها در محیط‌ها و شرایط عملیاتی گوناگون بررسی شده است. در پایان نیز در خصوص روش‌های مختلف سنتز و مشخصه‌یابی عملکرد نانوبازدارنده‌ها، بحث و بررسی شده است.

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۱۷

تاریخ پذیرش: ۱۴۰۰/۰۹/۲۹

شماره صفحات: ۷ تا ۲۹

### کلیدواژه‌ها:

محافظت از خوردگی،

نانوذره،

نانوبازدارنده،

محیط اسیدی،

صنعت نفت و گاز

\* تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر (پلی تکنیک تهران)، دانشکده مهندسی شیمی

استناد به مقاله:

طالبی، ح.، مقصودی، س.، حبیب‌زاده، س.، "سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات بازدارنده خوردگی در صنایع نفت و گاز"، نشریه مهندسی شیمی ایران، سال بیست‌ویکم، شماره ۱۲۴، صص. ۷-۲۹، (۱۴۰۱).

خوردگی فرایندی خودبه‌خودی است که بر روی فلزها ایجاد می‌شود و اثرات مخربی بر ساختار و تجهیزات فرایند دارد. سالانه هزینه زیادی به‌صورت مستقیم (هزینه جایگزین کردن فلزها و تجهیزات) و غیر مستقیم (هزینه از دست رفتن محصول، راه‌اندازی مجدد، آلودگی محصول و مواد) صرف مقابله با خوردگی تجهیزات می‌شود [۱]. در یک مطالعه جامع در ایالات متحده، هزینه خوردگی ۲۷۶ میلیارد دلار در سال ۱۹۸۵ میلادی برآورد شد. هم‌چنین در یک مطالعه در ایالات متحده، هزینه خوردگی خطوط انتقال نفت در این کشور حدود ۷ میلیارد دلار از سال ۱۹۷۰ الی ۱۹۸۴ میلادی بوده است [۲]. صنعت نفت و گاز در ایران به‌عنوان اصلی‌ترین منبع درآمد و تأمین هزینه‌های کشور محسوب می‌شود. طبق آخرین آمار و داده‌ها از شرکت‌های بهره‌برداری نفت، حدود ۶۰٪ نفت برداشتی در ایران نیمه‌سنگین است. از سویی نفت بعضی از چاه‌های نفت مانند آزادگان، بی‌بی‌حکیمه و آب تیمور، ترش هستند و با توجه به تجهیزات فعلی میزان آب شور و مواد جامد پس از عملیات تعلیق‌شکنی در بهترین شرایط حدود ۰/۵٪ وزنی است. با توجه به نکات مذکور و هم‌چنین استفاده از انواع مختلفی از اسیدها با کاربردهای مختلف در صنعت نفت و گاز، خوردگی خطوط لوله و تجهیزات نفتی یکی از معضلات اصلی این صنعت به شمار می‌رود. با توجه به اولویت‌های اقتصادی، زیست‌محیطی، سیاسی و غیره، لزوم محافظت از خوردگی امری انکارناپذیر است؛ به همین دلیل برای جلوگیری یا کاهش خوردگی روش‌های مختلفی ارائه شده است. از جمله این روش‌ها می‌توان به روش پوشش‌دهی<sup>۱</sup>، روش حفاظت کاتدی<sup>۲</sup>، روش حفاظت آندی<sup>۳</sup> و استفاده از انواع بازدارنده‌های خوردگی<sup>۴</sup> اشاره کرد. هرکدام از روش‌های مذکور برتری‌ها و کاستی‌های خاص خود را دارند. حتی ممکن است برای حفاظت از خوردگی یک سیستم از ترکیب چندین روش حفاظتی استفاده شود. در سیستم‌هایی که لازم است تا به طور کاملاً پیوسته کار کنند و هزینه راه‌اندازی مجدد آن‌ها زیاد است، استفاده از بازدارنده‌ها نقش اساسی در کاهش شدت خوردگی دارد [۳].

جنس فلز و شرایط محیطی در خوردگی حائز اهمیت است؛

1. Coating
2. Cathodic Protection
3. Anodic Protection
4. Inhibitor

به‌طوری‌که می‌تواند منجر به بروز انواع مختلفی از خوردگی شود. خوردگی‌های متداول در صنعت نفت و گاز را می‌توان به انواع خوردگی کربنی<sup>۵</sup>، خوردگی تنشی<sup>۶</sup>، خوردگی شیاری<sup>۷</sup>، خوردگی حفره‌ای<sup>۸</sup>، خوردگی انتخابی<sup>۹</sup>، خوردگی فرسایشی<sup>۱۰</sup>، تاول هیدروژنی<sup>۱۱</sup>، ترک خوردگی هیدروژنی<sup>۱۲</sup>، ترک خوردگی تنشی سولفیدی<sup>۱۳</sup> و خوردگی میکروبی<sup>۱۴</sup> دسته‌بندی کرد [۴]. در خوردگی کربنی که بیشتر در دماهای بالاتر از ۵۰۰ °C رخ می‌دهد، کاربیدهای فلزی با واکنش بین فلز و کربن تشکیل می‌شوند. خوردگی تنشی، رشد ترک در یک محیط خورنده است که تحت تنش کششی اتفاق می‌افتد. خوردگی موضعی شیاری و نواحی مرده، خوردگی شیاری و خوردگی موضعی مناطق کوچک سطح فلز به‌صورت ترجیحی خوردگی حفره‌ای گفته می‌شود. آلومینیوم، فولاد و فلزهایی که فیلم‌های غیرفعال ایجاد می‌کنند، بیشتر در معرض خوردگی حفره‌ای هستند. در خوردگی انتخابی بخش خاصی از یک آلیاژ به‌طور انتخابی دچار خوردگی می‌شود و در خوردگی فرسایشی نیز که اغلب در جریان‌های حباب‌دار یا قطره‌ای و یا جریان‌های سریع مایعات حاوی ذرات معلق اتفاق می‌افتد، سطح فلز در اثر تنش‌های مکانیکی تخریب می‌شود. نوع دیگری از خوردگی که دلیلش به دام افتادن مولکول‌های هیدروژن نفوذ کرده به عمق فلز است، تاول هیدروژنی نامیده می‌شود. در صورت اتصال تاول‌های هیدروژنی به یکدیگر، ترک خوردگی هیدروژنی اتفاق می‌افتد. در محیط‌های حاوی سولفید هیدروژن که در آن‌ها فلز تحت تنش باشد نیز ترک خوردگی تنشی سولفیدی رخ می‌دهد. خوردگی که در حضور ریزاندام‌ها، قارچ‌ها، باکتری‌ها و یا ریزجلبک‌ها به وجود آمده باشد نیز خوردگی میکروبی نامیده می‌شود [۴].

با توجه به مطالب ذکر شده فوق و لزوم توجه به مقابله با خوردگی در صنایع مختلف از جمله صنعت نفت و گاز، در این پژوهش به استفاده از نانوذرات بازدارنده خوردگی توجه شده است. بدین منظور ابتدا انواع خوردگی‌های رایج در صنعت نفت و گاز - با توجه به فلز یا

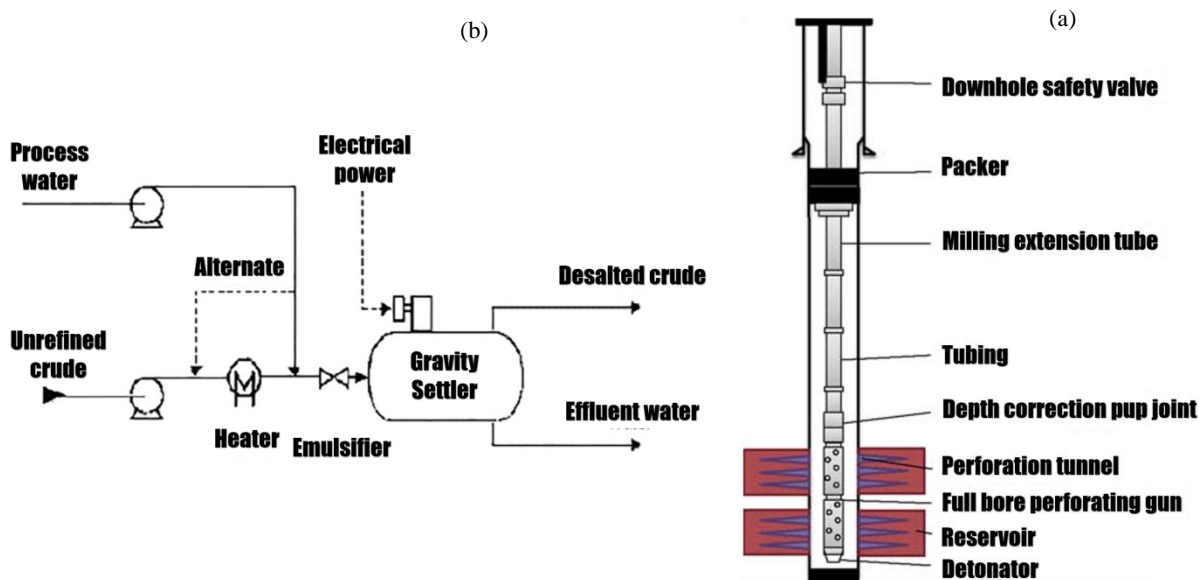
5. Carburization
6. Stress Corrosion Cracking (SCC)
7. Crevice Corrosion
8. Pitting Corrosion
9. Selective Leaching Corrosion (SLC)
10. Erosion Corrosion
11. Hydrogen Blistering (HB)
12. Hydrogen Induced Cracking (HIC)
13. Sulfide Stress Cracking (SSC)
14. Microbial Influenced Corrosion (MIC)

آلیاژ مورد استفاده در هر واحد- به‌طور اجمالی معرفی شده است. پس از آن با مرور مطالعات پیشین در زمینه نانو بازدارنده‌های خوردگی، قابلیت استفاده از آن‌ها در محیط‌های مختلف و برای فلزها گوناگون تحت شرایط عملیاتی گزارش شده، ارزیابی و میزان تأثیر آن‌ها در جلوگیری از خوردگی بررسی شده است. در پایان به سنتر و مشخصه‌یابی این نانوذررات بازدارنده پرداخته شده است. لازم به ذکر است که مطالبی که در آن محیط و جنس فلز مورد مطالعه مشابه با محیط و فلز واحدهای صنایع نفت و گاز باشد، به‌عنوان مرجع مطالعاتی در این پژوهش در نظر گرفته شده است.

## ۲. خوردگی در صنعت نفت و گاز

خوردگی در یک واحد صنعتی منحصر به یک سازوکار و شرایط خاص نیست؛ به‌عبارتی می‌توان گفت که در یک واحد صنعتی چندین نمونه گوناگون از خوردگی قابل مشاهده است. از سویی برای هر نوع خوردگی، شرایط محیطی و عملیاتی تأثیرهای متفاوتی دارد که به جنس فلز و محیط در تماس با آن وابسته است. چنان‌که بیان شد، در صنعت نفت و گاز به‌دلیل وجود محیط‌های اسیدی، اسیدهای نفتیک، ترکیبات سولفوری و آب شور، محیط‌های خورنده بسیاری وجود دارد که طیف گسترده‌ای از فرایندهای بالادستی و پایین‌دستی را شامل می‌شود. یکی از محیط‌های درگیر خوردگی در

صنعت نفت و گاز لوله‌های تزریق اسید هستند. در هنگام برداشت نفت، به‌دلایل مختلف ممکن است که تراوش‌پذیری نفت درون سنگ مخزن دچار مشکل شود. با هدف رفع این مشکل عملیات تزریق اسید از راه لوله‌های تزریق انجام می‌شود. عموماً از هیدروکلریک اسید برای سنگ مخزن آهکی و هیدروفلوریک اسید برای سنگ مخزن ماسه‌ای استفاده می‌شود [۵]. نفت برداشتی از چاه‌های نفت نیز حاوی آب شور و ذرات جامد است. آب شور به‌صورت قطره‌های پراکنده در فاز نفت یک امولسیون پایدار تشکیل می‌دهد که دلیل اصلی آن وجود مواد فعال سطحی آسفالتین و رزین است. واحد نمک‌زدایی و تعلیق‌شکنی که یکی دیگر از واحدهای مستعد خوردگی است وظیفه جداسازی آب شور را برعهده دارد [۶]. نفت و پساب نفتی این واحد به‌دلیل داشتن مقادیر بالای کلر یک محیط خورنده به شمار می‌رود. نیز اگر نفت ورودی به این واحد ترش باشد، لازم است تا برای افزایش تعلیق‌شکنی و نمک‌زدایی، pH سیال به ۹ الی ۱۱ برسد که این موضوع نیازمند استفاده از نمک‌های آمونیومی است. وجود این نمک‌ها در واحدهای تصفیه هیدروژن، از لحاظ خوردگی عملکرد منفی از خود نشان می‌دهند [۷]. طرحواره لوله تزریق اسید و واحد نمک‌زدایی و تعلیق‌شکنی در شکل (۱) نشان داده شده است.

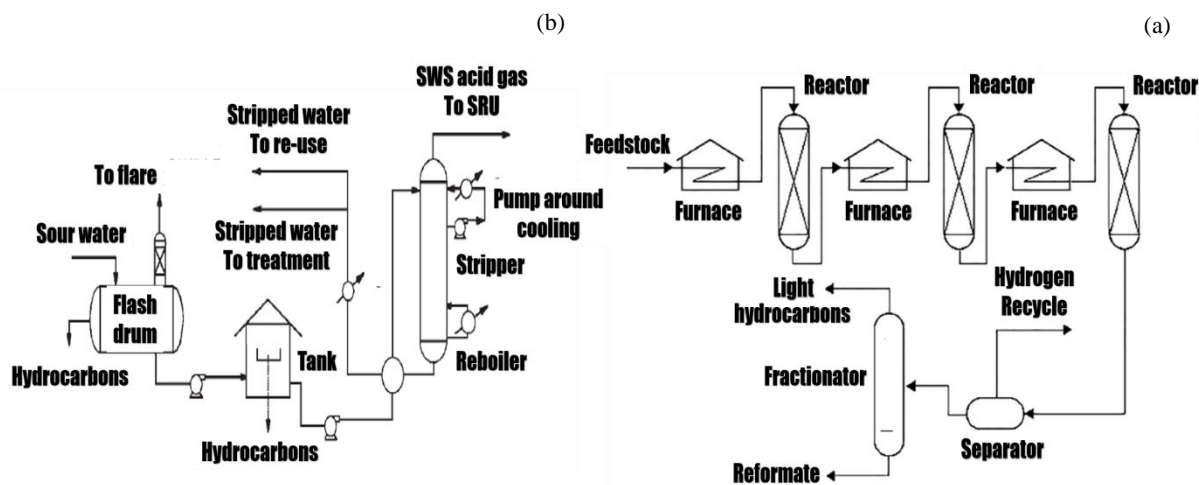


شکل ۱. (a) طرحواره لوله تزریق اسید و اجزای تشکیل‌دهنده آن [۸] و (b) طرحواره واحد نمک‌زدایی و تعلیق‌شکنی نفت [۹].

Figure 1. (a) Schematic of acidizing pipe and its components [8] and (b) Schematic of desalter and demulsification of crude oil unit [9].

طرحواره واحدهای اصلاح کاتالیستی و دفع آب ترش در شکل (۲) نشان داده شده است. واحد شکست کاتالیستی<sup>۷</sup> و واحد شکست با بخار<sup>۸</sup> دو واحد دیگر دارای اهمیت از نظر خوردگی هستند. در واحد شکست کاتالیستی برش‌هایی از نفت که معمولاً دارای دمای جوش و جرم مولکولی بالا هستند، با هدف تولید برش‌های سبک‌تر در تماس با کاتالیست قرار می‌گیرند. دمای این واحد در محدوده ۴۰۰-۷۶۰ °C است. حضور آمونیوم و کلر با شرایط دمایی بالا، یک محیط بسیار خورنده را در این واحد به وجود آورده است [۱۲-۱۴ و ۱۰]. در واحد شکست با بخار نیز هیدروکربن‌های اشباع به هیدروکربن‌های کوچک‌تر غیراشباع تبدیل می‌شوند. این فرایند از جمله روش‌های اصلی تولید آلکن‌های سبک مانند اتیلن و پروپیلن به شمار می‌آید. دمای این واحد در محدوده ۱۲۵۰-۱۵۰ °C است که این دمای بالا مهم‌ترین عامل خوردگی برای این واحد است [۱۵]. در شکل (۳) طرحواره این دو واحد نشان داده شده است.

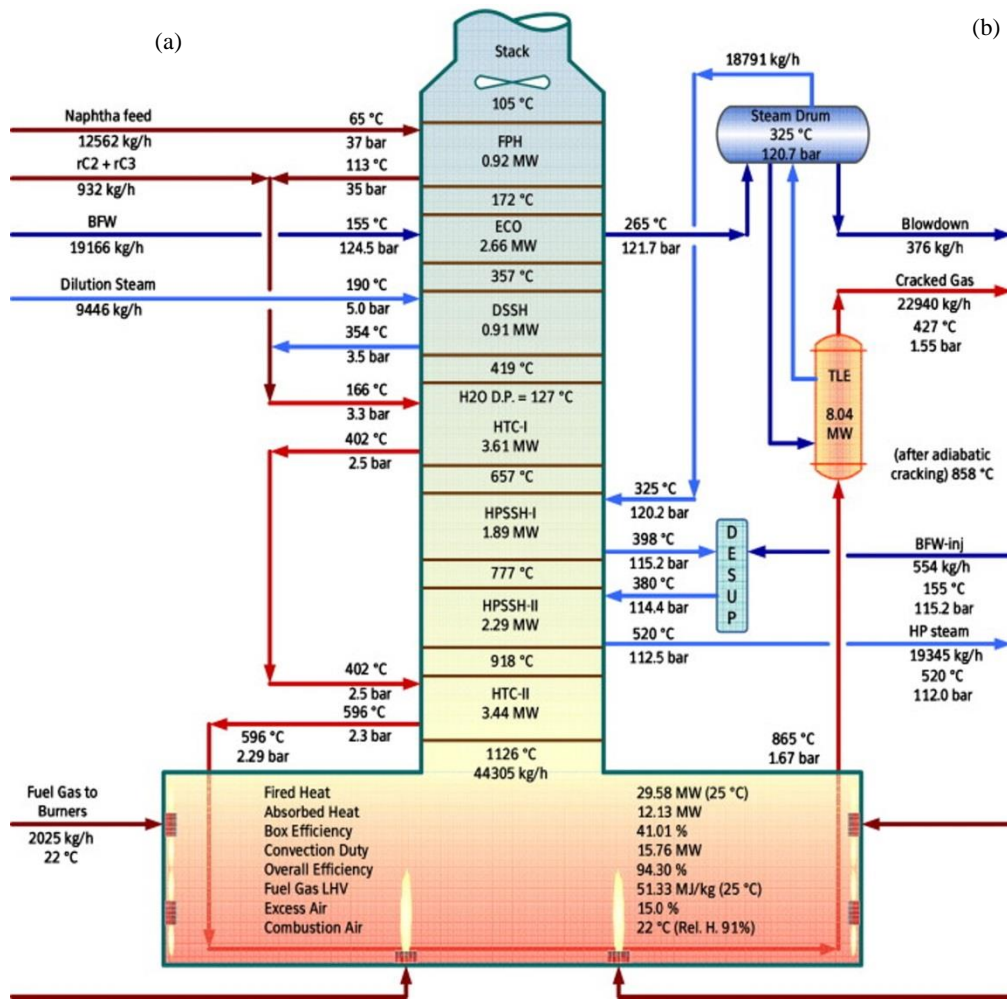
یکی از واحدهای درگیر خوردگی در صنعت نفت و گاز واحد اصلاح کاتالیستی<sup>۱</sup> است. در فرایند اصلاح کاتالیستی چهار نوع واکنش عمده انجام می‌شود: (۱) هیدروژن‌زدایی<sup>۲</sup> نفتا به مواد آروماتیکی. (۲) هیدروژن‌زدایی از سیکلو آلکان‌ها به مواد آروماتیکی. (۳) ایزومریزاسیون<sup>۳</sup> و (۴) هیدروکراکینگ<sup>۴</sup> [۹]. دما و فشار بالا در این واحد و همچنین وجود ترکیبات کلر، یک محیط بسیار خورنده را به وجود آورده است. واحد دفع آب ترش<sup>۵</sup> دیگر واحد دارای اهمیت از لحاظ خوردگی است. آب ترش خروجی از واحدهای تقطیر، تصفیه نفتا، تصفیه نفت سفید، تصفیه گازوئیل، بازیافت گوگرد و بازیافت آمین به واحد تصفیه آب ترش ارسال می‌شود. در برج دفع<sup>۶</sup>، گازهای هیدروژن سولفید و آمونیاک از آب ترش جدا می‌شود و آب تصفیه‌شده حاوی هیدروژن سولفید با غلظت کمتر از ۱۰ ppm و آمونیاک با غلظت کمتر از ۵۰ ppm به واحدهای فرایندی خود برای استفاده مجدد ارسال می‌شوند. وجود سولفور در این واحد یک محیط بسیار خورنده را ایجاد کرده است [۱۰].



شکل ۲. (a) طرحواره واحد اصلاح کاتالیستی [۹] و (b) طرحواره واحد دفع آب ترش [۱۱].

Figure 2. (a) Schematic of catalytic reforming unit [9] and (b) Schematic of sour water stripper (SWS) unit [11].

- |                              |                    |
|------------------------------|--------------------|
| 1. Catalytic Reforming       | 2. Dehydrogenation |
| 3. Isomerization             | 4. Hydrocracking   |
| 5. Sour Water Stripper (SWS) | 6. Stripper        |
| 7. Catalytic Cracking        | 8. Steam Cracking  |



شکل ۳. (a) طرحواره واحد شکست کاتالیستی [۹] و (b) طرحواره واحد شکست با بخار [۱۶].

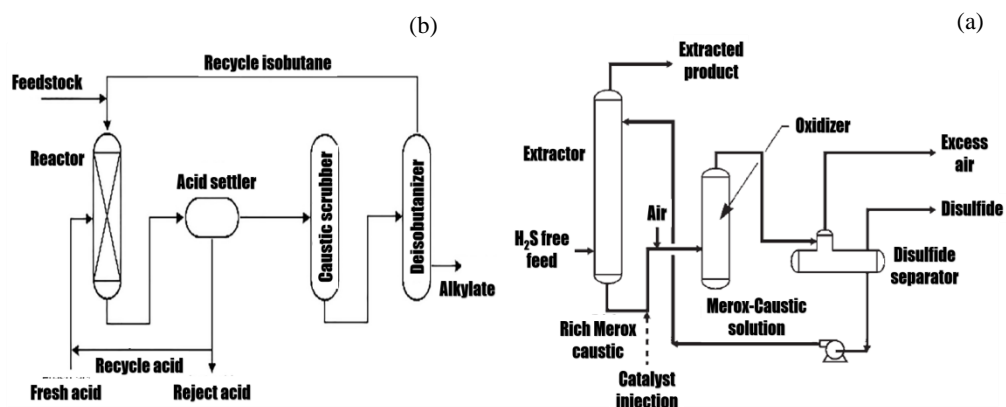
Figure 3. (a) Schematic of catalytic cracking unit [9] and (b) Schematic of steam cracking unit [16].

خوردگی محسوب می‌شود [۱۱]. در فرایند انجام شده در واحد آلکیل‌دار کردن با تصفیه هیدروکربن‌های سبک به وسیله سولفوریک اسید یا هیدروفلوریک اسید، اجزای مخلوط‌کننده بنزین تولید می‌شود. با ترکیب این اجزا با بنزین، عدد اکتان آن بالا می‌رود. دمای این واحد در حدود  $150-220^{\circ}\text{C}$  است. در حضور سولفوریک اسید و هیدروکلریک اسید، محیط این واحد به شدت خورنده خواهد بود [۱۲، ۱۷]. طرحواره این دو واحد نیز در شکل (۴) نشان داده شده است.

به عنوان جمع‌بندی مطالب بالا، در جدول (۱) دسته‌بندی جامعی از واحدهای درگیر خوردگی در صنعت نفت و گاز بر اساس نام واحد، بخش، جنس فلز به کار رفته، نوع خوردگی متداول و مشخصه‌های عملیاتی تأثیرگذار ارائه شده است.

در انتهای این بخش دو واحد مراکس<sup>۱</sup> و واحد آلکیل‌دار کردن<sup>۲</sup> نیز از لحاظ اهمیت محافظت از خوردگی معرفی می‌شود. فرایند انجام شده در واحد مراکس یک فرایند کاتالیستی اقتصادی و مؤثر برای شیرین‌سازی فرآورده‌های نفتی است. هدف این فرایند حذف سولفورهای موجود مانند مرکاپتان‌ها (Mercox Extraction) یا تبدیل سولفور مرکاپتان‌ها به شکل کم‌ضررتر آن‌ها (Mercox Sweetening) است. این فرایند بر روی یک کاتالیست ویژه برای سرعت‌بخشیدن به اکسیدشدن مرکاپتان‌ها انجام می‌شود. بنابراین بر اکسیدشدن مرکاپتان‌ها و تولید دی‌سولفیدها<sup>۳</sup> در یک دمای تولیدی اقتصادی استوار است. در این واحد میزان سولفور بالا است و عامل اصلی

1. Mercox Unit
2. Alkylation Unit
3. Disulfides



شکل ۴. (a) طرحواره واحد مراکس [۱۱] و (b) طرحواره واحد آلکیل دار کردن [۹].  
 Figure 4. a) Schematic of merox unit [11] and b) Schematic of alkylation unit [9].

جدول ۱. دسته بندی انواع خوردگی های متداول در بخش های مختلف صنعت نفت و گاز و مشخصه های تأثیرگذار.

Table 1. Classification of common types of corrosion in different section of the oil and gas industry and effective parameters.

| Unit/Equipment                    | Section    | Metal  | Corrosion  | Affecting parameters  | Ref.                   |
|-----------------------------------|------------|--|--|---|------------------------|
| Acidizing pipe                    | Production | ❖ Carbon steel   | ❖ General corrosion  | ❖ HF concentration<br>❖ HCl concentration   | [18]                   |
| Wellhead                          | Production | ❖ Carbon steel   | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Sulfidic corrosion                                | ❖ CO <sub>2</sub> concentration<br>❖ H <sub>2</sub> S concentration<br>❖ O <sub>2</sub> concentration       | [18]                   |
| Oil separator                     | Production | ❖ Carbon steel   | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Erosion   | ❖ Saline water concentration<br>❖ Temperature and pressure<br>❖ Type of crude oil                           | [18]                   |
| Transmission pipelines            | Pipeline   | ❖ CRAs<br>❖ Carbon steel   | ❖ Pitting corrosion  | ❖ Flow rate<br>❖ Temperature<br>❖ Saline water concentration  | [19]                   |
| Oil reservoirs                    | Storage    | ❖ Carbon steel<br>❖ Monel<br>❖ Steel-304                           | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Microbial influenced corrosion                    | ❖ Microorganism concentration<br>❖ Temperature<br>❖ Volume and storage time<br>❖ Type of water/oil emulsion | [20]                   |
| Desalter                          | Refining   | ❖ Carbon steel   | ❖ Pitting corrosion  | ❖ Amount and type of salinity   | [21]                   |
| Vacuum distillation               | Refining   | ❖ Steel-304<br>❖ Austenitic<br>❖ Stainless steel<br>❖ Carbon steel | ❖ Pitting corrosion  | ❖ Naphthenic acid concentration<br>❖ HCl concentration<br>❖ Sulfur concentration                            | [22]                   |
| Catalytic reforming               | Refining   | ❖ Steel-Cr alloy   | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Carburization                                     | ❖ Temperature<br>❖ Cl concentration   | [23]                   |
| Catalytic cracking                | Refining   | ❖ Carbon steel<br>❖ 800-Alloy                                      | ❖ Stress corrosion cracking<br>❖ Carburization                             | ❖ Temperature<br>❖ Cl concentration<br>❖ NH <sub>3</sub> concentration                                      | [10],<br>[12],<br>[13] |
| Sour water stripper               | Refining   | ❖ Steel-316<br>❖ 825- Alloy<br>❖ 2507- Alloy<br>❖ Ti-G2            | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Erosion   | ❖ Flow rate<br>❖ H <sub>2</sub> S concentration<br>❖ Cl concentration                                       | [10],<br>[12],<br>[24] |
| Steam cracking                    | Refining   | ❖ Carbon steel   | ❖ High temperature corrosion   | ❖ Temperature and pressure<br>❖ Vapor flow rate   | [25]                   |
| Merox                             | Refining   | ❖ Carbon steel   | ❖ Pitting corrosion  | ❖ Sulfur concentration<br>❖ Temperature   | [26]                   |
| Pipeline with high steam pressure | Refining   | ❖ Steel-Cr alloy   | ❖ Hydrogen stress cracking<br>❖ Hydrogen blistering<br>❖ Pitting corrosion | ❖ CO <sub>2</sub> concentration<br>❖ H <sub>2</sub> S concentration<br>❖ Pipeline pressure                  | [19]                   |

| Unit/Equipment | Section  | Metal                         | Corrosion   | Affecting parameters   | Ref. |
|----------------|----------|-------------------------------|---|--|------|
| SRU pipelines  | Refining | ❖ Steel-304                   | ❖ Pitting corrosion<br>❖ High temperature corrosion<br>❖ Sulfidic corrosion | ❖ H <sub>2</sub> S concentration<br>❖ Temperature  | [25] |
| Alkylation     | Refining | ❖ Carbon steel<br>❖ Monel-400 | ❖ Pitting corrosion   | ❖ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentration<br>❖ HCl concentration                            | [17] |
| Furnace        | General  | ❖ Steel alloys                | ❖ High temperature corrosion<br>❖ Hydrogen blistering                       | ❖ Temperature and pressure   | [27] |
| Pump           | General  | ❖ CRAs                        | ❖ Pitting corrosion<br>❖ Erosion  | ❖ Viscosity and flow rate<br>❖ Saline water concentration<br>❖ Impeller speed in centrifuge pump | [28] |
| Heat exchanger | General  | ❖ Cu-brass alloy              | ❖ Crevice corrosion   | ❖ Saline water concentration<br>❖ Temperature  | [29] |
| Compressor     | General  | ❖ CRAs                        | ❖ Erosion   | ❖ Solid particle<br>❖ Water droplet<br>❖ Flow rate<br>❖ Temperature and pressure                 | [30] |

(۱) تشکیل یک فیلم سطحی بر روی فلز و کاهش شدید جریان

خوردگی

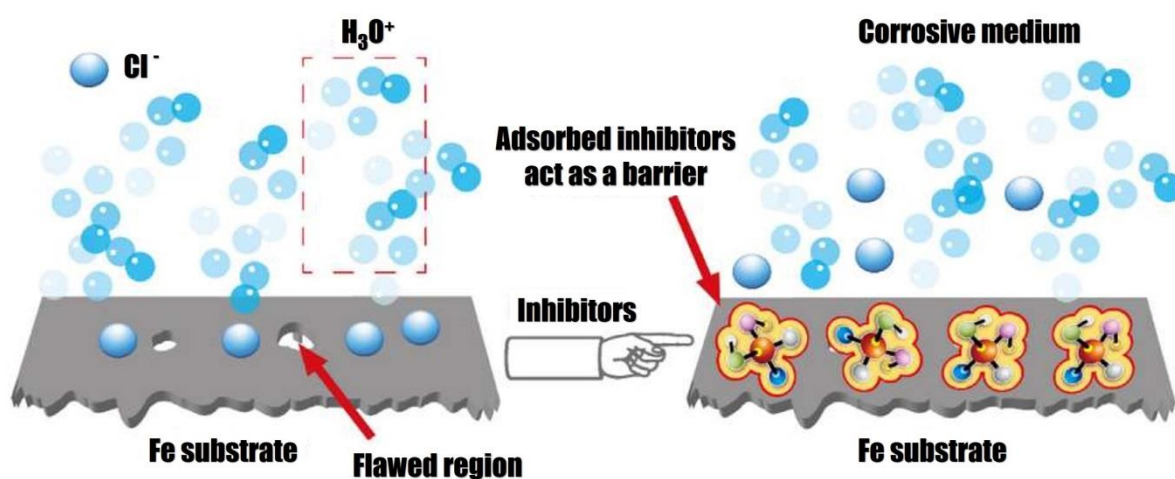
(۲) کاهش قدرت خوردگی محیط.

در شکل (۵) طرحواره تأثیر افزودن بازدارنده‌ها و تشکیل لایه

محافظ سطحی نشان داده شده است [۳۲].

### ۳. بازدارنده‌ها

بازدارنده خوردگی ماده‌ای است که به‌طور مؤثر از خوردگی فلز در محیط خورنده می‌کاهد یا از آن جلوگیری می‌کند. بازدارنده‌ها در غلظت‌های کم به محیط اضافه می‌شوند و شیوه عملکرد آن‌ها وابسته به سازوکار، نوع بازدارنده، محیط خورنده و جنس فلز است. در حالت کلی بازدارنده‌ها به دو شیوه زیر تأثیرگذار هستند [۳۱].



شکل ۵. طرحواره تأثیر افزودن بازدارنده و تشکیل لایه جذب‌شده محافظ سطحی در جلوگیری از خوردگی [۳۲].

Figure 5. Schematic of the effect of adding inhibitor and forming adsorbed protective surface layer for preventing corrosion [32].



### ۳-۱ انواع

بازدارنده‌ها را می‌توان بر اساس سازوکار عملکرد و یا طبیعت شیمیایی آن‌ها به انواع آندی<sup>۱</sup>، کاتدی<sup>۲</sup>، معدنی آندی<sup>۳</sup>، آلی<sup>۴</sup>، اهمی<sup>۵</sup> و یا فرار<sup>۶</sup> دسته‌بندی کرد [۳۱]. در بازدارنده‌های آندی، پلاریزاسیون آند تا پتانسیل بحرانی فلز افزایش می‌یابد و از این راه جریان خوردگی کم می‌شود. از سوی دیگر بازدارنده‌های کاتدی مانند آرسنیک، سیانوژن و یا رسوبات کلسیم و منیزیم با مهار پلاریزاسیون کاتدی، جریان خوردگی را کاهش می‌دهند. بازدارنده‌های معدنی آندی شامل ترکیبات معدنی اند که با تشکیل فیلم‌های منفعل تک‌لایه یا چندلایه از خوردگی حفره‌ای فلز جلوگیری می‌کنند. بازدارنده‌های آلی نیز بر سطح فلز جذب می‌شوند و با ایجاد پیوند کووالانسی و تشکیل لایه فیلمی محافظ، از خوردگی فلز جلوگیری و یا شدت آن را کم می‌کنند. در بازدارنده‌های اهمی، یک فیلم ضخیم غیر رسانا، مقاومت در برابر خوردگی را افزایش می‌دهد. بازدارنده‌های فرار نیز دارای فشار بخار بالا در دمای طبیعی هستند و به همین دلیل با ایجاد یک لایه مانع بر روی سطح فلز، از فلز محافظت و سرعت فرایند خوردگی را کم می‌کنند [۳۱].

در جدول (۲) برخی از انواع بازدارنده‌های متداول صنعتی براساس جنس فلز و محیط خورنده ارائه شده است.

استفاده از بازدارنده‌های محافظ خوردگی، محدودیت‌هایی نیز دارد.

برای این که جریان خوردگی تا حد مطلوب کاهش یابد لازم است تا غلظت مواد بازدارنده زیاد باشد و روش‌های حفاظتی دیگر نیز به کار گرفته شود که این موضوع هزینه‌های عملیاتی بالایی را در پی خواهد داشت. نیز مواد بازدارنده‌ای مانند کروم و آرسنیک که عملکرد بسیار مناسبی برای کاهش خوردگی دارند اصولاً برای محیط زیست و سلامت انسان زیان‌آور هستند [۳۶]. با توجه به محدودیت‌های فوق، نخستین بار در سال ۱۹۹۰ پیشنهاد شد که مواد بازدارنده به صورت هدفمند درون نانوظروف<sup>۷</sup> به محیط خورنده تزریق شود [۳۷]. نانوظروف نوع خاصی از نانومواد هستند که به منزله یک ظرف یا مخزن نانو برای ماده بازدارنده- که درون آن قرار می‌گیرد- عمل می‌کنند [۳۸]. برتری این طراحی، آزادسازی هوشمند ماده بازدارنده از درون ظرف تحت شرایط خاص محیطی مانند تغییر pH است [۳۹]. تاکنون پژوهش‌های متعددی در خصوص امکان استفاده از زوج‌های نانوظروف و بازدارنده مختلف انجام شده است [۴۰-۴۲]. به‌عنوان مثال می‌توان به استفاده از نانومخزن سیلیکا و بازدارنده مرکاپتوبنزوتیازول<sup>۸</sup> در یک ساختار نانوکپسول هسته-پوسته<sup>۹</sup> اشاره کرد [۳۹]. نانوظروف بسته به نوع کاربرد در اشکال مختلفی سنتز می‌شوند. نمونه‌ای از آن‌ها در شکل (۶) نشان داده شده است.

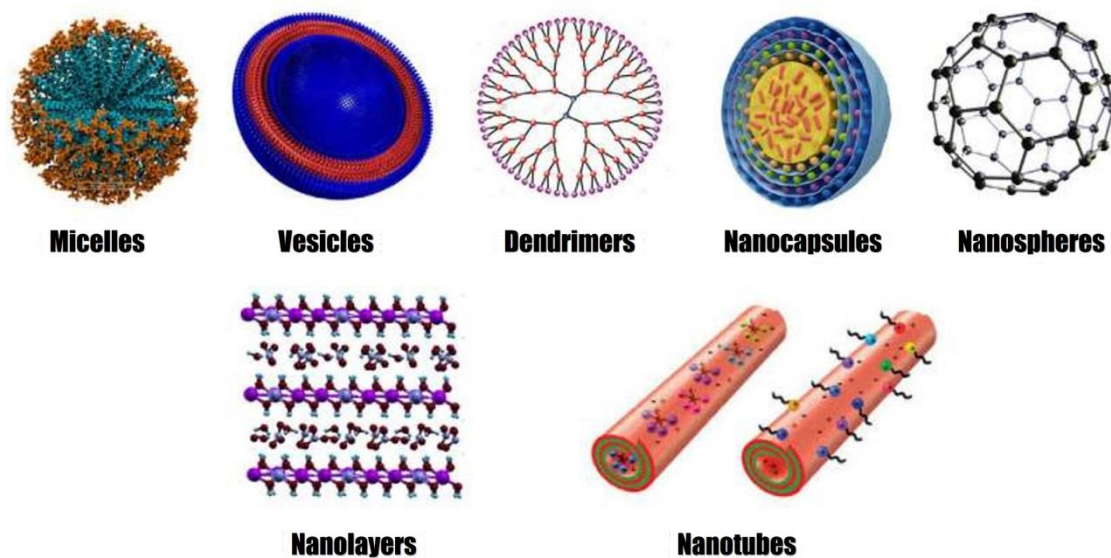
جدول ۲. بعضی از بازدارنده‌های مورد استفاده در صنعت براساس محیط خورنده و جنس فلز.

Table 2. Some of inhibitors that used in industry based on metal corrosive medium.

| Inhibitor                                      | Metal        | Corrosive medium                      | Ref. |
|--|--------------|---------------------------------------|------|
| NaNO <sub>3</sub> : 0.1%                       | Monel        | Cl: 0-0.5%                            | [33] |
| CaSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O: 5-20 ppm | Steel        | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 2.5% | [34] |
| NaOH: 0.8%                                     | Steel        | NaCl: 4%                              | [34] |
| Arsenic (toxic)                                | Carbon Steel | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 80%  | [35] |
| Thiourea: 0.2%                                 | Carbon Steel | NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>       | [34] |
| Formaldehyde (toxic)                           | Carbon Steel | brine                                 | [33] |

1. Anodic Passivating Inhibitors  
 3. Anodic Inorganic Inhibitors  
 5. Ohmic Inhibitors  
 7. Nanocontainers  
 9. Nanocapsule Core-shell

2. Cathodic Inhibitors  
 4. Organic Inhibitors  
 6. Volatile Corrosion Inhibitor  
 8. Mercaptobenzothiazole



شکل ۶. طرحواره‌ای از انواع مختلف نانوظروف [۳۸].  
Figure 6. Schematic of different types of Nanocontainers [38].

جذب فیزیکی و شیمیایی ذرات بر سطح فلز می‌شود و این‌گونه راندمان بازدارندگی را بیشتر می‌کند [۴۳]. در ادامه و در جدول (۳) مرور جامعی بر پژوهش‌های انجام‌شده بر نانوبازدارنده‌های خوردگی با بررسی نوع نانوبازدارنده، جنس فلز، محیط خوردنده، شرایط عملیاتی و عملکرد حاصل، انجام شده است.

### ۲-۳ نانوبازدارنده‌ها

نانوذرات به‌عنوان بازدارنده خوردگی، نسبت به بازدارنده‌های معمول عملکرد مناسب‌تری از خود نشان می‌دهند؛ زیرا نانوذرات دارای سطح فعال بالاتری از ذرات معمول هستند. از این رو استفاده از نانوذرات به‌عنوان بازدارنده خوردگی منجر به تسریع و بهبود فرایند

جدول ۳. بررسی پژوهش‌های انجام‌شده بر نانوبازدارنده‌های استفاده‌شده به‌منظور محافظت از خوردگی.

Table 3. A review of studies on nanoinhibitors that are used for corrosion protection.

| Nanoinhibitor            | Metal      | Corrosive medium | Operational conditions  | Performance Summary   | Ref. |
|--------------------------|------------|------------------|---|---|------|
| Polydopamine             | Mild steel | HCl              | <b>Temperature:</b><br>-<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 M<br>nanoparticle: 0-50 mg/L                                 | ❖ Polydopamine nanoparticles are adsorbed on steel surface and reduce corrosion by creating a thin protective layer<br>❖ Inhibition efficiency is 86% at a concentration of 40 mg/L | [44] |
| V-TiO <sub>2</sub>       | Steel      | Cl-Solution      | <b>Temperature:</b><br>surrounding<br><b>Concentration:</b><br>medium: -<br>nanoparticle: 500 ppm                           | ❖ 2% Doping of vanadium in structure of titanium oxide creates a nanometer layer of nanoparticles near the metal surface and corrosion inhibition efficiency of 90% is achieved.    | [45] |
| CeO <sub>2</sub> -Pectin | Steel-X60  | HCl              | <b>Temperature:</b><br>25-60 °C<br><b>Concentration:</b><br>medium: 0.5 M<br>CeO <sub>2</sub> : 1-5 mM<br>pectin: 0-500 ppm | ❖ Increasing concentration of nanoparticles, increases the corrosion inhibition efficiency<br>❖ The protective layer is formed by absorbing Pectin into the metal surface.          | [46] |

| Nanoinhibitor  | Metal        | Corrosive medium                      | Operational conditions   | Performance Summary  | Ref. |
|--|--------------|---------------------------------------|--|--|------|
| Carboxymethyl cellulose-Ag                                     | Steel-ST37   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | <b>Temperature:</b><br>25-60 °C<br><b>Concentration:</b><br>medium: 15%<br>nanoparticle: 0-1000 ppm    | ❖ Adding Ag nanoparticles into the CMC, increases stability and corrosion inhibition efficiency.<br>❖ By EIS analysis at a concentration of 1000 ppm and temperature of 25 °C, the highest corrosion inhibition efficiency of 93.94% was obtained.<br>❖ AFM and SEM analysis showed that the metal surface would be smoother by addition of nanoparticles.<br>❖ FTIR and EDS analysis showed that CMC and Ag molecules are well adsorbed on the metal surface. | [47] |
| ZIF-8 @ {Mo <sub>132</sub> }                                   | Carbon steel | HCl                                   | <b>Temperature:</b><br>30-50 °C<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 M<br>nanoparticle: 300-700 ppm   | ❖ Temperature does not have much effects on corrosion inhibition efficiency of nanoparticles.<br>❖ AFM and SEM analyzes showed that nanoparticles are adsorbed at the metal surface by chemical adsorption mechanism.  | [48] |
| Zn <sub>6</sub> Ni <sub>4</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | Carbon steel | Crude oil                             | <b>Temperature:</b><br>-<br><b>Concentration:</b><br>medium: -<br>nanoparticle: -                      | ❖ Adding nanoparticles into the medium, reduce rate of corrosion from 0.848 mpy to 0.4 mpy.  | [49] |
| CeO <sub>2</sub> -Au, Ag, Pt                                   | Mild steel   | HCl                                   | <b>Temperature:</b><br>surrounding<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 N<br>nanoparticle: 12-50 mg/L | ❖ The corrosion inhibition efficiency is between 80-96% and results showed that by increasing concentration of nanoparticle, the efficiency also increase.   | [50] |
| CeO <sub>2</sub>   | Mild steel   | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>HCl | <b>Temperature:</b><br>surrounding<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 N<br>nanoparticle: 0.1%       | ❖ The corrosion inhibition efficiency of nanoparticles in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> and HCl corrosive medium is 99.73% and 83.55% respectively. This indicates that CeO <sub>2</sub> nanoparticles performs better in H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> medium.  | [51] |
| Acetohydrazide   | Mild steel   | HCl                                   | <b>Temperature:</b><br>surrounding<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 M<br>nanoparticle: 0.01-1 mM  | ❖ Corrosion inhibition efficiency increases by increasing nanoparticle concentration. so that, its maximum value for 1 mM concentration of nanoparticles is 96.7%.   | [52] |
| ZnTiO <sub>3</sub>   | Mild steel   | HCl                                   | <b>Temperature:</b><br>30-60 °C<br><b>Concentration:</b><br>medium: 0.5 M<br>nanoparticle: 0-4 mM      | ❖ Nanoparticle adsorption coefficient in the Langmuir isotherm at 30 °C was 32258 L/mol, which indicates high adsorption rate on the metal surface.<br>❖ Increasing the temperature from 30 °C to 60 °C reduced the corrosion inhibition efficiency from 86% to 80.1%.   | [53] |
| NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                               | Carbon steel | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>        | <b>Temperature:</b><br>surrounding<br><b>Concentration:</b><br>medium: 1 M<br>nanoparticle: 0-200 ppm  | ❖ The results obtained from linear polarization test showed that the corrosion current density in solution without inhibitor, 50 ppm inhibitor and 200 ppm inhibitor are 1200, 545 and 1100 μA/cm <sup>2</sup> , respectively. This indicate that increasing the concentration of nanoparticles reduces the corrosion inhibition efficiency which can be attributed to the adsorption of metal cations on the surface.   | [54] |

| Nanoinhibitor   | Metal      | Corrosive medium               | Operational conditions  | Performance Summary  | Ref. |
|---|------------|--------------------------------|---|--|------|
| Elaeis guineensis-Ag  | Mild steel | HCl                            | <b>Temperature:</b> surrounding<br><b>Concentration:</b> medium: 1 M nanoparticle: 2.5-15%                    | ❖ Adsorption of nanoparticles forms a protective layer near the metal surface. At a concentration of 10% of nanoparticles, the highest corrosion inhibition efficiency of 94.1% is obtained. | [55] |
| Imidazole-Al <sup>3+</sup>  | Mild steel | HCl                            | <b>Temperature:</b> -<br><b>Concentration:</b> medium: 0.2 N imidazole: 0-600 ppm Al <sup>3+</sup> : 0-60 ppm | ❖ The solution containing 550 ppm of Imidazole and 60 ppm of Al <sup>3+</sup> have 94% corrosion inhibition efficiency.  | [56] |
| MgAl <sub>x</sub> Cr <sub>x</sub> Fe <sub>2-2x</sub> O <sub>4</sub><br>x=(0, 0.1, 0.3, 0.5) | Steel      | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | <b>Temperature:</b> surrounding<br><b>Concentration:</b> medium: 1 M nanoparticle: 0.025 g/L                  | ❖ EIS analysis shows that a single protective layer is formed adjacent to the steel surface. For x=0.5 the maximum corrosion protection is obtained.   | [57] |
| Graphene Oxide-Chitosan-Zinc Oxide (GO-CS-ZnO)  | Mild steel | HCl                            | <b>Temperature:</b> surrounding<br><b>Concentration:</b> medium: 1 M nanoparticle: 100-500ppm                 | ❖ At concentration of 500 ppm, corrosion inhibition efficiency of GO, GO-CS and GO-CS-ZnO nanoparticles are 42.3%, 83.8% and 85.6% respectively.   | [58] |

خودمونتاز<sup>۹</sup>، فرایند برپایهٔ امولسیون<sup>۱۰</sup>، روش فراصوت، روش رسوبی<sup>۱۱</sup> و یا رویکرد همگرا-واگرا<sup>۱۲</sup> اشاره کرد. روش لایه‌به‌لایه برای تهیهٔ مخازن دارای چندین پوسته<sup>۱۳</sup> بر روی ذرات کلئیدی مانند پلی‌الکترولیت‌ها استفاده می‌شود. کاروسو و همکاران [۶۰] برای اولین بار نانومخزن سیلیس و کپسول‌های هیبریدی را با استفاده از روش لایه‌به‌لایه تولید کردند و آن را به طیف گسترده‌ای از مواد معدنی و آلی مانند پلی‌استایرن، زئولیت و نانولوله‌های کربنی چندجداره گسترش دادند. اساس روش لایه‌به‌لایه جاذبهٔ الکترواستاتیکی بین یون‌های مخالف و رسوب سریع آن‌ها در سطح است. این‌گونه که؛ نخستین لایه با جذب یون‌های باردار بر روی سطح، تشکیل و سپس عملیات شست‌وشو انجام و پس از آن ذرات با بار مخالف بر روی لایهٔ تشکیل‌شده، جذب می‌شود. به‌ازای هرلایه عملیات مذکور تکرار می‌شود [۶۱].

#### ۴. سنتز و مشخصه‌یابی نانوذرات بازدارنده

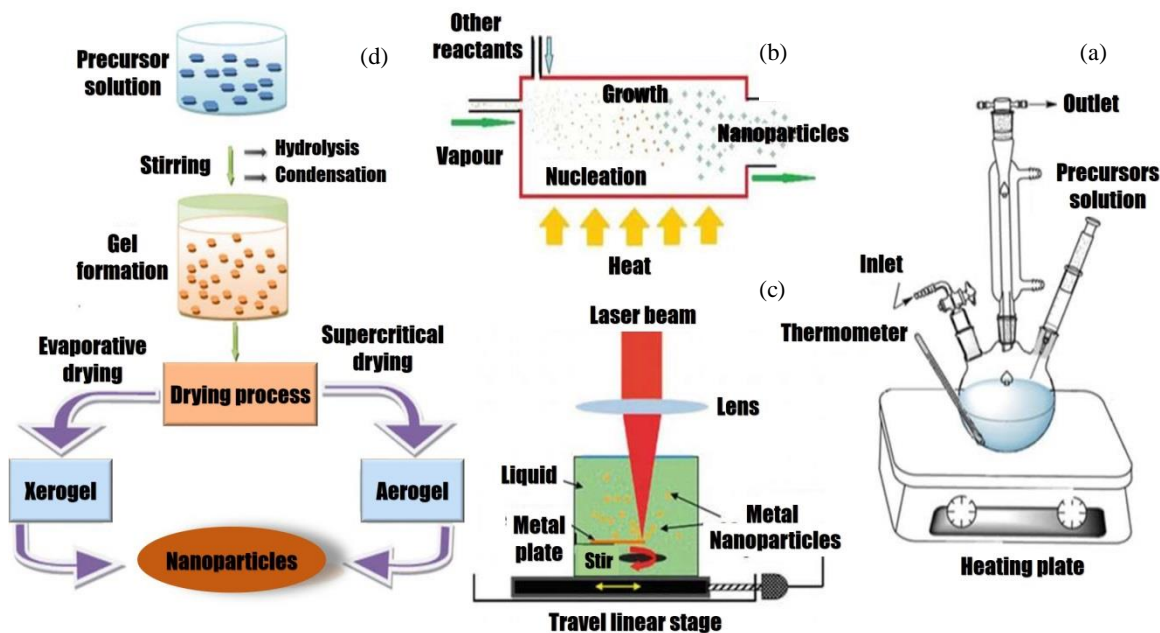
##### ۴-۱ سنتز نانوبازدارنده‌ها

سنتز نانوبازدارنده‌ها مشابه با روش‌های متداول سنتز نانوذرات است. این روش‌ها در حالت کلی به دو دستهٔ پایین‌به‌بالا<sup>۱</sup> یا بالابه‌پایین<sup>۲</sup> تقسیم می‌شوند. از روش‌های پایین‌به‌بالا می‌توان روش‌های سل-ژل<sup>۳</sup>، سنتز بیولوژیکی<sup>۴</sup> و سنتز شیمیایی فاز بخار<sup>۵</sup> را نام برد و از روش‌های بالابه‌پایین نیز می‌توان به روش‌های سایش لیزری<sup>۶</sup> و تجزیهٔ گرمایی<sup>۷</sup> اشاره کرد [۵۹]. در شکل (۷) نمونهٔ طرحوارهٔ این روش‌ها ارائه شده است.

علاوه بر روش‌های متداول بالا که در سنتز نانوذرات به کار می‌روند، روش‌های ویژه‌ای برای سنتز نانوظروف به کار گرفته می‌شوند. از جملهٔ این روش‌ها می‌توان به روش لایه‌به‌لایه<sup>۸</sup>، روش

1. Bottom-Up Method
2. Top-Down Method
3. Sol-Gel Method
4. Biosynthesis Method
5. Chemical Vapor Synthesis (CVS) Method
6. Laser Ablation Method
7. Thermal Decomposition Method
8. Layer-by-Layer Technique

9. Self-Assembly Methods
10. Emulsion Based
11. Precipitation
12. Convergent and Divergent Approach
13. Multilayer Shells



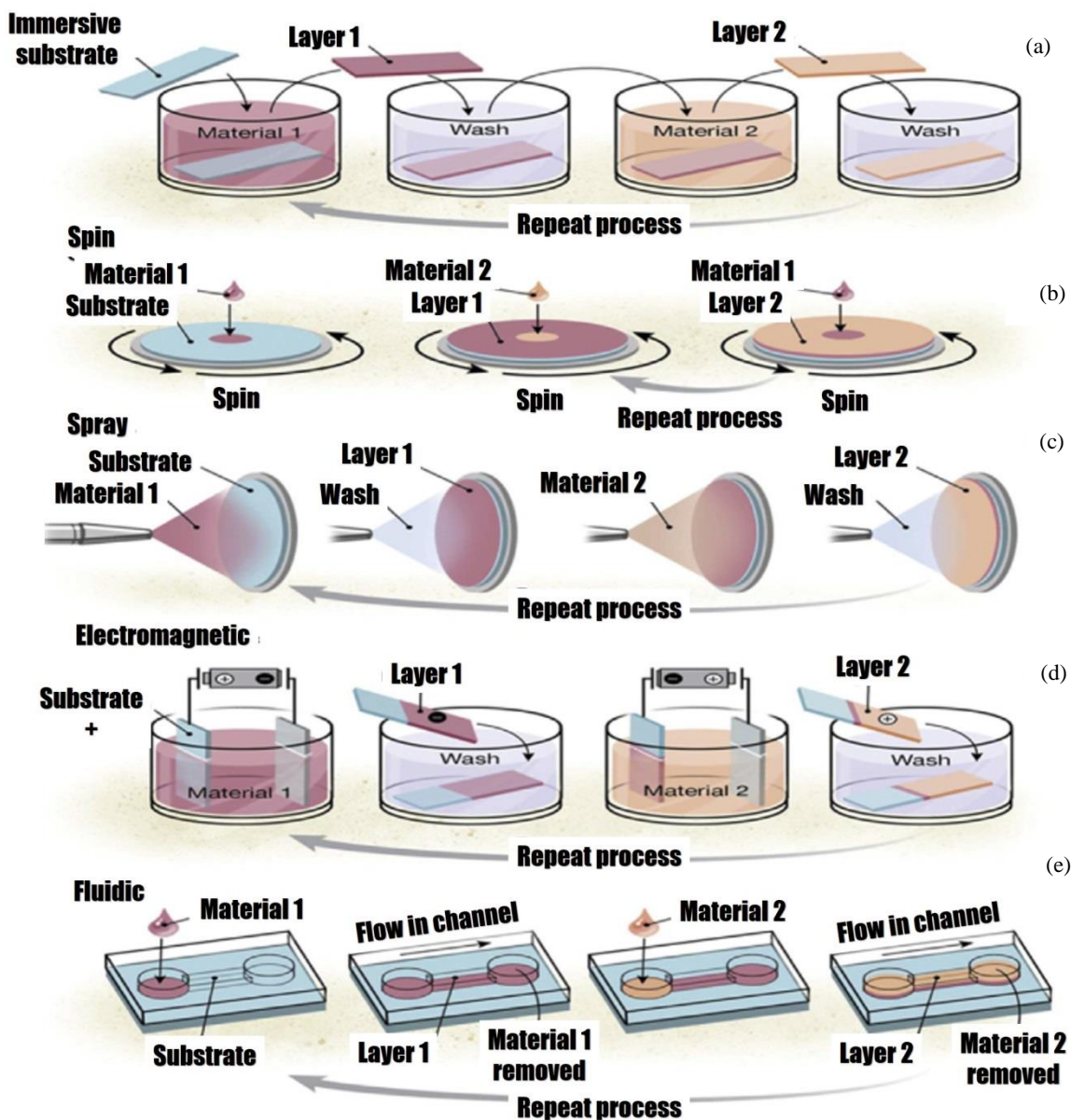
شکل ۷. طرح‌های از نمونه روش‌های متداول به منظور سنتز نانوذرات بازدارنده‌ها: (a) روش تجزیه گرمایی (b) سنتز شیمیایی فاز بخار (c) سایش لیزری (d) سل-ژل [59].

Figure 7. Schematic of common methods of nanoinhibitors synthesis: (a) Thermal decomposition method (b) Chemical vapor synthesis (CVS) method (c) Laser ablation method (d) Sol-Gel method [59].

در روش پاششی به دلیل الگوی نامنظم نازل‌ها و اثرات گرانشی، بیشتر فیلم‌های تهیه‌شده همگن نیستند و باعث افزایش رسوب در مجاورت قطره‌های محلول می‌شوند. در روش الکترومغناطیس از میدان‌های الکتریکی یا مغناطیسی به شکل الکتروود در محلول‌های پلیمری یا لایه‌های حاوی ذرات مغناطیسی برای رسوب‌گذاری فیلم‌ها استفاده می‌شود. در این روش دو الکتروود در محلول پلیمری غوطه‌ور می‌شوند و پس از اعمال جریان الکتریکی، الکتروودها شسته و در محلول پلیمری با بار مخالف قرار داده می‌شوند. بدین ترتیب قطبیت الکتروودها، معکوس و این روند تکرار می‌شود. به‌طور کلی، فیلم‌های تهیه‌شده با روش الکترومغناطیس، ضخیم‌تر و متراکم‌تر از فیلم‌های تهیه‌شده با استفاده از سایر روش‌های تولید ساختار لایه‌به‌لایه است. در روش سیال نیز با استفاده از فشار و یا خلأ، یک محلول پلیمری در یک کانال باریک به حرکت در می‌آید. بر این اساس می‌توان گفت که در این روش، تهیه ساختار لایه‌به‌لایه در محیط‌ها و هندسه‌هایی ممکن می‌شود که دستیابی به آن‌ها در روش‌های قبلی بسیار دشوار و یا غیرممکن است [۶۲]. در ادامه و در شکل (۸) طرحواره کلی از فرایند سنتز برای انواع حالت‌های روش لایه‌به‌لایه نشان داده شده است.

روش‌های غوطه‌وری<sup>۱</sup>، چرخشی<sup>۲</sup>، پاششی<sup>۳</sup>، الکترومغناطیسی<sup>۴</sup> و روش سیال<sup>۵</sup> از جمله روش‌های لایه‌نشانی به‌شمار می‌آیند. روش غوطه‌وری شامل غوطه‌ور کردن یک بستر مسطح در محلولی از مواد مورد نظر و به دنبال آن سه مرحله شست‌وشو برای حذف مواد غیرمتصل است. در این روش ضخامت هر لایه با ضخامت ذرات جذب‌شده مطابقت دارد. روش چرخشی بر پایه ریختن محلول بر روی یک دیسک چرخان است. روش چرخشی معمولاً در مقایسه با روش غوطه‌وری منجر به تشکیل فیلم‌های همگن‌تر می‌شود. در روش پاششی، محلول‌های پلیمری به‌صورت آئروسل و به‌طور متوالی بر روی بستر اسپری می‌شوند. این روش سریع‌تر از روش غوطه‌وری و چرخشی است و فیلم‌های به‌دست‌آمده معمولاً به‌خوبی با لایه‌های متمایز سازماندهی می‌شوند. این روش برای سطوح منحنی و ناصاف بسیار کارآمد است. در این روش ضخامت فیلم تحت تأثیر غلظت سوسپانسیون، سرعت جریان پاشش، مدت‌زمان پاشش، شست‌وشو یا عدم شست‌وشوی بستر و نحوه تزریق افقی یا عمودی محلول است.

1. Immersive
2. Spin
3. Spray
4. Electromagnetic
5. Fluidic Method



شکل ۸. طرحواره (a) روش غوطه‌وری (b) روش چرخشی (c) روش پاششی (d) روش الکترومغناطیسی (e) روش سیال برای تهیه یک ساختار لایه‌به‌لایه [۶۲].

Figure 8. Schematic of (a) Immersive method (b) Spin method (c) Spray method (d) Electromagnetic method (e) Fluidic method for preparation of a layer by layer structure [62].

برای به حداقل رساندن انرژی آزاد سیستم، مولکول‌ها را به تجمع گرد هم تحریک می‌کنند. از سویی نیز میان نانوذرات با یکدیگر دافعه الکترواستاتیکی وجود دارد. تعادل بین نیروهای جاذبه و دافعه باعث تولید نانوذرات بدون دخالت عامل خارجی می‌شود [۶۳]. این روش برای تهیه نانو ساختار از مولکول‌های فعال سطحی آمفی‌فیلیکی<sup>۱</sup> مانند کوپلیمرهای ABCs بسیار رایج است. روش دیگر

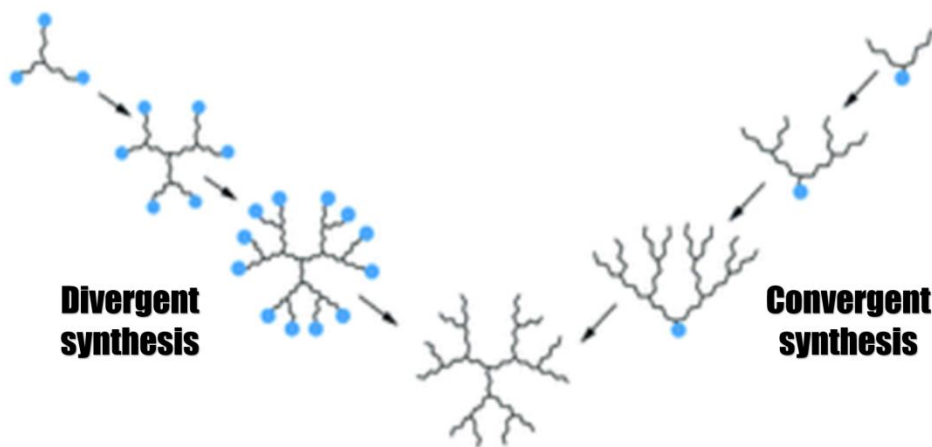
روش دیگری که در سنتز نانوظروف به کار می‌رود، روش خودمناز است. خودمناز فرایندی است که در آن یک ساختار سازمان یافته به‌طور خودبه‌خود از اجزای منفرد شکل می‌گیرد. این شکل‌گیری در نتیجه تعاملات خاص و محلی بین اجزا و بدون دخالت عامل خارجی است. به‌عبارتی خودمناز شامل رقابت بین نیروهای بین‌مولکولی (یا ترمودینامیکی) است. این نیروها شامل پیوند هیدروژنی، الکترواستاتیکی و برهمکنش‌های واندروالسی هستند که

1. Amphiphilic

اضافه کردن آهسته محلول نمکی، از یک هم‌زن مغناطیسی برای همگن‌سازی استفاده می‌شود. معمولاً برای جداسازی نانوذرات تولیدشده از این روش، به سانتریفیوژ و چندین مرحله (۳ مرحله) شست‌وشو نیاز است [۶۶]. روش پایانی مورد بررسی در این قسمت، رویکرد همگرا- واگراست. درخت پارها<sup>۴</sup> دسته مهمی از مولکول‌های پرشاخه هستند و با توجه به این‌که اندازه، طول شاخه و هندسه آن‌ها قابل کنترل است، کاربرد و پیشرفت گسترده‌ای در زمینه‌های مختلف یافته‌اند. رویکرد واگرا مبتنی بر رشد یک درخت وار<sup>۵</sup> از یک هسته ابتدایی رشد است. در این روش، ماژول‌های مونومری به صورت شعاعی، به صورت شاخه‌به‌شاخه با استفاده از قوانین و اصول دندریتی خاص تولید می‌شوند. به عبارتی مطابق شکل (۹)، درخت‌پارها از هسته مرکزی شروع می‌شوند و به سمت سطح، گسترش می‌یابند. از برتری‌های مهم رویکرد واگرا، سنتر ارزان و سریع و تهیه درخت‌پارهای بزرگ و مشکل عمده آن خالص‌سازی سخت محصول سنتر شده است. رویکرد همگرا عکس رویکرد واگراست. به عبارتی مطابق شکل (۹) درخت‌پار از گروه‌های انتهایی شروع می‌شود و به سمت داخل پیشرفت می‌کند. در روش همگرا خالص‌سازی محصول راحت‌تر از روش واگراست؛ اما سرعت سنتر کمتر است [۶۷ و ۶۴].

در جدول (۴) خلاصه‌ای از نمونه مطالعات استفاده از نانوظروف در حفاظت از خوردگی به همراه ذکر روش سنتر ارائه شده است.

مورد بررسی در این قسمت، فرایند برپایه آمولسیون است. در میان فرایندهای برپایه آمولسیون، پلیمریزاسیون مینی‌آمولسیونی به دلیل خواص بی‌همتا مانند کشش سطحی بسیار کم، سطح بزرگ، پایداری ترمودینامیکی و توانایی حل شدن مایعات غیر قابل امتزاج، بیشتر برای سنتر نانوظروف استفاده می‌شود. این روش سنتر بر چهار جزء استوار است: (۱) هیدروکربن‌ها (آروماتیک<sup>۱</sup> یا آلیفاتیک<sup>۲</sup>)، (۲) مواد فعال سطحی یونی، (۳) کوسورفکتانت‌ها<sup>۳</sup> و (۴) فاز آبی. استفاده از این روش امکان ایجاد کپسول‌های پایدار در محدوده اندازه بین ۵۰ تا ۵۰۰ نانومتر را فراهم می‌کند [۶۴]. روش دیگر سنتر نانوظروف استفاده از روش فراصوت است. در مقایسه با منابع انرژی، موج‌های فراصوت با ایجاد دما و فشار بالا در مایعات در مدت‌زمان کوتاه شرایط واکنش نسبتاً غیرمعمولی را فراهم می‌کنند که با روش‌های دیگر قابل تحقق نیست. با تابش امواج فراصوت به سیستم، در اثر انبساط و انقباض سیال، حباب تولید می‌شود. پس از ترکیدن این حباب‌ها انرژی چشم‌گیری به سیال منتقل می‌شود. برای سنتر نانوظروف، فرکانس امواج فراصوت بیشتر بین ۱۶ تا ۱۰۰ کیلوهرتز است [۶۵ و ۶۴]. یکی دیگر از روش‌های سنتر نانوظروف روش رسوبی است. در این روش، سنتر بر اساس مخلوط کردن محلول‌های نمکی متفاوت در pH کنترل شده و رسوب آنی محصول واکنش است. در اصل یک محلول نمکی به صورت قطره‌قطره یا آهسته در دما و pH کنترل شده، به محلول نمکی دیگر تزریق می‌شود. البته در حین



شکل ۹. طرحواره رویکرد همگرا- واگرای مورد استفاده در سنتر نانوظروف [۶۷].

Figure 9. Schematic of convergent and divergent approach for nanocontainer synthesis [67].

1. Aromatic
3. Co-Surfactants
5. Dendron

2. Aliphatic
4. Dendrimer

جدول ۴. خلاصه‌ای از پژوهش‌های نانوظروف استفاده‌شده برای محافظت از خوردگی و روش سنتز آن‌ها.

Table 4. A summary of studies on nanocontainers that are used for corrosion protection and Their synthesis method.

| Inhibitor                       | Metal        | Method of synthesis | Remarks   | Ref. |
|---------------------------------|--------------|---------------------|---|------|
| Sodium alginate                 | Steel alloy  | Layer by layer      | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Corrosion protection capability = 99.9943% (after 50 days of immersion in corrosive medium)</li> <li>❖ Surface resistance = recover of 90% of the intact coating within 12 h.</li> </ul>   | [68] |
| BTA, fluorescent probe coumarin | Steel alloy  | Precipitation       | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Loading capacities=15%</li> <li>❖ Self-reported in 6 h</li> <li>❖ Protected for 1 month in 3.5 wt.% NaCl solution</li> </ul>   | [69] |
| Zinc molybdate                  | Steel alloy  | Ultrasonic          | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Highest corrosion inhibition in 5% NaOH solution and 5% NaCl solution</li> </ul>   | [70] |
| Sodium phosphomolybdate         | Carbon steel | Emulsion based      | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ Almost no discharge at pH = 3-9</li> <li>❖ Gradual discharge at pH &gt;9</li> <li>❖ Complete discharge at pH = 13</li> </ul>   | [71] |
| Dodecylamine                    | Carbon steel | Self-assembly       | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ 2.5 wt.% BTA loaded in each nanocontainer</li> <li>❖ The inhibitors can self-release into the solution to inhibit steel corrosion at either low or high pH values, such as pH 2 or 11</li> <li>❖ In the near-neutral pH range from 5 to 9, the nanocontainers remain closed and the inhibitors are not able to release at an appreciable level</li> <li>❖ Kinetics of inhibitor releasing curves showed that for pH 2.0 condition, the release of inhibitor was faster in comparison with other pH conditions (9.0 and 6.2)</li> </ul> | [72] |
| 1H-Benzotriazole                | Mild steel   | Ultrasonic          | <ul style="list-style-type: none"> <li>❖ The results of EIS showed that coating (EP100) with 1% benzotriazole-loaded HNT had better corrosion protection than plain EP100 coating.</li> </ul>   | [73] |

#### ۲-۴ مشخصه‌یابی نانوبازدارنده‌ها

##### ۱-۲-۴ روش کاهش وزن

این روش از جمله روش‌های عمومی بررسی و تعیین سرعت خوردگی است که بیشتر در صنعت به کار می‌رود. اساس این روش، اندازه‌گیری تغییرات وزن نمونه فلزی قبل و بعد از قرارگیری در محیط خورنده است. بر اساس این روش، سرعت خوردگی بر طبق رابطه (۱) به دست می‌آید [۷۴].

$$CR = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

1. Weight Loss Method

در این رابطه  $CR$  نرخ خوردگی،  $K$  ثابت معادله،  $W$  جرم کاهش یافته نمونه،  $A$  سطح نمونه،  $T$  مدت زمان غوطه‌وری و  $D$  چگالی فلز است.

این روش در بسیاری از مطالعات، اساس تعیین نرخ خوردگی فلز و میزان تأثیر بازدارنده بوده است. به‌عنوان نمونه با بررسی خوردگی فولاد X-60 در محیط ۰/۵ M هیدروکلریک اسید و دمای ۲۵ °C مشخص شد که جرم کاهش یافته فولاد پس از یک ساعت غوطه‌وری در محیط خورنده برابر ۹۶/۴ g بوده است که معادل نرخ خوردگی ۵/۱۶ mm/yr است. این موضوع درحالی است که در شرایط مشابه و



مقدار واحد غیر قابل اغماض باشد، ایزوترم جذب لانگمویر مدل مناسبی محسوب نمی‌شود. در این حالت می‌توان از ایزوترم‌های جذب دیگری مانند ایزوترم لانگمویر اصلاح‌شده<sup>۲</sup> (اصلاح فرض تک‌لایه بودن ایزوترم لانگمویر)، ایزوترم جذب تمکین<sup>۳</sup> (اصلاح برهمکنش بین مولکول‌ها در لایه جذب‌شده)، ایزوترم جذب لانگمویر-فردلیچ<sup>۴</sup> (اصلاح فرض یکسان بودن میل جذب در تمام سطح)، ایزوترم جذب فلوری‌هاگینز<sup>۵</sup> (اصلاح فرض تک‌لایه بودن لایه جذب و یکسان بودن فعالیت سطح) استفاده کرد. برای مواد بازدارنده، سازوکار نفوذ از توده به سطح حاکم است و معمولاً بر اساس ضریب نفوذ و غلظت ماده بازدارنده (در حد ppm) می‌توان گفت که شار و سرعت انتقال جرم پایین است. بر این اساس در مطالعات محققان مختلف، ایزوترم جذب لانگمویر برای عموم نانوبازدارنده‌های خوردگی به کار می‌رود [۷۵]. به‌عنوان نمونه، ثابت تعادل جذب ZIF-8 @ {Mo<sub>132</sub>} در محیط هیدروکلریک اسید یک مولار به ترتیب برابر ۱/۲۹۱ و ۱۰<sup>۶</sup> × ۲ لیتر بر مول به دست آمده است. این موضوع نشان‌دهنده عملکرد بسیار بهتر ZIF-8 @ {Mo<sub>132</sub>} به‌عنوان نانوبازدارنده خوردگی بوده است [۴۸]. هم‌چنین ثابت تعادل جذب نانوذره گرافن اکساید-کیتوزان-زینک اکساید بیشتر از نانوذرات گرافن اکساید-کیتوزان و گرافن اکساید بوده است که نشان‌دهنده عملکرد مناسب این نانوذره به‌عنوان بازدارنده خوردگی است [۵۸]. به‌عنوان نمونه‌ای دیگر، عملکرد نانوذرات زینک تیتانات بر روی فولاد نرم در محیط اسیدی ۰/۵ مولار هیدروکلریک اسید بررسی شده است؛ پس از بررسی ایزوترم جذب لانگمویر مشخص شد که با افزایش دما، ثابت تعادل جذب، کاهش و با به‌عبارتی نرخ خوردگی افزایش پیدا می‌کند [۵۳].

#### ۴-۲-۳ روش پلاریزاسیون خطی<sup>۶</sup>

این روش از جمله روش‌های الکتروشیمیایی مطالعه خوردگی است. اساس این روش برون‌یابی نواحی تافل<sup>۷</sup> منحنی‌های پلاریزاسیون کاتدی و آندی در منحنی E-log i است. در این روش پتانسیل از یک مقدار منفی نسبت به پتانسیل خوردگی شروع و تا یک مقدار

با اضافه کردن نانوبازدارنده CeO<sub>2</sub>-Pectin در غلظت ۵ mM از CeO<sub>2</sub> و ۵۰۰ ppm از پکتین، جرم تقلیل‌یافته فلز و نرخ خوردگی به شدت کاهش می‌یابد و به مقادیر ۱۲ g و ۰/۵۲ mm/yr می‌رسد [۴۶].

#### ۴-۲-۲ ایزوترم جذب لانگمویر<sup>۱</sup>

در مطالعه خوردگی، فرض بر این است که بازدارنده خوردگی با انتشار اولیه از توده بازدارنده به سطح فلز و سپس جذب بر روی سطح عمل می‌کند؛ به‌عبارت دیگر عملکرد بازدارنده وابسته به دو مرحله انتشار و جذب است. مطالعات نشان داده است که افزایش راندمان بازدارندگی ارتباط مستقیمی با میزان و نرخ جذب ممانعت‌کننده به سطح فلز دارد. امکان جذب بازدارنده به‌وسیله ایزوترم جذب که ارتباط بین غلظت بازدارنده در بالک محلول و درجه پوشاندگی سطح را نشان می‌دهد، بیان می‌شود. ایزوترم جذب لانگمویر ساده‌ترین ایزوترم جذب ارائه شده است که بر مبنای اصول سینتیکی پایه‌گذاری شده است. در این ایزوترم فرض می‌شود که: (۱) لایه جذب تشکیل‌شده بر روی سطح فلز تک‌لایه است، (۲) مولکول‌های جذب‌شونده یکسان است و هیچ‌گونه برهم‌کنشی بین آن‌ها وجود ندارد و (۳) میل به جذب سطح برای تمام مولکول‌های جذب‌شونده یکسان است. معادله ایزوترم جذب لانگمویر که یکی از متداول‌ترین ایزوترم‌های جذب به‌منظور بررسی اثر بازدارندگی نانوبازدارنده‌هاست، در رابطه (۲) ارائه شده است [۷۵].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (2)$$

در این رابطه C غلظت نانوبازدارنده در محلول،  $\theta$  کسری از سطح که به‌وسیله نانوبازدارنده پوشیده شده است (درجه پوشاندگی سطح) و  $K_{ads}$  ثابت تعادل جذب و تابعی از دماست.

بر اساس رابطه (۲) مقدار ثابت تعادل جذب برابر معکوس شیب نمودار C بر حسب  $\frac{\theta}{1-\theta}$  خواهد بود. مقدار ثابت تعادل جذب می‌تواند به‌عنوان معیاری مهم برای عملکرد نانوبازدارنده‌های خوردگی قرار گیرد؛ به طوری که می‌توان گفت هرچه قدر میزان ثابت تعادل جذب بالاتر باشد، نشانگر جذب بهتر بازدارنده بر روی سطح فلز و حفاظت آن در برابر خوردگی است. زمانی که شیب حساب‌شده نزدیک واحد باشد، ایزوترم جذب لانگمویر صادق است؛ اما زمانی که انحراف از

1. Langmuir Adsorption Isotherm

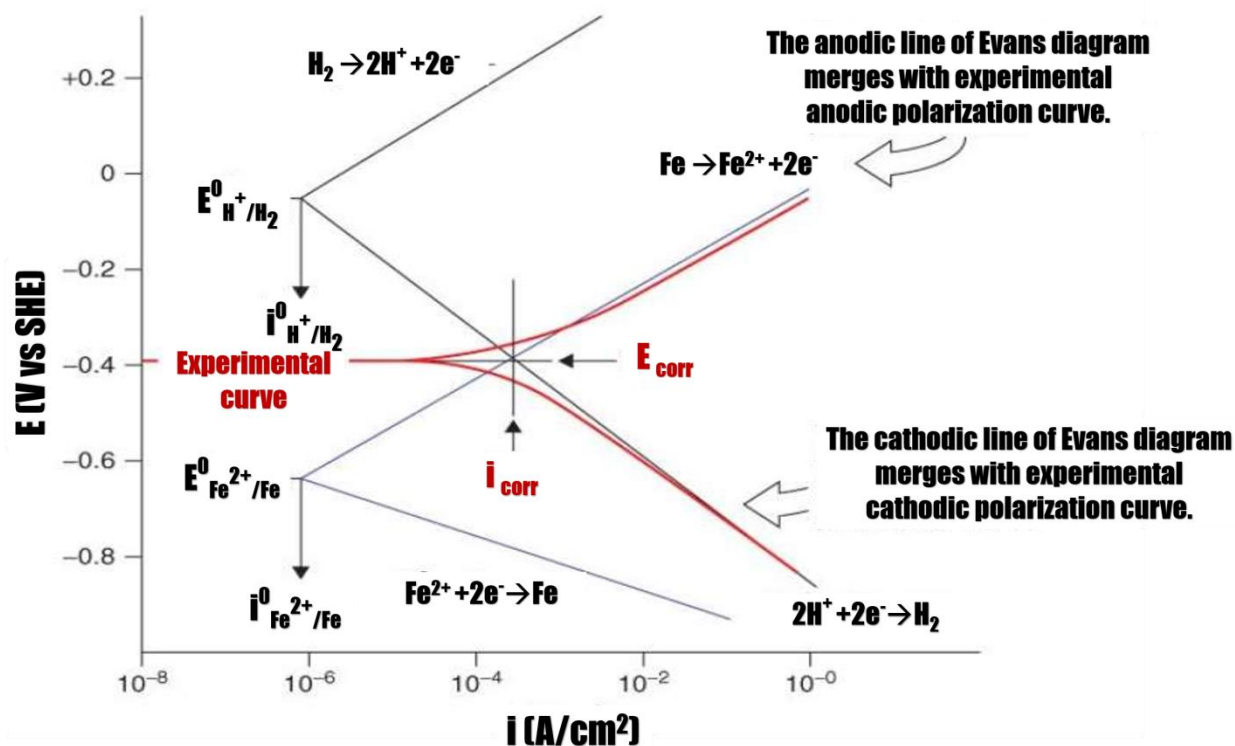
2. The Modified Langmuir Adsorption  
 3. Temkin Adsorption Isotherm  
 4. Langmuir-Freundlich Adsorption Isotherm  
 5. Flory-Huggins Adsorption Isotherm  
 6. Linear Polarization Resistance (LPR)  
 7. Tafel Region

در این روابط  $CR$  نرخ خوردگی،  $K$  ثابت معادله،  $E_w$  اکسی‌والان فلز،  $I_{corr}$  دانسیته جریان خوردگی،  $D$  چگالی فلز،  $IE$  راندمان بازدارندگی و  $I_{corr}^*$  چگالی جریان خوردگی در غیاب نانوبازدارنده است. پلاریزاسیون خطی، روشی متداول در بررسی اثر نانوبازدارنده‌های خوردگی است. در شکل (۱۱) این روش به‌منظور بررسی تأثیر نانوبازدارنده GO-CS-ZnO در محافظت از خوردگی فولاد نرم به کار گرفته شده است؛ چنان‌که مشاهده می‌شود چگالی جریان خوردگی در حضور نانوبازدارنده کاهش یافته است [۵۸].

مثبت نسبت به پتانسیل خوردگی ادامه می‌یابد و نمودار  $E-\log i$  ترسیم می‌شود. با امتداد قسمت خطی منحنی تافل تا قطع خط افقی عبور کرده از  $E_{corr}$ ، جریان خوردگی تعیین می‌شود [۷۶]. این موضوع در شکل (۱۰) نشان داده شده است. با مشخص شدن جریان خوردگی، نرخ خوردگی و راندمان بازدارندگی بر طبق روابط (۳) و (۴) تعیین می‌شود.

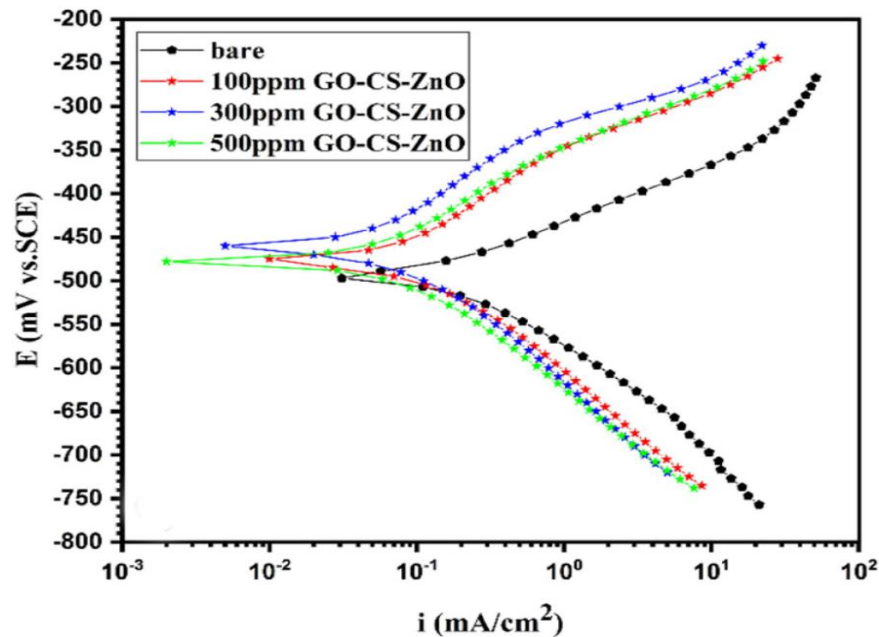
$$CR = \frac{K \times E_w \times I_{corr}}{D} \quad (3)$$

$$IE = \frac{I_{corr} - I_{corr}^*}{I_{corr}^*} \quad (4)$$



شکل ۱۰. شیوه تعیین چگالی جریان خوردگی براساس روش پلاریزاسیون خطی [۷۶].

Figure 10. determination of corrosion current density based on linear polarization method [76].



شکل ۱۱. منحنی‌های پلاریزاسیون خطی فولاد نرم در حضور نانوبازدارنده GO-CS-ZnO در محلول ۱ مولار HCl و دمای ۲۹۸ K [۵۸].  
 Figure 11. Polarization curves of Mild steel with GO-CS-ZnO nanoinhibitor in 1 M solution of HCl and temperature of 298 K [58].

از سوی دیگر، این روش نیازمند ژنراتور موج سینوسی<sup>۲</sup> به‌همراه دستگاه گالوانواستات/ پتانسیواستات<sup>۳</sup> است که باعث هزینه بالای آن نسبت به روش‌های مشابه می‌شود. به دلیل در دسترس بودن داده‌های وابسته به زمان، می‌توان با روش EIS مکانیسم و کنترلی را که سینتیک واکنش‌های خوردگی با آن مواجه می‌شود، تعیین کرد [۷۷].

به دلیل برتری‌های ذکر شده بالا، این روش مشخصه‌یابی در بسیاری از مطالعات به‌منظور بررسی عملکرد نانوبازدارنده‌ها به کار رفته است؛ مثلاً از این روش برای تحقیق در مورد تأثیر نانوظروف حاوی اپوکسی در محافظت از فولاد کربنی در محیط حاوی سدیم کلرید ۳/۵ مولار استفاده شد. با توجه به اندازه‌گیری‌های EIS، افزایش غلظت نانوظروف حاوی اپوکسی منجر به افزایش ممانعت سطحی و در نتیجه افزایش محافظت از پوشش خوردگی درون محلول شد [۷۸]. اندازه‌گیری‌های EIS برای بررسی تأثیر غلظت نانوبازدارنده‌های ZnO بر روی فولاد در محیط اسیدی ۱ مولار هیدروکلریک اسید نیز نشان داد که با افزایش غلظت نانوذرات مقاوت در برابر خوردگی به‌صورت نمایی افزایش پیدا می‌کند [۷۹]. در مطالعه‌ای دیگر در حوزه نانوبازدارنده‌های خوردگی، از روش EIS به‌منظور بررسی و

2. Sine Wave Generator  
 3. Galvanostat/Potentiostat

۴-۲-۴ روش اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی<sup>۱</sup> طیف‌سنجی امپدانس یکی از جدیدترین روش‌های بررسی خوردگی است. در این روش یک پتانسیل AC سینوسی به سیستم اعمال می‌شود و با دریافت جریان سینوسی متناظر با اختلاف فاز مشخص، رفتار سیستم تحلیل می‌شود. نمودارهای نایکوئیست، بد و زاویه فاز، خروجی‌های آنالیز EIS است که براساس روابط (۵) و (۶) معیار تعیین، نرخ خوردگی و راندمان بازدارندگی قرار می‌گیرند [۷۶].

$$CR = \frac{K_1 \times \beta_A \times \beta_C}{K_2 \times (\beta_A + \beta_C) \times R_t} \quad (5)$$

$$IE = \frac{R_t - R_t^*}{R_t} \quad (6)$$

در این روابط CR نرخ خوردگی،  $K_1$  و  $K_2$  ثوابت معادله،  $\beta_C$  و  $\beta_A$  ثوابت تافل آنودی و کاتدی،  $R_t$  مقاومت خوردگی و  $R_t^*$  مقاومت خوردگی در غیاب نانوبازدارنده هستند.

استفاده از این روش در بررسی عملکرد نانوبازدارنده‌های خوردگی دارای برتری‌های متنوعی هم‌چون داشتن دقت و حساسیت بالا، راه‌اندازی آسان، اثرات غیرمخرب بر روی سطح و در اختیار داشتن داده‌های کمی وابسته به زمان برای آنالیز نتایج مورد بررسی است.

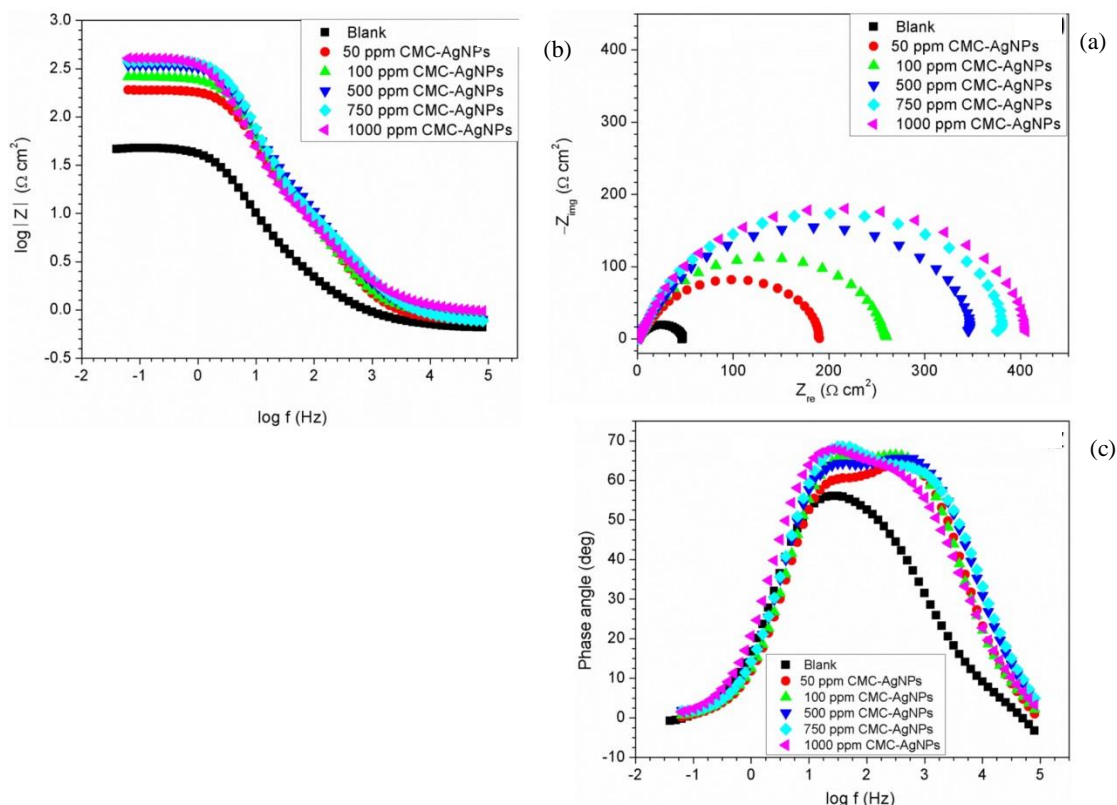
1. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

مشخصه‌یابی نانوذرات بازدارنده، پرداخت. در ابتدا خوردگی‌های متداول در صنعت نفت و گاز به‌عنوان صنعت هدف بررسی شد؛ این بررسی نشان داد که با توجه به طیف گسترده انواع خوردگی‌های محتمل در این صنعت بر روی فلزهای مختلف و در محیط‌های گوناگون لزوم توجه و انجام مطالعات گستره در زمینه نانوبازدارنده‌ها کاملاً احساس می‌شود. در ادامه این پژوهش، بازدارنده‌های متداول مورد استفاده در صنعت معرفی شد و با بیان مشکلات آن‌ها استفاده از نانوظروف به‌عنوان رویکردی نوین در استفاده از این بازدارنده‌های صنعتی معرفی شد. با مرور منابع مطالعاتی موجود، انواع نانوذرات بازدارنده مورد استفاده در محیط‌های اسیدی با هدف ممانعت از خوردگی معرفی شد و در خصوص روش‌های سنتز و مشخصه‌یابی عملکرد آن‌ها بحث و بررسی لازم انجام شد. با بررسی شرایط عملیاتی مورد استفاده برای هر بازدارنده و نوع فلز و شرایط محیطی می‌توان کاربرد مناسبی از نانوبازدارنده را در فرایندهای صنعتی با هدف رفع مشکلات خوردگی، پیش‌بینی کرد.

مقایسه عملکرد نانوذرات گرافن اکساید، گرافن اکساید- کیتوزان و گرافن اکساید- کیتوزان- زینک اکساید بر روی فولاد نرم در محیط اسیدی استفاده شده است. نتایج این مطالعه نشان داد که مدول امپدانس<sup>۱</sup> و زاویه فاز گرافن اکساید، گرافن اکساید- کیتوزان و گرافن اکساید- کیتوزان- زینک اکساید در غلظت ثابت به ترتیب افزایش پیدا می‌کند؛ بنابراین می‌توان گفت که در غلظت یکسان از این سه نانوبازدارنده، عملکرد گرافن اکساید- کیتوزان- زینک اکساید در ممانعت از خوردگی بهتر از بقیه نانوبازدارنده‌ها بوده است [۵۸]. در شکل (۱۲) کاربرد روش EIS در بررسی تأثیر نانوبازدارنده CMC-Ag نشان داده شده است. چنان‌که پیداست مقاومت خوردگی در حضور نانوبازدارنده افزایش یافته است [۴۷].

### ۵. نتیجه‌گیری

با توجه به نقش کلیدی بازدارنده‌ها در محافظت از خوردگی در فرایندهای صنعتی، این پژوهش به بررسی عملکرد، سنتز و



شکل ۱۲. (a) نمودارهای نایکوئیست (b) نمودارهای بد (c) نمودارهای زاویه فاز فولاد St-37 در حضور نانوبازدارنده CMC-Ag در محلول 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [47].

Figure 12. (a) Nyquist plots (b) Bode plots (c) Phase angle plots of St-37 Steel with CMC-Ag nanoinhibitor in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-15% [47].

1. Impedance Module

- [1] Popov, B. N., "Evaluation of Corrosion", Corrosion Engineering, Elsevier, pp. 1–28, (2015).
- [2] Koch, G. H., Brongers, M. P. H., Thompson, N. G., Virmani, Y. Paul., Payer, J. H., "Corrosion Cost and Preventive Strategies in the United States", No. FHWA-RD-01-156, R315-01, (2002).
- [3] Thomas, J. G. N., "The Mechanism of Corrosion Prevention by Inhibitors", Corrosion, pp. 18:34-18:56, (1976).
- [4] Ahmad, Z., "Types of Corrosion: Materials and Environments", Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. pp. 120–270, (2006).
- [5] Ansari, K. R., Chauhan, D. S., Singh, A., Saji, V. S., Quraishi, M. A., "Corrosion Inhibitors for Acidizing Process in Oil and Gas Sectors", Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry. pp. 151–176, (2020).
- [6] Saad, M. A., Kamil, M., Abdurahman, N. H., Yunus, R. M., Awad, O. I., "An Overview of Recent Advances in State-of-the-Art Techniques in the Demulsification of Crude Oil Emulsions", Processes, Vol. 7, No. 7, p. 470, (2019).
- [7] Vafajoo, L., Ganjian, K., Fattahi, M., "Influence of key parameters on crude oil desalting: An experimental and theoretical study", J. Pet. Sci. Eng., Vol. 90–91, pp. 107–111, (2012).
- [8] Liu, he, Wang, F., Wang, Y., Gao, Y., Cheng, J., "Oil well perforation technology: Status and prospects", Pet. Explor. Dev., Vol. 41, (2014).
- [9] Speight, J. G., "2-Introduction to refining processes", Gulf Professional Publishing, pp. 43–84, (2020)
- [10] Féron, D., "2-Overview of nuclear materials and nuclear corrosion science and engineering", Woodhead Publishing Series in Energy, pp. 31–56, (2012).
- [11] Robert A. Meyers, P. D., "UOP MEROX PROCESS", New York: McGraw-Hill Education, 4th ed., (2016).
- [12] John, R. C., Fort, W. C., "Petroleum Industry: Corrosion", Oxford: Elsevier, pp. 6840–6842, (2001).
- [13] Brady, M. P., Keiser, J. R., Leonard, D. N., Zacher, A. H., Bryden, K. J., Weatherbee, G. D., "Corrosion of stainless steels in the riser during co-processing of bio-oils in a fluid catalytic cracking pilot plant", Fuel Process. Technol., Vol. 159, pp. 187–199, (2017).
- [14] Speight, J. G., "Chapter 3-Catalytic Cracking", Gulf Professional Publishing, pp. 39–67, (2013).
- [15] Rossi, F., Rovaglio, M., Manenti, F., "Chapter 18-Model predictive control and dynamic real-time optimization of steam cracking units", Mathematical Modelling of Gas-Phase Complex Reaction Systems: Pyrolysis and Combustion, Vol. 45, pp. 873–897, (2019).
- [16] Karimzadeh, R., Godini, H. R., Ghashghaee, M., "Flowsheeting of steam cracking furnaces", Chem. Eng. Res. Des., Vol. 87, No. 1, pp. 36–46, (2009).
- [17] Schulz, C. J., "Corrosion Rates of Carbon Steel in HF Alkylation Service", (2006).
- [18] Askari, M., Aliofkhaeaei, M., Jafari, R., Hamghalam, P., Hajizadeh, A., "Downhole corrosion inhibitors for oil and gas production – a review", Appl. Surf. Sci. Adv., Vol. 6, p. 100128, (2021).
- [19] Kausalya, T., Hazlina, H., "VGVG applied sciences Review on Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Corrosion Issues", Vol. 10, Issue: 10, No. 3389, (2020).
- [20] Zagórski, A., Matysiak, H., Slobodian, Z., Zvirko, O., Nykyforchyn, H., Kurzydłowski, K., "Corrosion Degradation of Oil Storage Tank", Fiz-Khim. Mekh. Mater., pp. 437–439, (2004).
- [21] Pereira, J., Velasquez, I., Blanco, R., Sanchez, M., Pernaete, C., & Canelón, C., "Crude Oil Desalting Process", Advances in Petrochemicals, pp. 1-11 (2015).
- [22] Subramanian, C., "Corrosion prevention of crude and vacuum distillation column overheads in a petroleum refinery: A field monitoring study", Process Saf. Prog., Vol. 40, Issue:2, No. e12213, (2021).
- [23] Andreeva, G. A., Burlov, V. V., Prasolva, O. N., "Corrosion protection of equipment and lines in catalytic reforming units", Chem. Technol. Fuels Oils, Vol. 21, No. 4, pp. 172–174, (1985).
- [24] Bernardo, R., Shanmugam, J., Hazos, Z. F., "General and Localized Corrosion in a Tail Gas Treating Quencher Column", Paper Number: NACE-2015-5898, (2015).
- [25] Turnbull, A., Zhou, S., "Overview Steam turbines Part 2 - Stress corrosion cracking of turbine disc steels", Corros. Eng. Sci. Technol., Vol. 38, No. 3, pp. 177–191, (2003).
- [26] Basu, B., Satapathy, S., Bhatnagar, A. K., "Merox and Related Metal Phthalocyanine Catalyzed Oxidation Processes", Catal. Rev., Vol. 35, No. 4, pp. 571–609, (1993).
- [27] Alipour, Y., Henderson, P., "Corrosion of furnace wall materials in waste-wood fired power plant", Corros. Eng. Sci. Technol., Vol. 50, No. 5, pp. 355–363, (2015).
- [28] Zhang, X., You, W. M., Zhou, Y. J., Li, Y. S., Qiu, S. J., "Analysis on the Corrosion Failure of MDS Mine Multistage Centrifugal Pump Impeller", Adv. Mater. Res., Vol. 650, pp. 344–349, (2013).
- [29] Ismail, A., Razali, A. A., Nordin, N., Noor, F. M., Anif, A. H., Ayop, S. S., "Identifying naphthenic acid corrosion mechanism on heat exchanger unit by computational fluid dynamic simulation", Mater. Today Proc., Vol. 29, pp. 82–87, (2020).
- [30] Paschke, B., Kather, A., "Corrosion of Pipeline and

- Compressor Materials Due to Impurities in Separated CO<sub>2</sub> from Fossil-Fuelled Power Plants", *Energy Procedia*, Vol. 23, pp. 207–215, (2012).
- [31] Popov, B. N., "Corrosion Inhibitors", *Corrosion Engineering*, pp. 581–597, (2015).
- [32] Guo, L., Obot, I. B., Zheng, X., Shen, X., Qiang, Y., Kaya, S., Kaya, C., "Theoretical insight into an empirical rule about organic corrosion inhibitors containing nitrogen, oxygen, and sulfur atoms", *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 406, pp. 301–306, (2017).
- [33] Chen, Y., Yang, W., "Formulation of Corrosion Inhibitors", *Water Chemistry*, (2020).
- [34] Jafari, H., Akbarzade, K., Danaee, I., "Corrosion inhibition of carbon steel immersed in a 1 M HCl solution using benzothiazole derivatives", *Arab. J. Chem.*, Vol. 12, No. 7, pp. 1387–1394, (2019).
- [35] Sarkar, T. K., Saraswat, V., Mitra, R. K., Obot, I. B., Yadav, M., "Mitigation of corrosion in petroleum oil well/tubing steel using pyrimidines as efficient corrosion inhibitor: Experimental and theoretical investigation", *Mater. Today Commun.*, Vol. 26, p. 101862, (2021).
- [36] Van Soestbergen, M., Baukh, V., Erich, S. J. F., Huinink, H. P., Adan, O. C. G., "Release of cerium dibutylphosphate corrosion inhibitors from highly filled epoxy coating systems", *Prog. Org. Coatings*, Vol. 77, No. 10, pp. 1562–1568, (2014).
- [37] Dry, C., "Procedures developed for self-repair of polymer matrix composite materials", *Compos. Struct.*, Vol. 35, No. 3, pp. 263–269, (1996)
- [38] Nguyen-Tri, P., Do, T. O., Nguyen, T. A., Le, V. T., Assadi, A. A., "Nanocontainer: An introduction", Elsevier Inc., (2019).
- [39] Farag, A. A., "Applications of nanomaterials in corrosion protection coatings and inhibitors", *Corros. Rev.*, pp. 1–20, (2020).
- [40] Cho, S. H., White, S. R., Braun, P. V., "Self-healing polymer coatings", *Adv. Mater.*, Vol. 21, No. 6, pp. 645–649, (2009).
- [41] Montemor, M. F., Ferreira, M. G. S., "Analytical characterization of silane films modified with cerium activated nanoparticles and its relation with the corrosion protection of galvanised steel substrates", *Prog. Org. Coatings*, Vol. 63, No. 3, pp. 330–337, (2008).
- [42] Montemor, M. F., Snihirova, D. V., Taryba, M. G., Lamaka, S. V., Kartsonakis, I. A., Balaskas, A. C., Kordas, G. C., Tedim, J., Kuznetsova, A., Zheludkevich, M. L., Ferreira, M. G. S., "Evaluation of self-healing ability in protective coatings modified with combinations of layered double hydroxides and cerium molibdate nanocontainers filled with corrosion inhibitors", *Electrochim. Acta*, Vol. 60, pp. 31–40, (2012).
- [43] Zahidah, K. A., Kakooei, S., Ismail, M. C., Raja, P. B., "Halloysite nanotubes as nanocontainer for smart coating application: A review", *Prog. Org. Coatings*, Vol. 111, pp. 175–185, (2017).
- [44] Yang, F., Li, X., Dai, Z., Liu, T., Zheng, W., Zhao, H., Wang, L., "Corrosion inhibition of polydopamine nanoparticles on mild steel in hydrochloric acid solution", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 12, No. 8, pp. 7469–7480, (2017).
- [45] Bhuvaneshwari, B., Vivekananthan, S., Sathiyam, G., Palani, G. S., Iyer, N. R., Rai, P. K., Mondal, K., Gupta, R. K., "Doping engineering of V-TiO<sub>2</sub> for its use as corrosion inhibitor", *J. Alloys Compd.*, Vol. 816, No. 152545, (2020).
- [46] Umoren, S. A., Madhankumar, A., "Effect of addition of CeO<sub>2</sub> nanoparticles to pectin as inhibitor of X60 steel corrosion in HCl medium", *J. Mol. Liq.*, Vol. 224, pp. 72–82, (2016).
- [47] Solomon, M. M., Gerengi, H., Umoren, S. A., "Carboxymethyl Cellulose/Silver Nanoparticles Composite: Synthesis, Characterization and Application as a Benign Corrosion Inhibitor for St37 Steel in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Medium", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 9, No. 7, pp. 6376–6389, (2017).
- [48] Zafari, S., Niknam Shahrak, M., Ghahramaninezhad, M., "New MOF-Based Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media", *Met. Mater. Int.*, Vol. 26, No. 1, pp. 25–38, (2020).
- [49] Al-Rubaiey, N. A., Albrazanji, M. G., Kadhim, W. A., Mohammed, H. D., Rahim, M. H. A., "The potential of using Zn<sub>0.6</sub>Ni<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as corrosion inhibitor for carbon steel in oil environment", *Mater. Sci. Forum*, Vol. 1021, pp. 335–343, (2021).
- [50] Fandi, Z., Ameer, N., Brahimi, F. T., Bedrane, S., Bachir, R., "Photocatalytic and corrosion inhibitor performances of CeO<sub>2</sub> nanoparticles decorated by noble metals: Au, Ag, Pt", *J. Environ. Chem. Eng.*, Vol. 8, No. 5, pp. 2–11, (2020).
- [51] Sharmila, R., Selvakumar, N., Jeyasubramanian, K., "Evaluation of corrosion inhibition in mild steel using cerium oxide nanoparticles", *Mater. Lett.*, Vol. 91, pp. 78–80, (2013).
- [52] Mandour, H. S., Nazeer, A. A., Al-Hetlani, E., Madkour, M., Abdel-Monem, Y. K., "Organic nanoparticles of acetohydrazides as novel inhibitors for mild steel corrosion", *New J. Chem.*, Vol. 42, No. 8, pp. 5914–5922, (2018).
- [53] Sowmyashree, A. S., Somya, A., Kumar, C. B. P., Rao, S., "Novel nano corrosion inhibitor, integrated zinc titanate nano particles: Synthesis, characterization, thermodynamic and electrochemical studies", *Surfaces and Interfaces*, Vol. 22, p. 100812, (2021).
- [54] Chaudhry, A. U., Mittal, V., Mishra, B., "Nano nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) as anti-corrosion pigment for API 5L X-80 steel: An electrochemical study in acidic and saline media", *Dye. Pigment.*, Vol. 118, pp. 18–26, (2015).

- [55] Asaad, M. A., Sarbini, N. N., Sulaiman, A., Ismail, M., Huseien, G. F., Majid, Z. A., Raja, P. B., "Improved corrosion resistance of mild steel against acid activation: Impact of novel *Elaeis guineensis* and silver nanoparticles", *J. Ind. Eng. Chem.*, Vol. 63, pp. 139–148, (2018).
- [56] Pragathiswaran, C., Ramadevi, P., Kumar, K. K. "Imidazole and Al<sub>3</sub>+nano material as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions", *Mater. Today Proc.*, Vol. 37, pp. 2912–2916, (2020).
- [57] Ahmed, S., Ahmad, I., Ahmad, Z., Jalil, A., Ashiq, M. N., Shafique, A., "Fabrication and corrosion inhibition behavior of hierarchical Al-Cr co-doped magnesium ferrites nanomaterial for steel", *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 405, p. 126687, (2021).
- [58] Majidi, H. J., Mirzaee, A., Jafari, S. M., Amiri, M., Shahrousvand, M., Babaei, A., "Fabrication and characterization of graphene oxide-chitosan-zinc oxide ternary nano-hybrids for the corrosion inhibition of mild steel", *Int. J. Biol. Macromol.*, Vol. 148, pp. 1190–1200, (2020).
- [59] Jain, P., Patidar, B., Bhawsar, J., "Potential of Nanoparticles as a Corrosion Inhibitor: A Review", *J. Bio- Tribo-Corrosion*, Vol. 6, No. 2, pp. 1–12, (2020).
- [60] Caruso, F., Caruso, R. A., Möhwald, H., "Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating", *Science (80-.)*, Vol. 282, No. 5391, pp. 1111–1114, (1998).
- [61] Lvov, Y., Decher, G., Moehwald, H., "Assembly, structural characterization, and thermal behavior of layer-by-layer deposited ultrathin films of poly (vinyl sulfate) and poly(allylamine) ", *Langmuir*, Vol. 9, No. 2, pp. 481–486, (1993).
- [62] Zhang, X., Xu, Y., Zhang, X., Wu, H., Shen, J., Chen, R., Xiong, Y., Li, J., Guo, S., "Progress on the layer-by-layer assembly of multilayered polymer composites: Strategy, structural control and applications", *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 89, pp. 76–107, (2019).
- [63] Cui, W., Li, J., Decher, G., "Self-Assembled Smart Nanocarriers for Targeted Drug Delivery", *Adv. Mater.*, Vol. 28, No. 6, pp. 1302–1311, (2016).
- [64] Crociani, L., Ruggiero, L., "Methods for synthesis of nanocontainers", *Smart Nanocontainers*, pp. 19–48, (2020).
- [65] Schwarz, J. C., Weixelbaum, A., Pagitsch, E., Löw, M., Resch, G. P., Valenta, C., "Nanocarriers for dermal drug delivery: Influence of preparation method, carrier type and rheological properties", *Int. J. Pharm.*, Vol. 437, No. 1, pp. 83–88, (2012).
- [66] Sun, W., Fan, J., Wang, S., Kang, Y., Du, J., Peng, X., "Biodegradable Drug-Loaded Hydroxyapatite Nanotherapeutic Agent for Targeted Drug Release in Tumors", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 10, No. 9, pp. 7832–7840, (2018).
- [67] Carvalho, M. R., Reis, R. L., Oliveira, J. M., "Dendrimer nanoparticles for colorectal cancer applications", *J. Mater. Chem. B*, Vol. 8, No. 6, pp. 1128–1138, (2020).
- [68] Cui, J., XQ, L., ZQ, P., YS, P., "A long-term stable and environmental friendly self-healing coating with polyaniline/sodium alginate microcapsule structure for corrosion protection of water-delivery pipelines", *Chem. Eng. J.*, Vol. 358, pp. 379–388, (2019).
- [69] JWang, J. P., Wang, J.K., Zhou, Q., Li, Z., Han, Y., Song, Y., Yang, S., Song, X., Qi, T., Möhwald, H., Shchukin, D., "Adaptive Polymeric Coatings with Self-Reporting and Self-Healing Dual Functions from Porous Core-Shell Nanostructures", *Macromol. Mater. Eng.*, Vol. 303, No. 4, p. 1700616, (2018).
- [70] Karekar, S. E., Bagale, U. D., Sonawane, S. H., Bhanvase, B. A., Pinjari, D. V. A., "A smart coating established with encapsulation of Zinc Molybdate centred nanocontainer for active corrosion protection of mild steel: release kinetics of corrosion inhibitor", *Compos. Interfaces*, Vol. 25, No. 9, pp. 785–808, (2018).
- [71] Zea, C., Alcántara, J., Barranco-García, R., Morcillo, M., de la Fuente, D., "Synthesis and Characterization of Hollow Mesoporous Silica Nanoparticles for Smart Corrosion Protection." *Nanomater.* (Basel, Switzerland), Vol. 8, No. 7, pp. 478, (2018).
- [72] Falcón, J. M., Otubo, L. M., Aoki, I. V., "Highly ordered mesoporous silica loaded with dodecylamine for smart anticorrosion coatings", *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 303, pp. 319–329, (2016).
- [73] Thanawala, K., Khanna, A. S., Raman, R. K. S., Bohm, S., "Smart anti-corrosive self-healing coatings using halloysite nanotubes as host for entrapment of corrosion inhibitors", *Corros. Prev.*, (2015).
- [74] Sastri, V. S., "Corrosion inhibitors: principles and applications", Wiley New York, (1998).
- [75] Do, D., "Duond, Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics." Imperial College Press, London, (1998).
- [76] Stansbury, E. E., Buchanan, R. A., "Fundamentals of electrochemical corrosion", ASM international, (2000).
- [77] El-Azazy, M., Min, M., Annus, P., "Electrochemical Impedance Spectroscopy", IntechOpen, (2020). <https://doi.org/10.5772/intechopen.87884>.
- [78] Zhang, D., Zhang, H. Q., Zhao, S., Li, Z. G., Hou, S. X., "Electrochemical impedance spectroscopy evaluation of corrosion protection of X65 carbon steel by halloysite nanotube-filled epoxy composite coatings in 3.5% NaCl solution." *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 14, No. 5, pp. 4659-4667, (2019).
- [79] Al-Dahiri, R. H., Turkustani, A. M., Salam, M. A., "The application of zinc oxide nanoparticles as an eco-friendly inhibitor for steel in acidic solution", *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 15, No. 1, pp. 442-457, (2020).