

جلوگیری از خوردگی در محیط های گازی ترش با روش پایدارسازی PH

داریوش ماسوری، مجید شهرجردی
شرکت نفت و گاز پارس- بازرسی و حفاظت فنی

قسمت پایانی



خوردگی کاهش وزن⁶

خوردگی کاهش وزن به سایر اشکال تردی که قبلاً بحث شد ارتباطی ندارد اما این نوع خوردگی می تواند مشکلات عدیده ای در تولید نفت و گاز به وجود آورد. خوردگی کاهش وزن به صورت ساده کاهش ضخامت مواد در اثر واکنش الکتروشیمیایی با محیط است. دوشکل اصلی خوردگی کاهش وزن، خوردگی یکنواخت و خوردگی موضعی است. خوردگی یکنواخت با مشخصه کاهش ضخامت، اصولاً با نرخ خوردگی یکنواخت، در سطوح داخلی که در تماس با محیط خورنده است، اتفاق می افتد. در حالی که خوردگی موضعی به صورت خوردگی حفره ای و شیباری به وقوع می پیوندد. اساساً H_2S و کلرید باعث افزایش نرخ خوردگی و کاهش وزن می شوند. کاهش ضخامت، فشار قابل تحمل توسط تجهیزات را کاهش داده و خوردگی موضعی مناطق مستعد برای شروع SCC به وجود می آورد. عموماً افزایش H_2S , CO_2 ، کلرید و دما باعث افزایش نرخ خوردگی کاهش وزن می شوند.

روش عمومی کنترل خوردگی کاهش وزن استفاده از بازدارنده است. تولیدکنندگان بازدارنده برای کاربرد در محیط های گوناگون فرمولاسیون های متفاوتی را طراحی می کنند. همچنین راه های گوناگونی جهت سفارش بازدارنده در محیط های مورد نیاز وجود دارد. بازدارنده ها به دوروش منقطع و پیوسته تزریق می شوند. در روش منقطع بازدارنده به صورت منظم مثلاً هفتگی تزریق می شود. تواتر تزریق بستگی به آن دارد که چه هنگام غلظت بازدارنده در محیط کاهش می یابد. در روش تزریق پیوسته، مقدار مورد نظر به صورت پیوسته در محیط خورنده تزریق می شود.

انتخاب مواد برای کاهش تخریب در محیط ترش

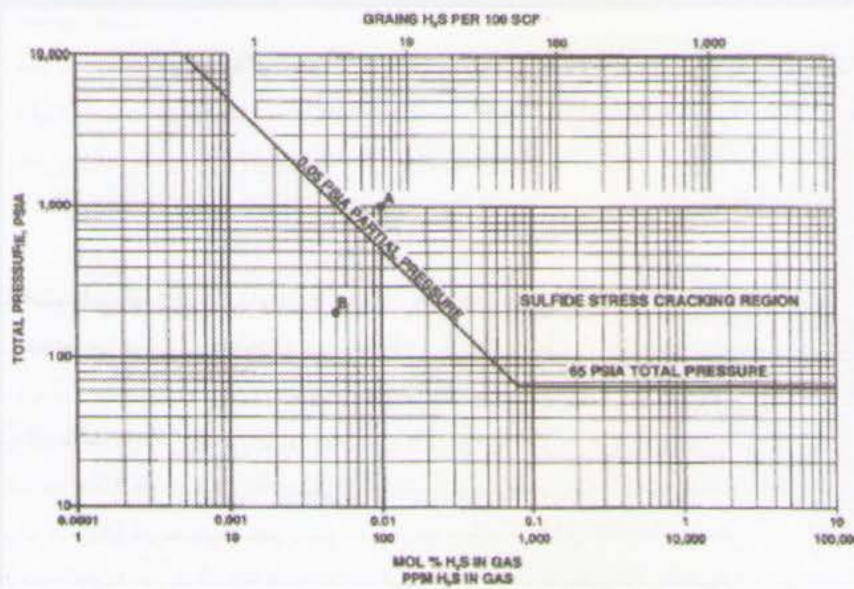
باتوجه به آن که نشت مقدار جزئی H_2S می تواند به محیط زیست و کارکنان آسیب جدی وارد نماید، فاکتور ایمنی نقش مهمی را در انتخاب مواد در محیط های ترش ایقامی کند.

انجمن خوردگی NACE International استاندارد MR0175 را به عنوان راهنمای انتخاب مواد در محیط های ترش منتشر کرده است. در این استاندارد اشاره ای به مسایل مربوط به HIC و SCC نشده است.

در شکل ۱ (استخراج شده از استاندارد MR0175) راهنمای تعیین محیط ترش مشخص شده است. محیط های بالای خط، محیط های ترش بوده و خوردگی تشیی سولفیدی در آن اتفاق خواهد افتاد. در نتیجه مواد باید به گونه ای انتخاب شوند که در برابر SSC مقاومت داشته باشند. به عنوان نمونه در سیستم ترش هنگامی که فشار کل سیستم بیش از 65MPa (0/45psi) و فشار جزئی H_2S بیش از 0/3KPa (0/05psi) باشد، باید از مواد مقاوم در برابر SSC استفاده کرد. در این راستا استاندارد MR0175 فهرستی از مواد قابل استفاده را ارائه کرده است.

نواحی زیر خط در این منحنی محیطی هستند که از نظر این استاندارد ترش نبوده و خارج از حیطه استاندارد MR0175 هستند. راه حل دیگر به جای استفاده از مواد مقاوم در برابر SCC، کنترل محیط است.

استاندارد MR0175 مواد و حالت‌های قابل قبول آنها را فهرست کرده است، اما برای انتخاب بایستی از آخرین ویرایش این استاندارد که در آن آخرین تغییرات لحاظ شده است، استفاده کرد.



شکل ۱- تعریف محیط ترش

روش‌های کنترل خوردگی در محیط‌های ترش

به منظور کنترل خوردگی در محیط‌های ترش، یکی از روش‌های زیر مورد استفاده قرار می‌گیرد:

- ۱- انجام عملیات کامل جداسازی آب و انتقال سیال نم‌زدایی شده
- ۲- به کارگیری آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی
- ۳- استفاده از بازدارنده‌های خوردگی

۴- پایدارسازی pH

در سال‌های اخیر به منظور بهینه کردن هزینه‌های اقتصادی در اجرای پروژه‌های بزرگ، روشی تحت عنوان "Wet Schemes" در حال توسعه و فراگیر شدن است. در این روش نفت و گاز استحصال از چاه‌های دریایی را بدون انجام هرگونه عملیات جداسازی بر روی سکو، توسط خط لوله‌ای چندفازی (گاز، میعانات و آب) به واحد جداسازی واقع در خشکی منتقل می‌نمایند. با توجه به این که در این روش نیازی به حضور کارکنان مستقر بر روی سکو نیست، از نظر اقتصادی صرفه‌جویی کلانی در اجرای پروژه به عمل می‌آید. به کارگیری آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی (CRA) کمک شایانی به این روش نموده است. البته به کارگیری این آلیاژها زمانی مدنظر قرار می‌گیرد که خوردگی فولادهای کربنی را نتوان با روش‌های معمول کنترل نمود. این موضوع زمانی اهمیت پیدا می‌کند که بخواهیم خط لوله‌ای طولانی را از جنس آلیاژهای CRA احداث نماییم که هزینه‌های گزافی را در بر خواهد داشت. به منظور کاهش هزینه‌های این کار می‌توان به جای به کارگیری آلیاژهای CRA، از فولادهای کربنی به همراه روش پایدارسازی pH استفاده کرد.

مکانیزم اصلی

مکانیزم اصلی که در پایدارسازی pH مورد استفاده قرار می‌گیرد به کارگیری یک ماده پایدارکننده شیمیایی قوی است که سبب افزایش pH تا معیار مورد نظر در خط لوله می‌شود. دستیابی به این مهم، با استفاده از مواد معدنی (NaOH, KOH, Na₂CO₃) یا آلی (MDEA, MBTNa) امکان‌پذیر است. این مواد با اسیدهای حاصل از انحلال H₂S و CO₂ واکنش نشان می‌دهند. در نتیجه باعث کاهش خاصیت اسیدی سیال (اسیدیته) شده و زمانی که با H₂S و CO₂ موجود در فاز گاز واکنش می‌دهند، باعث تولید آنیون‌های بی‌کربنات و بی‌سولفید می‌شوند. به علت افزایش pH و بی‌سولفیدها و بی‌کربنات‌ها، محصولات خوردگی که بر روی دیواره فلز تشکیل می‌شوند در برابر واکنش‌های خوردگی، لایه محافظ و پایداری ایجاد می‌کنند. این موضوع منجر به کاهش خوردگی در حدود ۰/۱-۰/۸ mm/y می‌شود.

اصول پایدارسازی pH در محیط‌های ترش

- حفاظت به کمک پایدارسازی pH در محیط‌های ترش بر اساس تشکیل لایه محافظ خوردگی می‌باشد.
- به علت انحلال بسیار کم سولفید آهن تشکیل شده در محیط‌های ترش، لایه محافظ مقاومت خوبی در برابر خوردگی از خود نشان می‌دهد که ضخامت این لایه بستگی به مقدار H₂S موجود دارد (۰/۱ تا ۰/۰۰۱ H₂S/CO₂). همچنین تشکیل لایه سولفید آهن

- با ساختارهای مختلف کریستالوگرافی، بستگی به درجه حرارت و pH محیط دارد.
- درباره تاثیر درجه حرارت می توان گفت که دست یابی به یک لایه محافظ در محدوده دمای ۶۰-۷۰ °C مشکل می باشد. این موضوع به دلیل تمایل به خوردگی حفره‌ای^۸ ناشی از pH پایین است. بنابراین کنترل موثر pH در این درجه حرارت پارامتر اساسی است.
- عدم تمایل به خوردگی حفره‌ای در محدوده دمایی ۶۰-۷۰ °C با رسیدن به pH=7 امکان پذیر است. در این pH، حفاظت کامل به علت ایجاد لایه محافظ سولفید آهن می باشد. حفاظت موثر بدون هیچ گونه آثاری از خوردگی حفره‌ای، در دمای ۱۲۰ °C و ۲۵ °C حتی در pH کمتر از ۶/۵ نیز حاصل می شود.
- باتوجه به آزمایشات انجام شده، سرعت سیال هیچ تاثیری بر این لایه محافظ ندارد.

پارامترهای کلیدی پایدارسازی pH

در محیط های ترش، دست یابی به pH معادل ۷ مدنظر است. میزان غلظت پایدار کننده مورد نیاز می تواند از فرمول های مربوطه محاسبه شود. به عنوان مثال برای دست یابی به pH=۷ در گاز های اسیدی با فشار جزئی (CO₂+H₂S) بین ۱ تا ۴، میزان غلظت پایدار ساز pH بین ۰/۶ M تا ۰/۱۰ متغیر خواهد بود.

تمامی دقت لازم برای حصول اطمینان از دست یابی به pH مورد نظر باید منظور شود که برای نیل به این هدف، باید از روش های دقیق پایش استفاده نمود و نسبت به شوک های عملیاتی که در مقدار pH تغییر و آشفتگی ایجاد می نماید ارزیابی کاملی به عمل آورد. البته باید در نظر داشت که باتوجه به بالا بودن غلظت در این روش، میزان pH بسیار پایدار خواهد بود.

پایدارسازی pH با به کارگیری منواتیلن گلیکول

باتوجه به مطالعات آزمایشگاهی انجام شده، این روش بر پایه تئوری های شیمیایی گاز CO₂ بنیان نهاده شده است. به این منظور گاز های اسیدی H₂S+CO₂ را به صورت گاز CO₂ در نظر گرفته و فرمول های ذیل در مورد آنها به کار برده می شود. باتوجه به حضور آب و دی اکسید کربن در دمای معین، تشکیل اسید کربنیک ناپایدار محتمل می باشد:



$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

باتوجه به این که اسید کربنیک قابل اندازه گیری نیست و به طور مستقیم با فشار جزئی CO₂ می باشد (ppCO₂) معادله فوق به شکل روبه رو نوشته می شود.

$$K = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{ppCO_2}$$

لگاریتم این معادله:

$$\log K = \log[H^+] + \log[HCO_3^-] - \log ppCO_2$$

$$-\log[H^+] = \log K + \log[HCO_3^-] - \log ppCO_2$$

با توجه به این که pH = -log[H⁺] می باشد، بنابراین:

$$pH = pK - \log[HCO_3^-] - \log ppCO_2$$

«منواتیلن گلیکول»، (HO-CH₂-CH₂-OH) MEG به منظور جلوگیری از تشکیل هیدرات (Hydrate) به یک آمین مانند «متیل دی اتانول آمین»، (CH₃-N-(CH₂-CH₂-OH)₂) اضافه می شود.

نقش MDEA احاطه نمودن یون های H⁺ است که به این ترتیب بی کربنات محیط



افزایش یافته و نهایتاً pH بالایی رود. با افزایش pH خوردگی سیال کاهش می یابد. با توجه به این که MEG در مدار بسته ای گردش می کند، مصرف نشده و صرفه جویی قابل توجهی در هزینه ها انجام می پذیرد.

روش اندازه گیری و کنترل pH

با نمونه گیری از آب حاوی گلایکول در خروجی خط لوله، می توان pH را تحت فشار یک بار (1bar) گاز CO₂ در آزمایشگاه اندازه گیری نمود. pH محلول MEG-Water به کمک معادلات ذیل قابل اندازه گیری است:

$$pH = K + \log [pH \text{ stab}] - \log P^*(\%CO_2 + \%H_2S) \quad (1)$$

ثابت تفکیک K =

فشار کلی P =

غلظت پایدار کننده (Mol/L) [pHStab] =

اگر اندازه گیری pH تحت فشار یک بار (1bar) گاز CO₂ انجام شود پس معادله (1) به شکل ذیل در می آید:

$$pH(1 \text{ bar } CO_2) = K + \log [pH \text{ stab}] \quad (2)$$

$$pH = pH(1 \text{ bar } CO_2) - \log (P^*(\%CO_2 + \%H_2S)) \quad (3)$$

نتیجه گیری

استفاده از روش پایدارسازی PH، راه حل مناسبی برای کنترل خوردگی داخلی خطوط لوله چندفازی گاز می باشد که در مقایسه با روش تزریق بازدارنده، مطمئن تر است.

مزایا

- ۱- انتقال مواد شیمیایی مطمئن تر صورت می گیرد زیرا تزریق مقدار قابل توجهی MEG به خط لوله امکان پذیر است.
- ۲- با این روش به راحتی می توان pH را توسط تزریق MEG تنظیم کرد.
- ۳- تهیه و تدارک مواد پایدار کننده از قبیل MEG و MDEA به راحتی امکان پذیر است.
- ۴- برخلاف تزریق بازدارنده که نیاز به تجهیزاتی از قبیل پمپ، مخزن و... دارد، به کارگیری MEG همسو با فرایند تولید، افزایش راندمان را در بر خواهد داشت.
- ۵- کنترل مواد پایدار کننده pH از خشکی امکان پذیر است، در صورتی که کنترل تزریق مواد بازدارنده فقط از دریا باید صورت گیرد. لذا در مورد سکوها برون کارکنان، به کارگیری این روش مطمئن تر خواهد بود. از طرفی با توجه به نصب پمپ های تزریق در خشکی، حفظ و نگهداری و تعمیرات این تجهیزات راحت تر خواهد بود.

محدودیت ها

- ۱- با توجه به این که مسیر چرخش MEG، بسته است اگر مقدار نمک هایی از قبیل کربنات کلسیم افزایش باید امکان مسدود شدن مسیر وجود خواهد داشت. لذا به منظور جلوگیری از ایجاد چنین مشکلاتی، فرایند انحلال رسوبات باید مدنظر قرار گیرد.
- ۲- مقدار اسیدیته سیستم (مقدار CO₂، H₂S و اسیدهای معدنی) به منظور تعیین مقدار تزریق پایدار کننده PH، باید به طور منظم مورد ارزیابی قرار گیرد.
- ۳- باید همواره مخزنی به منظور نگهداری و ذخیره مواد حلال که برای حل نمک ها مورد استفاده قرار می گیرد، در خشکی وجود داشته باشد. ■

۱- مجموعه مقالات دومین کنگره خوردگی در صنایع نفت- بهمن ماه ۱۳۸۱، تهران

2. Metals Handbook, Ninth Edition, Vol 13, Corrosion, ASM International, 1987.

3. Metals Handbook, Ninth Edition, Vol 11, Failure Analysis & Prevention, ASM International, 1986.

4. NACE Standard MR0175, NACE International, 2002.

منابع:

شماره ۲۴ - مرداد ۱۳۸۴