

بررسی روشهای کنترل خوردگی در سیستمهای سه فازي چاهها و لوله های انتقال گاز

نجمه اهل دل

دکتر سیروس جواد پور - دکتر عباسعلی نظربند

● چکیده

برای یک مهندس خوردگی در هر پروژه نفت و گاز، اطمینان از سلامت تجهیزات مهم ترین و اساسی ترین هدف است. این مهم در خطوط لوله و چاههای گاز که در آن یک سیستم سه فازي شامل گاز، میعانات گازی و آب جریان دارد، از اهمیت بیشتری برخوردار است. با توجه به اینکه خوردگی در چاهها و لوله های گاز به دلیل حضور گازهای اسیدی H_2S , CO_2 , O_2 و اسیدهای آلی است، در این مقاله روشهای مختلف پیشگیری و روش جدید تثبیت PH تشریح می شود. در این روش از طریق افزایش PH با افزودن مقادیری مواد موسوم به تثبیت کننده، خطوط لوله انتقال گاز از خوردگی محافظت می شود.

واژگان کلیدی: بازدارنده های خوردگی (Corrosion Inhibitors)، تثبیت کننده PH stabilizer (PH) و مونواتیلن گلیکول (MEG)

● مقدمه

خوردگی یکی از مشکلات عمده در صنایع نفت و گاز به شمار می آید که سالانه مبالغ هنگفتی را به خود اختصاص می دهد. وقفه در تولید، زیان هنگفتی چه از نظر تولید هیدروکربن و چه از نظر هزینه تعمیرات در پی خواهد داشت. بنابراین سلامت تجهیزات

در طول عمر مفید آنها یک مساله اساسی به شمار می آید و انتخاب روش مناسب برای جلوگیری از خوردگی ضروری به نظر می رسد. استفاده از بازدارنده های خوردگی سالهاست که به عنوان یکی از روشهای کارآمد در صنایع نفت و گاز به کار گرفته می شود. بازدارنده ماده ای است که به مقدار کم به سیستم افزوده می شود تا واکنش شیمیایی را کند یا متوقف کند. بازدارنده های مورد استفاده در صنایع نفت و گاز معمولاً از نوع تشکیل دهنده لایه سطحی (Film Former) هستند. این بازدارنده ها با سطح فلز واکنش مستقیم ندارند و با ایجاد لایه محافظی از مواد آلی قطبی بر روی سطح فلز سبب بازدارندگی می شوند. لایه مولکولی اولیه ممکن است پیوندهای قوی از طریق تبادل بار الکتریکی با سطح برقرار کند و به صورت شیمیایی جذب شود، اما لایه های بعدی از طریق پیوندهای ضعیف فیزیکی جذب لایه اول می شوند. وجود گروه های بلند هیدروکربنی، در مولکولهای این

بازدارنده ها یک سد فیزیکی در برابر ذرات خوردنده به وجود می آورد. کارکرد دیگر بازدارنده ها،

کاهش قابل ملاحظه جریان الکتریکی از طریق افزایش

مقاومت اهمی است. (۲)

در سالهای اخیر استفاده از روش جدید تثبیت PH در سیستمهای مختلف گاز مطرح شده و برای اولین بار در ایران در پارس جنوبی فاز ۲ و ۳ توسط شرکت توتال TOTAL FINA ELF مورد استفاده قرار گرفته است. اساس روش تثبیت PH استفاده از گلیکول است. گلیکول به منظور جلوگیری از هیدراته شدن به سیستم افزوده می شود و تثبیت کننده به گلیکول غیر اشباع افزوده می شود. این تثبیت کننده می تواند آلی یا معدنی باشد. این مواد مقدار را بالا برده و سبب تشکیل رسوبات محافظ می شوند. افزایش PH در همه نقاط لوله باعث تشکیل یک لایه محافظ و پایدار کربنات آهن یا سولفید آهن می شود که می تواند از سطوح داخلی خطوط لوله در برابر خوردگی محافظت کند. تثبیت کننده در ساحل همراه با گلیکول بازیافت می شود و



دوباره به سمت سكو (PLATFORM) فرستاده می شود. بعد از آن مقدار کمی افزودنی برای پایدار کردن سیستم و حصول محافظت کامل کافی است. (۳)

● بازدارنده های خوردگی

از جمله راههای کاهش خوردگی استفاده از بازدارنده های خوردگی است. بازدارنده ماده ای است که به مقدار کم به سیستم افزوده می شود تا واکنش شیمیایی را کند یا متوقف کند. وقتی یک بازدارنده خوردگی به محیط خورنده اضافه می شود سرعت خوردگی را کاهش داده و یا به صفر می رساند.

اولین بار یک بازدارنده معدنی به آرسنیت سدیم برای بازدارندگی فولادهای کربنی در چاههای نفت مورد استفاده قرار گرفت تا از خوردگی CO₂ جلوگیری کند. اما به دلیل پایین بودن بازده رضایت بخش نبود.

در سالهای ۱۹۴۵ تا ۱۹۵۰ خواص عالی ترکیبات قطبی با زنجیره های بلند کشف شد. این کشف روند آزمایش بازدارنده های آلی مورد استفاده در چاه ها و لوله های نفت و گاز را دگرگون ساخت. این بازدارنده ها از طریق ایجاد یک لایه محافظ سطحی مانع از نزدیک شدن ذرات خورنده به سطح فلز می شوند. به این نوع بازدارنده ها لایه ساز یا تشکیل دهنده لایه سطحی (Film Forming) می گویند که اغلب پایه آمینی دارند. خوردندگی در چاهها و لوله های گاز به دلیل وجود گازهای H₂S، CO₂ و O₂ و اسید آلی انجام می گیرد. این مواد وقتی خوردندگی پیدا می کنند که در آب حل شده باشند. در این صورت جداره چاه ها، لوله مغزی، خطوط و تاسیسات — چاهی دچار خوردگی شدید می شود. (۵) کاربرد بازدارنده های لایه ساز می تواند به نحو مؤثری از این نوع

خوردگی جلوگیری کند و یا به حداقل برساند. (۴)

● خصوصیات بازدارنده های

خوردگی

— سازگاری با دیگر مواد شیمیایی: از آنجا که در سیستم های گازی ممکن است دو یا چند ماده شیمیایی مورد استفاده قرار گیرد، لذا بازدارنده نباید باعث اثرات جانبی بر روی آنها شود. (برای مثال مواد ضد کف و ضد امولسیون به همراه بازدارنده های خوردگی در صنایع گاز به کار برده می شود.)

— کارایی در شرایط تنش برشی بالا: گاهی اوقات خروج گاز از چاه و یا خطوط لوله، تنش برشی بالایی به وجود می آورد، به همین دلیل مقاومت محافظ در برابر تنش برشی از اهمیت فراوانی برخوردار است و بایستی مورد بررسی قرار گیرد.

— پایداری در برابر دما و فشار بالا: محدوده دما و فشار در چاه ها و مخازن گاز و لوله ها بالاست و بازدارنده باید بتواند این دما و فشار را تحمل کند و در این شرایط پایداری و کارایی خود را از دست ندهد.

— پایداری فیلم محافظ با گذشت زمان: این فاکتور، تعیین کننده روش اعمال بازدارنده و مقدار آن است.

— تشکیل امولسیون: تشکیل امولسیون یکی از بزرگترین مشکلات بازدارنده های نفت و گاز است. بازدارنده های لایه ساز شامل مولکول های فعال سطحی هستند و تشکیل امولسیون را تشدید می کنند. (۵، ۶، ۷، ۸)

— حلالیت بازدارنده: بیشتر روشهای اعمال بازدارنده ها شامل رقیق کردن بازدارنده، با یک حلال مناسب آلی یا آبی است.

— سمیت: به کار بردن بازدارنده ها نباید محیط زیست را دچار آلودگی کند.

● روشهای اعمال بازدارنده ها

- ۱- روش ناپیوسته ۲- روش پیوسته
 - ۳- روش Squeeze
- روش ناپیوسته در مخازن گازی به دو صورت انجام می گیرد:

روش Short Batch: در این روش مواد بازدارنده خوردگی در یک حلال مناسب (آلی یا آبی) حل و با شدت مشخص به داخل لوله مغزی پمپ می شود. محلول بازدارنده در بالای لوله مغزی یک پیستون تشکیل می دهد. برای حصول اطمینان از تشکیل پیستون باید سرعت تزریق بر سرعت تخلیه غلبه کند تا پیستون به آرامی پایین رود و فیلمی از بازدارنده بر روی دیواره تشکیل شود. سپس به مدت چند ساعت چاه بسته می ماند تا پیستون تا انتهای لوله پایین رود و بعد از این مدت جریان گاز از چاه برقرار می گردد تا مجدداً محلول بازدارنده با دیواره تماس پیدا کند و فیلم تشکیل شده تقویت گردد.

روش Full Tubing Displacement: در این روش چاه بسته می شود و محلول بازدارنده رقیق شده با حلال مناسب تزریق می گردد و معمولاً به همراه سیال مناسبی مثل گازوئیل یا گاز نیتروژن جا به جا شده و به طرف پایین می رود؛ پایین رفتن ستونی محلول باعث آغشته شدن کل سطح می شود. این روش نسبت به روش قبل کم هزینه تر است.

● روش پیوسته

مهمترین عامل در تعیین و انتخاب روش تزریق، نوع تکمیل چاه است که به چند نوع تکمیل چاه اشاره می شود.

● Dual Completion: در این نوع تکمیل دو لوله مغزی به صورت موازی یا به گونه ای در نظر گرفته می شود که از بازگشت

بود. به نحوی که لایه های تشکیل شده سطوح را محافظت می کردند. مطالعات و آزمایشهای بعدی نشان دادند که می توان این روش را جایگزین استفاده از بازدارنده های خوردگی نمود. در راستای برنامه های تحقیقاتی، این روش برای اولین بار در سن جورجیوی ایتالیا مورد استفاده قرار گرفت. گاز این میدان شیرین (فاقد H₂S و فقط شامل CO₂) بود. این روش در میدان مذکور با موفقیت روبرو شد. در دهه ۸۰ این روش در میدانی گاز شیرین به صورت روش مکمل مورد استفاده قرار گرفت. در دهه ۹۰ نیاز به پرداختن به این روش به عنوان یک تکنیک دیده می شد. بنابراین در کنفرانس بیج المللی انسیتیوی مهندسان خوردگی

● روش Squeeze

در این روش پس از بستن چاه، محلول بازدارنده با فشار از طریق لوله مغزی به درون چاه پمپ می شود. هدف این است که محلول بازدارنده به درون خلل و فرج سازند نفوذ کند. این روش در چاههای مختلف می تواند استفاده شود. دوره های تزریق بستگی به نوع بازدارنده، طبیعت سازند تولیدی و سرعت تولیدی دارد. چاه پس از عملیات تزریق در مدار تولید قرار می گیرد. در ابتدا غلظت بازدارنده در گاز تولیدی زیاد است و در همین فاصله زمانی فیلم محافظ روی سطح تشکیل می شود. پس از مدتی غلظت بازدارنده کاهش می یابد و در ادامه تولید فیلم محافظ تقویت و ترمیم می شود. (۴،۸)

متحداالمرکز در چاه رانده می گردد که از لوله کوچکتر به منظور تزریق بازدارنده خوردگی استفاده می شود. سرعت تزریق ماده به گونه ای در نظر گرفته می شود که از بازگشت محلول بازدارنده به سمت بالا جلوگیری شود.

● **Capillary or Small Bore Tubing**: در این نوع تکمیل چاه، یک لوله با قطر کم به موازات لوله مغزی در فضای بین لوله مغزی و دیواره رانده می شود و تزریق بازدارنده از این مسیر انجام می گیرد.

● **Side Packer Mandrel Valve**: در این نوع تکمیل فضای بین لوله مغزی و دیواره که annulus نامیده می شود، از بازدارنده پر می شود در حالتی که فشار بر روی ستون مایع از فشار لوله مغزی بیشتر شود بازدارنده به داخل لوله مغزی تزریق می گردد. از معایب این روش طولانی بودن زمان ماندن بازدارنده در فضای بین دیواره و لوله مغزی است. (۵،۸)

● **Low Cast Completion**: در این نوع تکمیل، فضای بین دیواره و لوله مغزی توسط پمپ سرچاه از بازدارنده پر می شود و از طریق سوراخهای روی لوله مغزی که کمی بالاتر از Packer وجود دارد، محلول به داخل لوله مغزی تزریق می گردد در این نوع، بازدارنده باید از پایداری حرارتی بالایی برخوردار باشد.

● **Packerless Completion**: در این نوع تکمیل چاه، Packer وجود ندارد و فضای حلقوی به لوله مغزی چاه مرتبط است و تزریق از محل سرچاه به داخل فضای حلقوی و در نهایت در لوله مغزی صورت می گیرد. پایداری حرارتی بازدارنده با توجه به زمان ماندن طولانی و مشکلات عملیاتی در پمپهای تزریق از مشکلات این نوع تکمیل است. [۵،۶،۷]



● روش تثبیت PH

تاریخچه روش تثبیت PH

تکنیک تثبیت PH در دهه ۷۰ از یک مشاهده ساده سرچشمه گرفت. در آن سالها مشاهده شد که در واحدهای دهیدراته سازی گاز که گلیکول را به کار می برند، به ندرت خوردگی چشمگیری مشاهده می شود. علت این امر PH بالای آن واحدها

موسوم به NACE شرکت های بزرگ نفتی شامل STAT OIL، TOTAL FINA ELF، AGIP، SHELL و BP یک پروژه تحقیقاتی را در انسیتیوی انرژی نروژ (LFE) راه اندازی کردند. اولین فاز این پروژه اثبات کارایی روش تثبیت PH به عنوان یک روش کنترل خوردگی در خطوط لوله چند فازی گاز شیرین بود. بر اساس این

ایچ و همچنین آزمایش‌های مختلف، استفاده از بازدارنده های خوردگی در سیستمهای شیرین (فاقد H₂S) کاملاً کنار گذاشته شد.

در دهه ۸۰ و ۹۰، شرکت توتال، TOTAL، FINA ELF تعداد زیادی از میدین را در نروژ و هلند با به کار بردن روش تثبیت PH محافظت کرد. روش تثبیت PH امروزه کاملاً شناخته شده است و برای سیستمهای گازشیرین که در آنها گلیکول مصرف می شود، به کار می رود. کاربرد این روش برای سیستمهای ترش، نسبتاً جدید است. در سال ۱۹۹۸ شرکت توتال در LFE، با ام آزمایشهایی، روش تثبیت PH را برای خط لوله گاز ۱۰۵ کیلومتری ۳۲ بجی دریایی در پارس جنوبی ایران انتخاب کرد. این خطوط یک سال است که راه اندازی شده است.

● جنبه های تئوری حفاظت و کنترل

کنترل کلی تثبیت PH براساس به کار بردن یک باز قوی به عنوان تثبیت کننده برای افزایش PH در همه نقاط لوله است. نیل به این هدف به کمک طیف وسیعی از مواد شیمیایی بازی چه از نوع آلی (MDEA, MBTNa) و چه از نوع معدنی (NaCO₃, NaOH, KOH) میسر می شود. این بازها اسیدیته حاصل از گازهای اسیدی H₂S, CO₂ را کاهش می دهند. در نتیجه اسیدیته سیال در اثر تولید آنیون های بی کربنات و بی سولفید کاهش می یابد. در اثر افزایش مقدار بی کربنات و بی سولفید، محصولات خوردگی در PH مورد نظر بر روی سطح فلز شکل می گیرند و یک حفاظت پایدار در برابر ذرات خورنده به وجود می آورند.

● فاکتورهای کلیدی محافظت در سیستمهای شیرین

اولین تحقیقات در مورد کارایی این روش بر روی سیستمهای شیرین انجام گرفت. هدف این برنامه بررسی کارایی انواع تثبیت کننده های آلی و معدنی شامل اندازه گیری خوردگی در حلقه جریان (Flow Loop) و سلول شیشه ای (glass cell) و همچنین بررسی دقیق خصوصیات لایه های خوردگی تشکیل شده بر روی سطح فلز بود. زیرا این لایه ها فاکتورهای کلیدی در کنترل خوردگی هستند. نتایج این تحقیقات در زیر آمده است:

- کارایی روش تثبیت PH بستگی به محافظت لایه های محصولات خوردگی دارد.

- در شرایط شیرین لایه محصول خوردگی کربنات آهن است. مقدار محافظت این لایه و زمان لازم برای دستیابی به محافظت کامل، به دو پارامتر بستگی دارد:

● PH محل مورد نظر (بستگی به فشار جزئی CO₂ و غلظت تثبیت کننده دارد)

● دما: سریعترین تشکیل لایه محافظ در بالاترین دما صورت می گیرد. طولانی ترین زمان برای تشکیل لایه محافظ در دمای کمتر از ۴۰ درجه سانتیگراد است.

دیگر پارامترها، مثل شرایط اولیه سطح فلز و مقدار آهن حل شده در سیال به عنوان فاکتورهای ثانویه معرفی شده اند و بر سینتیک تشکیل لایه ها اثر گذارند.

- PH محل برابر با ۵/۶ محافظت را در شرایط شیرین کاملاً تضمین می کند.

- تثبیت کننده های آلی و معدنی کارایی یکسانی را از نقطه نظر خوردگی ایجاد می کنند. هر دو، آنیونهای بی کربنات

می سازند و انتخاب آنها براساس شرایط محیطی، در دسترس بودن و ایمنی است. (۱۰)

● فاکتورهای کلیدی محافظت در سیستمهای ترش

اساس روش تثبیت PH در محیط های حاوی H₂S (محیط های ترش) مشابه با محیط های شیرین (فاقد H₂S) است. اما تفاوت های اساسی زیر را باید در نظر گرفت:

● در محیط های ترش هم مشابه محیط های شیرین تشکیل لایه محافظ محصولات خوردگی، اساس محافظت است.

● به دلیل حلالیت بسیار کم سولفید آهن، در مقایسه با کربنات آهن، (۱۰۰۰ برابر کمتر) لایه سولفید آهن محافظت بهتری نسبت به کربنات آهن دارد و به محض اینکه مقادیر H₂S به میزان لازم برسد، لایه سولفید آهن تشکیل می شود. سولفید آهن بسته به PH و دما، در انواع شکلهای کریستالی (مکعبی، پیرویت و پیریت) تشکیل می شود این سولفیدها در PH مشخص، قابلیت حفاظت مختلفی دارند.

● با توجه به تأثیر دما کمترین محافظت در محدوده ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد وجود دارد. در این دما و در PH های کم، تمایل به حفره دار شدن در فولاد دیده می شود. بنابراین کنترل PH در این دما حیاتی است. در PH برابر با هفت در دمای ۶۰ تا ۷۰ درجه سانتیگراد (بحرانی ترین دما) هیچ تمایلی به خوردگی دیده نمی شد و لایه های سولفید آهن هم بیشترین حفاظت را در همین PH داشتند.

● همان طور که انتظار می رود، سرعت جریان سیال تأثیری بر کیفیت محافظت در کل طول لوله ندارد.

● بحث و نتیجه گیری

روش تزریق بازدارنده به عنوان یکی از روش های کنترل خوردگی از دیرباز در صنایع گاز مورد استفاده قرار می گرفته است. در زیر به مقایسه این روش با روش تثبیت PH می پردازیم:

● در شرایطی که MEG در سیستم به کار نمی رود و مشکلات هیدراته شدن وجود ندارد، استفاده از یک تثبیت کننده PH و بازیابی آن در انتهای خط لوله مقرون به صرفه نیست.

● اطمینان از محافظت خط لوله در روش تثبیت PH نسبت به تزریق بازدارنده بیشتر است زیرا مقدار PH در کل خط لوله در حد تشکیل محصولات خوردگی است.

● در مواردی که چاههای گاز دریایی هستند، تزریق بازدارنده بر روی سکو نیازمند افرادی برای تعمیر و نگهداری پمپ های تزریق است. در صورتی که در روش تثبیت PH سکو بدون سکنه رها می شود و عملیات از ساحل کنترل می شود.

● در روش تثبیت PH در تجهیزات بازیابی، مقادیر زیادی نمک و رسوب کربناتی به وجود می آید که بایستی با استفاده از مواد ضد رسوب در این تجهیزات، آنها را کنترل کرد.

● کنترل منظم PH در خطوط لوله و بررسی مقادیر گازهای اسیدی، در روش تثبیت PH ضروری است در حالی که در تزریق بازدارنده نیازی به این کار نیست.

● ایجاد کف، تشکیل امولسیون و تجزیه حرارتی بازدارنده ها و بررسی کنترل کیفیت آنها، قسمت عمده فعالیت های آزمایشگاههای هر میدان است که در روش تثبیت کاملاً حذف می شود.

انتخاب یک روش مناسب کنترل خوردگی، بستگی به شرایط محیطی و نکات مذکور دارد و با توجه به آزمایشهای مختلف انجام می گیرد.

● پایش خوردگی در روش تثبیت PH

پایش خوردگی از طریق بررسی مداوم PH صورت می گیرد. مقدار PH نباید کمتر از حد مورد نظر باشد. در صورت مناسب بودن مقدار PH می توان از محافظت در کل خط لوله اطمینان حاصل کرد. با استفاده از پروب PH می توان مقدار PH را بررسی کرد. این راه حل فوق العاده است. زیرا پایش به صورت اتوماتیک انجام می گیرد. اما کاربرد این پروبها در سیستم های ترش توصیه نمی شود. بنابراین شرکت توتال PH محیط را از طریق بررسی آب گلیکول دار در شرایط آزمایشگاهی (فشار 1 bar گاز CO₂) ارزیابی می کند.

PH مخلوط MEG و آب از طریق معادله زیر محاسبه می شود:

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

K: ثابت جدایش است که به مقدار گلیکول بستگی دارد.
P: فشار کل گاز

[pH stab]: غلظت تثبیت کننده با واحد مول بر لیتر.

در اندازه گیری در شرایط آزمایشگاهی مذکور معادله به این صورت تغییر می کند:

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

سپس مقادیر به دست آمده در آزمایشگاه از طریق معادله زیر به Ph محیط تبدیل می شود:

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

همچنین پایش خوردگی با استفاده از کوپن ها و پروبهای الکتریکی در موقعیت ساعت شش در ورودی و خروجی خطوط انجام می گیرد.

● منابع و مراجع

- 1-C.Patton "Corrosion Engineer", Ch,4,p71, 1990
- 2- Herbert.E.townsend, Thomson W.Cape and keneth B.Tator, "Corrosion Inhibitors for oil & Gas Production", ASM Handbook, Vol. 13, 1990
- 3- www.nurehemicals.com
- 4- J.L.Crolet and J.P.Samaran
- 5- C.C. Nathan, corrosion inhpiotors "NACE publication, 1973
- 6- V.S.Sastri, corrosion inhibitors principles and application", willey 1998
- 7- S.Webster, D.Harrop, A.J.Mc Mahon " Corrosion Inhibitor Selection for Oil Fiels Pipe Lines ", Corrosion/93, Paper No.109, NACE, 1993
- 8- D.F.Ho-Chung, A.I Williamson, " corrosion Experiences and Inhibition Practices in Wet Sour Gas Gathering Systems", Corrosion/87, Paper No.46
- 9- J.L.Crolet and J.P.Samaran "Use of antihydrate for the prevention of CO₂ corrosion in long crude gas lines ", NACE CORROSION 93-paper 102-New Orlean (1993)
- 10- T.C. Chevrot, M.Bonis, "Use of PH stabilization for corrosion control of long multiphase pipeline", BIP1 conference, Iran, Tehran (2002)

نجمه اهل دل - دانشجوی کارشناسی ارشد خوردگی. دانشگاه شیراز