

جلوگیری از خوردگی در محیط های گازی ترش با روش پایداری سازی PH

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



برنامه ریزی، تحقیق و توسعه

قسمت اول

چکیده

مباحث اقتصادی در تدوین برنامه های جلوگیری از خوردگی تاسیسات، خطوط لوله و پالایشگاه ها، نقش بسزایی دارد. این موضوع در بهره برداری، فراروش و انتقال نفت و گاز باتوجه به محیط های متنوع خورنده ($\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{S}, \text{CO}_2, \dots$) جایگاه ویژه ای را به خود اختصاص داده است. علی رغم این که انتقال سیالات چندفازی خصوصاً در مناطق دریایی، بدون انجام هرگونه عملیات جداسازی بر روی سکو، هزینه های اقتصادی را به نحو چشمگیری کاهش می دهد، اما از دیدگاه مدیریت خوردگی، مشکلات و مسایل عدیده ای را به وجود می آورد. این مقاله سعی نموده تکنولوژی نوینی را که اخیراً در دنیا، خصوصاً مناطق دریایی مورد استفاده قرار گرفته است بر شمرده و مزایا و معایب آن را در مقایسه با روش های متداول ارزیابی نماید.

مقدمه

خوردگی در میادین نفت و گاز حاوی H_2S از آن جهت حایز اهمیت است که مقابله با خوردگی در این محیط ها باتوجه به تنوع مکانیزم های موجود، مستلزم صرف وقت، هزینه و کارشناسی بیشتری بوده و انتخاب آلیاژهای مناسب را پیچیده تر نموده است. اولین حادثه خوردگی تنشی سولفیدی در سال ۱۹۵۰ میلادی در کانادا گزارش شده، هرچند پیش از آن برداشت نفت و گاز از میادین حاوی سولفید هیدروژن مرسوم بود، اما باتوجه به فشار پایین چاه های تولیدی، تنها خوردگی عمومی در این چاه ها تجربه شده بود. پس از این حادثه NACE با تشکیل کمیته های کارشناسی اقدام به تدوین استاندارد MR0175 کرد که در آن «محیط ترش» و مشخصات آن تعریف شد. بر اساس مفاد این استاندارد محیط گازی ترش به محیطی اطلاق می شود که دارای فشار کل حداقل 65psi بوده و فشار جزئی H_2S در گاز بیش از 0/05psi باشد. خوردگی مواد در محیط های ترش انواع گوناگونی دارد که به صورت های زیر خود را نشان می دهد.

خوردگی تنش سولفیدی (SSC)²

خوردگی تنش سولفیدی، هنگامی اتفاق می افتد که در مخزن هیدروکربنی، H_2S وجود داشته و در تماس با فولادهای پراستحکام قرار گیرد. خوردگی تنش سولفیدی، یک پدیده تدریجی بوده که شکست قطعه در تنش به مراتب پایین تر از استحکام تسلیم مواد اتفاق می افتد. برای رخ دادن SSC سه فاکتور بایستی همزمان حضور داشته باشند. تنش کششی بر روی قطعه اعمال شود (به صورت اعمالی یا پسماند) مواد مصرفی، مستعد به این نوع خوردگی باشد (به عنوان نمونه API5AX, grade P110) و فاکتور آخر وجود عامل ترد کننده در محیط است (در رابطه با SSC، سولفید هیدروژن).

خوردگی تنش سولفیدی اساساً یک پدیده تدریجی هیدروژنی است. طی این پدیده اتم های هیدروژن عامل ترک خوردگی، درون فولاد نفوذ می کنند. مکانیزم های زیادی برای تشریح این رخداد پیشنهاد شده است. هیدروژن بر روی سطح فولاد در اثر واکنش خوردگی ایجاد می شود. آهن با H_2S واکنش داده و سولفید آهن و هیدروژن تولید می کند. هیدروژن به صورت اتمی بر روی سطح فولاد (یا سولفید) تشکیل می شود. هیدروژن اتمی تولید شده ممکن است با هیدروژن اتمی درون فولاد نفوذ کرده و منجر به تدریجی هیدروژنی یا خوردگی تنش سولفیدی شود. سولفید هیدروژن از ترکیب اتم های هیدروژن ممانعت به عمل آورده و شرایط مساعد نفوذ هیدروژن درون فولاد را فراهم می کند.

یونیزه شدن سولفید هیدروژن برای وقوع خوردگی تنش سولفیدی لازم است پس آب باید در محل حضور داشته باشد. پارامترهای موثر بر روی مقاومت فولاد در برابر خوردگی تنش سولفیدی عبارتند از غلظت H_2S ، PH، دما، سطح، استحکام و کار سرد.

ترک القایی هیدروژنی (HIC)⁴

ترک القایی هیدروژنی که با عناوین ترک خوردگی پلکانی و یا ترک خوردگی تاوولی شناخته می شود، در فولادهای کم استحکام دیده می شود. به عنوان نمونه در فولادهای با استحکام کششی کمتر از 550Mpa (80Psi) ترک القایی هیدروژنی تجربه شده است. این سطح استحکام بر روی خطوط لوله وجود دارد.

این نوع خوردگی SSC در اثر واکنش سولفید هیدروژن یا فولاد در حضور آب به وقوع می پیوندد. همچنین مانند حالت قبل هیدروژن اتمی درون فولاد نفوذ کرده و برخلاف آن اتم های هیدروژن درون عیوب داخلی فولاد به تله افتاده و تشکیل گاز هیدروژن می دهند. این عیوب شامل نقاط سخت ناشی از تغییرات ساختاری و دوپوستگی های می شوند. به هر حال ناخالصی های سولفید منگنز اصلی ترین مناطق تشکیل گاز هیدروژن هستند. این نوع ناخالصی در حین نورد و کار مکانیکی بر روی فولاد به صورت کشیده در آمده و در نوک آنها مناطق پرتنش حین تشکیل هیدروژن گازی ایجاد می شود. پس از شروع و رشد ترک ها، آنها به همدیگر وصل شده و به صورت پلکانی در می آیند. برای وقوع این نوع خوردگی تنش اعمالی لازم نیست.

کاهش هیدروژن با روش کاهش خوردگی یکی از راه های جلوگیری از HIC است. روش بعدی ممانعت از HIC کنترل آن طی فرایند ساخت مواد می باشد کنترل شکل ناخالصی های سولفید منگنز در فولاد خطوط لوله بهترین روش کاهش تمایل به وقوع HIC در این مواد است. ناخالصی های کشیده شده سولفید منگنز با توجه به شکل آنها در نقاط پرتنش نوک

ناخالصی‌ها برای شروع و رشد ترک‌های HIC مستعد هستند. با این حال اضافه کردن کلسیم و عناصر نادر خاکی منجر به کروی شدن ناخالصی‌های سولفیدی شده و با توجه به سختی آنها حین عملیات نورد، به صورت کروی باقی می‌مانند. به علاوه کاهش مقدار گوگرد فولاد تمایل به HIC را کاهش می‌دهد. اضافه کردن عناصری مانند مس به مقدار ۰/۲۵ درصد و در نتیجه کاهش نفوذ هیدروژن روش دیگری است.

خوردگی تنش (SCC)^۵

برای وقوع این مکانیزم همانند SSC وجود همزمان تنش کششی، مواد مستعد و محیط خورنده ضروری است. در صنایع نفت و گاز مواد مستعد به SCC فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و آلیاژهای پایه نیکلی هستند. مکانیزم‌های متفاوتی برای توضیح خوردگی تنشی پیشنهاد شده است. تفاوت در مکانیزم‌های پیشنهادی بستگی به نوع مواد و محیط خورنده داشته و مکانیزم یکتواختی برای توضیح خوردگی تنشی وجود ندارد.

فولادهای زنگ‌نزن آستنیتی و آلیاژهای پایه نیکلی با توجه به تشکیل فیلم محافظ بر روی آلیاژ و نرخ خوردگی کم آنان در صنایع نفت و گاز کاربرد دارند. اما یون‌های کلریدی (نام خوردگی تنشی کلریدی از آن منبعث شده است) به همراه سولفید هیدروژن و یا به تنهایی باعث تخریب فیلم محافظ شده، به صورت حفره‌های کوچک نمایان می‌شود. حفره‌های کوچک به عنوان آند عمل کرده و باقی فیلم اکسیدی به صورت کاتد عمل می‌نماید و نسبت سطح نامطلوب، منجر به رشد حفره‌ها می‌شود. محلول درون حفره‌ها به علت واکنش خوردگی، اسیدی شده و روند خوردگی را تشدید می‌نمایند. ترکی در ته حفره به واسطه تمرکز تنش در آن، شکل می‌گیرد و به علت وجود تنش کششی رشد می‌کند. ترک‌ها معمولاً در جهت مرز دانه‌ها رشد می‌کنند زیرا این نقاط از نظر الکتروشیمیایی مستعدتر از خود دانه‌ها هستند. این مکانیزم مسیر فعال خوردگی (active-path Corrosion) نام دارد و یکی از چند مکانیزم محتمل است. خوردگی تنشی کلریدی معمولاً در دمایی بین $65-95^{\circ}\text{C}$ ($150-200^{\circ}\text{F}$) اتفاق می‌افتد.

استفاده از آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی در میداین نفت و گاز ترش، برای به حداقل رساندن کاهش وزن ناشی از خوردگی است. این آلیاژها شامل آلیاژهای پایه نیکلی، فولاد زنگ‌نزن آستنیتی و فولادهای زنگ‌نزن دوبلکس هستند. استفاده از چنین آلیاژهایی به خصوص در کاربردهای دریایی که جلوگیری از خوردگی مشکل و پرهزینه است، بیشتر مرسوم می‌باشد. آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی با تشکیل لایه محافظ و محافظت از فلز پایه در برابر محیط خورنده، نرخ خوردگی کمی از خود نشان می‌دهند. عموماً با افزایش دما و کلرید و سولفید هیدروژن، امکان خوردگی تنشی این آلیاژها افزایش می‌یابد. در بیشتر حالات همراهی H_2S و کلرید وجود دارد و در حالی که هر کدام به تنهایی منجر به SCC نمی‌شوند، همراهی آنها منجر به وقوع SCC خواهد شد. در بیشتر حالات همراهی H_2S ، کلرید و همچنین وجود گوگرد به صورت عنصر، تمایل به SCC را افزایش می‌دهد. دلیل این امر پیچیده اما احتمالاً ناشی از انتقال پتانسیل به محدوده‌ای است که در آن ترک خوردگی دیده می‌شود.

تمایل به خوردگی تنشی شدیداً به دما بستگی دارد و با بالا رفتن دما تمایل به SCC افزایش می‌یابد. در حالی که آلیاژهای مقاوم در برابر خوردگی اغلب در جایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که بازدارنده‌ها در آن محیط به واسطه بالا بودن دما بی‌اثر هستند. ■

ادامه دارد