

Internal corrosion of sour gas transmission pipelines and Role of internal FBE coatings for corrosion control

Abstract

High temperature, pressure and severe corrosive environments are the well known characteristics of sour gas transmission pipelines. Various corrosion mechanisms are present in the sour gas environment, however, Hydrogen corrosion and Hydrogen blistering are the most destructive. To prevent corrosion of sour gas pipelines, the most common practices are the use of sour grade alloys and anti-corrosion internal coatings. Most coatings permit ingress of H_2S and CO_2 into the coating, which can cause blistering when pressure is released quickly. This can lead to premature failure of the internal coatings. To help select an effective internal corrosion coating, field experience data and chemical resistance tests such as Autoclave testing are the most effective basis for decision making. Modern polymeric FBE coatings based on Epoxy-Phenol and Novalac resins have been specially developed for use in highly aggressive sour mediums conditions. The use of the special internal FBE coatings is the simplest and the most economic solution, and when used in conjunction with sour grade steel alloys is the most effective solution for corrosion mitigating. The smooth surface of the internal FBE coatings also minimizes pressure losses in the pipeline and provides increased flow efficiency of the gas up to 30%. This reduces the investment for compression stations and energy cost to run these stations over the life of the pipeline.

Keywords: Sour gas, FBE, Internal Coating, Corrosion, H_2S

خوردگی سطح داخلی خطوط لوله انتقال گاز ترش و نقش پوشش‌های داخلی FBE در کنترل خوردگی

چکیده

دما و فشار بالا و محیط شیمیایی شدیداً خورنده از مؤلفه‌های خطوط لوله انتقال گاز ترش می‌باشند. مکانیسم‌های خوردگی گوناگونی را می‌توان در محیط گاز ترش برشمرد اما در این بین خوردگی‌های هیدروژنی و تورم هیدروژنی جزو مخربترین مکانیسم‌های موجود می‌باشند. مهمترین راهکارهای کنترل خوردگی در خطوط لوله انتقال گاز ترش استفاده از لوله‌های فولادی آلیاژی مخصوص گاز ترش و پوشش‌های داخلی محافظ خوردگی می‌باشند. اغلب پوشش‌ها درجاتی از نفوذپذیری در مقابل H_2S و CO_2 را نشان می‌دهند که منجر به تاول‌زدگی در هنگام افت فشار و خرابی زود هنگام پوشش می‌گردد؛ بنابراین در انتخاب یک پوشش داخلی با کارایی بالا، داده‌های منتج از تجربیات میدانی و آزمون‌های مقاومت شیمیایی پوشش (مثلاً آزمون اتوکلاو)، مهمترین معیارهای تصمیم‌گیری به شمار می‌روند. امروزه پوشش‌های پلیمری FBE بر پایه رزین‌های اپوکسی- فنول و اپوکسی نوالاک برای کاربری در محیط‌های شدیداً خورنده گاز ترش تدارک دیده شده‌اند. اعمال پوشش‌های ویژه داخلی FBE، آسانترین و اقتصادی‌ترین راه‌حل و در عین حال کاربری توامان این پوشش‌ها با فولاد آلیاژی مخصوص گاز ترش، مؤثرترین راهکار کنترل خوردگی است. سطح صاف پوشش‌های داخلی FBE نیز نقش انکارناپذیری در تقلیل افت فشار گاز و در نتیجه بهبود جریان‌پذیری سیال تا ۳۰٪ دارد، این ویژگی همچنین هزینه‌های تأمین فشار و مصرف انرژی را در طول بهره‌برداری خط لوله کاهش می‌دهد.

واژگان کلیدی: گاز ترش، FBE، پوشش داخلی، خوردگی، H_2S

مقدمه

خوردگی، پدیده اکسایش مواد در مسیر دستیابی به سطوح پایین تر انرژی و پایداری بالاتر است، بنابراین کنترل خوردگی مستلزم صرف انرژی و لاجرم هزینه است. آثار زیانبار پدیده خوردگی در دنیای صنعتی امروز تقریباً در تمام صنایع به چشم می خورد. از آنجا که حذف کامل خوردگی امری غیرممکن است، بنظر می رسد اجرای روش های مناسب کنترل خوردگی، اقتصادی ترین راه حل ممکن باشد.^۱ (NACE) ضرر و زیان ناشی از خوردگی را تنها در ایالات متحده آمریکا بالغ بر ۳۰۰ میلیارد دلار در سال برآورد کرده است که از این مقدار حدود ۱۵۰ میلیارد دلار از طریق به کارگیری روش های مهندسی کنترل خوردگی قابل پیشگیری است. تخمین زده می شود که از این میزان هزینه های خوردگی سازه های فولادی لوله ای (Tubular goods) اعم از خطوط لوله و سازه های فولادی صنعت حفاری از جمله تیوبینگ و کیسینگ ها به تنهایی بالغ بر میلیارد ها دلار گردد^(۱).

امروزه سیالات استحصال شده از چاه های نفت و گاز از غیره خورنده تا بسیار خورنده طبقه بندی می شوند، بنابراین محافظت خطوط لوله در مقابل خوردگی در شرایط محیطی متفاوت اعم از محیط شیمیایی و محیط فیزیکی خصوصاً زمانی که سیال عبوری از نوع "ترش" باشد، از ظرایف خاصی برخوردار بوده و نیازمند دانش فنی و تجربه بالایی است. گاز ترش (Sour gas)، گاز طبیعی با بیش از ۱٪ سولفید هیدروژن (H_2S) و یا بر اساس تعریف دقیق تر استاندارد CSA Z662 گازی است که فشار جزئی H_2S در آن بیش از ۳۵ kPa / ۰ باشد. گازهای سولفید هیدروژن و دی اکسید کربن (CO_2) در زمره مخرب ترین عوامل خوردگی فولاد طبقه بندی می شوند و حضور آب در محیط نیز روند خوردگی فولاد را شتاب می بخشد.

به دلیل تنوع مکانیسم های خوردگی روش های کنترل خوردگی نیز متفاوت و متنوع می باشند. پرواضح است انتخاب روش یا روش های موثر حفاظت از خوردگی می بایست بر اساس ماهیت عوامل بالفعل و بالقوه خوردگی طرح ریزی گردد. مهمترین روش های کنترل خوردگی در حوزه انتقال گاز ترش را می توان به کارگیری لوله های فولادی آلیاژی با گرید خاص گاز ترش، پوشش های داخلی محافظ خوردگی، تزریق بازدارنده های خوردگی (Corrosion inhibitors) و حفاظت کاتدی نام برد. ذکر این نکته ضروری است روش های مذکور از نظر اثربخشی هم سنگ نیستند؛ به عنوان نمونه بازدارنده های خوردگی و حفاظت کاتدی تنها به عنوان فرآیند کمکی و پشتیبان قابل اجرا هستند و بطور مستقل قادر به کنترل خوردگی در محیط گاز ترش نیستند، در عین حال استفاده از لوله های ساخته شده از فولاد آلیاژی خاص و یا اجرای پوشش های پودری داخلی بر روی لوله های کربن استیل هر یک به تنهایی به عنوان یک راه حل قابل طرح و اجرا می باشند ولی تجربه نشان داده است که ترکیب دو روش اخیر نتیجه فوق العاده در پی خواهد داشت. به عبارت دیگر با اجرای پوشش های داخلی بر روی خطوط لوله انتقال گاز ترش که از فولاد مخصوص ساخته شده اند، نرخ خوردگی به حداقل ممکن خواهد رسید و این در حالی است که منافع اقتصادی این روش ترکیبی از نظر افزایش ظرفیت انتقال و کاهش هزینه های تأمین فشار گاز بسیار مورد توجه است.

این مقاله به بررسی خوردگی در محیط گاز ترش و نقش پوشش های FBE داخلی در کنترل خوردگی و تقویت جریان سیال می پردازد. پوشش های پودری داخلی بر پایه رزین های اپوکسی، موسوم به اپوکسی اتصال ذوبی (Fusion-Bonded Epoxy) که به اختصار پوشش های داخلی FBE خوانده می شوند، موثرترین و با سابقه ترین پوشش داخلی خطوط لوله و سایر سازه های فولادی صنعت نفت و گاز که در معرض گاز ترش هستند، می باشند.

خوردگی در محیط گاز ترش

مدل های متعددی برای تخمین نرخ خوردگی (Corrosion rate) در محیط گاز ترش ارائه شده است. معادله (۱) بیانگر یکی از مدل های مطرح در این زمینه است که به مدل $SwRI^{ii}$ شهرت دارند^(۲).

i. NACE International - The Corrosion Society

ii. Southwest Research Institute, San Antonio, Texas, USA

$$mm/year: da/dt = k \times C_I \times 0.0254 \times \left[\frac{8.7 + 9.86 \times 10^{-3}(O_2) - 1.48 \times 10^{-7}(O_2)^2 - 1.31(pH) +}{4.93 \times 10^{-2}(pCO_2)(pH_2S) - 4.82 \times 10^{-5}(pCO_2)(O_2) - 2.37 \times 10^{-3}(pH_2S)(O_2) - 1.11 \times 10^{-3}(O_2)(pH)} \right] \quad (1)$$

در این مدل، a معرف عمق خوردگی، t زمان، pCO_2 فشار جزیی دی اکسید کربن، pH_2S فشار جزیی سولفید هیدروژن، O_2 غلظت اکسیژن (بر حسب ppm)، k ضریب تصحیح مدل و C_I ضریب تصحیح مربوط به بازدارنده خوردگی می باشد. این معادله نشان می دهد که نرخ خوردگی نسبت مستقیمی با غلظت هر یک از گونه های خورنده مانند CO_2 ، O_2 و H_2S به تنهایی و احتمال بر هم کنش دو به دوی این عوامل و نیز میزان pH محیط دارد. مکانیسم های عمومی خوردگی ناشی از واکنش اکسیژن و آب با سطح فولاد بخوبی شناخته شده اند. (معادلات ۲ تا ۴)



اما در محیط گاز ترش علاوه بر مکانیسم های مذکور بدلیل حضور دی اکسید کربن و سولفید هیدروژن، سازه های فولادی در معرض اقسام جدیدی از خوردگی قرار می گیرند (جدول ۱). خوردگی شیرین (Sweet corrosion) که نتیجه حمله CO_2 به فولاد در حضور آب است منجر به تشکیل اسید کربنیک و حل شدن فولاد مطابق معادلات (۵ و ۶) می گردد؛ از طرف دیگر خوردگی ترش (Sour corrosion) نتیجه حمله H_2S به فولاد است که با تولید هیدروژن یونی باعث کاهش pH و اسیدی کردن محیط می شود. بدلیل اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی هیدروژن و آهن، فولاد می تواند به عنوان آند عمل کرده و سطح داخلی لوله دچار خوردگی می شود. محصول دیگر واکنش تفکیک H_2S ، هیدروژن اتمی است که برخلاف هیدروژن یونی که باعث خوردگی در سطح فولاد می شود به دلیل اندازه بسیار کوچک قادر است در شبکه فلزی فولادهای معمولی نفوذ کرده و پس از جوانه زدن در محل ناخالصی های فولاد در مدت زمان اندکی باعث بروز پدیده تورم هیدروژنیⁱ (HB) خوردگی هیدروژنیⁱⁱ (HIC) گردد. چنانچه نفوذ هیدروژن اتمی به ساختار فولاد در نتیجه حضور سولفید هیدروژن و یا سایر سولفیدها همزمان با تنش کششی به وقوع پیوندد، نتیجه را خوردگی تنشی گوگردیⁱⁱⁱ (SSC) گویند. بروز خوردگی های هیدروژنی، خوردگی تنشی گوگردی، خوردگی تنشی کلراید^{iv} (CSC) و یا خوردگی تنشی^v (SCC)، با جداسازی سطح مستعد سازه فولادی توسط یک پوشش داخلی مناسب حذف و یا به حداقل خواهد رسید. این امر، نقش انکارناپذیر پوشش های داخلی در کنترل خوردگی را نشان می دهد^(۳،۴،۵).



روش های کنترل خوردگی در خطوط لوله انتقال گاز ترش

بخش عمده ای از هزینه های ناشی از خوردگی در فرآیندهای انتقال گاز ترش قابل پیشگیری است. معمولاً اقدامات پیشگیرانه در چهار گروه طبقه بندی می گردد^(۳):

- i. Hydrogen Embrittlement
- ii. Hydrogen Inducted Cracking
- iii. Sulfide stress Cracking
- iv. Chloride Stress Cracking
- v. Stress Corrosion Cracking

- تغییر محیط : فعالیت‌هایی چون شیرین‌سازی گاز ترش از طریق پالایش در این گروه قرار می‌گیرد.

- استفاده از مواد ویژه سیال ترش: استفاده از گریدهای خاص فولادهای آلیاژی در ساخت لوله‌ها و اتصالات به عنوان یک راهکار مطرح است. به عنوان مثال استاندارد API 5D گریدهای E-75, X-95, G-105, S-135 را جهت لوله‌های حفاری (Drill pipes) معرفی کرده است. یکی از تفاوت‌های اصلی بین فولاد مناسب جهت عبور سیال ترش در مقایسه با فولاد معمولی در فرآیندهای ویژه متالورژیکی ساخت فولاد است بعبارت دیگر میزان ناخالصی در فولاد مخصوص سیال ترش کمتر از فولاد معمولی است بنابراین عملاً امکان جوانه‌زنی اتمهای هیدروژن در محل ناخالصی‌ها در این فولاد به حداقل می‌رسد. اساساً ناخالصی‌های فلزی در ساختار فولاد می‌تواند به عنوان یکی از پیش نیازهای آغاز و یا پیشرفت خوردگی به ویژه در محیط گاز ترش تلقی گردد^(۶). با این وصف حتی این نوع فولادها نیز در محیط گاز ترش دچار خوردگی می‌شوند ولی با نرخ پایین‌تری در مقایسه با فولادهای معمولی. نرخ خوردگی در فولاد مخصوص گاز ترش متأثر از تنوع، غلظت و هم افزایی گونه‌های خوردنده از یکطرف و شرایط محیطی خط لوله از نظر دما و فشار است پس می‌توان استنباط کرد که پوشش‌دهی سطح داخلی خطوط لوله انتقال گاز ترش صرفنظر از اینکه جنس لوله‌ها کربن استیل است یا فولاد آلیاژی مخصوص، امری لازم و تصمیمی اقتصادی است.

جدول (۱): خوردگی‌های رایج سازه‌های فولادی در محیط گاز ترش^(۳،۴،۵)

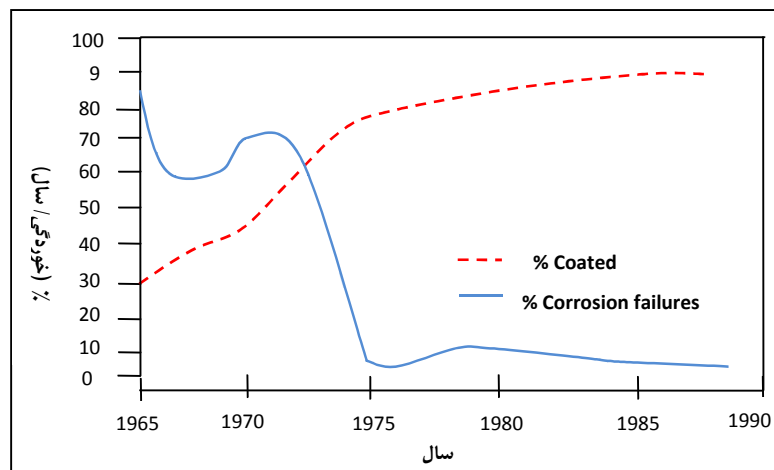
ماهیت خوردگی	انواع خوردگی	منبع خوردگی
خوردگی‌های الکتروشیمیایی	خوردگی گالوانیکی (Galvanic corr.)	اختلاف پتانسیل الکتروشیمیایی دو فلز متفاوت در حضور الکترولیت
	خوردگی ناشی از وجود درزهای مویی (Crevice corr.)	تشکیل پیل الکتروشیمیایی موضعی در محل شکاف‌ها و درزهای مویی
	خوردگی حفره‌ای (Pitting)	خوردگی موضعی به ویژه در محل ناخالصی‌های فلزی و رسوبات
	خوردگی جریان‌های سرگردان (Stray-current corr.)	جریان‌های سرگردان آندی DC ناشی از فرآیند CP
	خوردگی رشته‌ای (Filiform corr.)	تشکیل پیل‌های الکتروشیمیایی اکسیژنی در ناخالصی‌های فولاد
	خوردگی ناشی از رسوبات و پوسته‌ها (Scale corr.)	تشکیل پیل الکتروشیمیایی در محل رسوبات و پوسته‌های اکسیدی
خوردگی‌های شیمیایی	خوردگی اسیدی ناشی از H_2S ، ترکیبات گوگردی و CO_2	تشکیل اسید و تشدید خوردگی در حضور Cl^- ، O_2 و دمای بالا
	خوردگی هیدروژنی (HIC, SOHIC, HB)	نفوذ هیدروژن اتمی به ساختار فولاد در محل ناخالصی‌ها
خوردگی‌های مکانیکی و مکانیکی/شیمیایی	خوردگی کاویناسیون (Cavitation corr.)	تلاشی جباب‌های گاز درون سیال مایع در فشارهای بالا
	خوردگی سایشی (Erosion- corr.)	سایش سطح فولاد توسط سیال یا ذرات موجود در سیال
	خوردگی خستگی (Corrosion Fatigue)	تنش‌های سیکلی در حضور محیط خوردنده
	خوردگی تنش‌ی گوگردی (SSC)	تنش کششی در حضور H_2S و سولفیدها
	خوردگی تنش‌ی کلراید (CSC)	تنش کششی در حضور یون کلراید
	خوردگی تنش‌ی (SCC)	تنش کششی در حضور گونه خوردنده
	تردی ترکیبات فلزی مایع (LME)	تنش کششی در حضور ترکیبات فلزی نرم
خوردگی دمایی	خوردگی دما بالا (HT corr.)	دمای بالا (۳۰ تا ۴۰٪ دمای ذوب فولاد)

- اصلاح شیمیایی: بازدارنده‌های خوردگی مثال بارز اصلاح یا تغییر محیط شیمیایی سیال هستند. این مواد که در مسیر حرکت سیال به خط لوله تزریق می‌شوند در صورت غلظت کافی با تشکیل یک فیلم نازک سطحی تا حدودی مانع تأثیر مخرب عواملی چون H_2S ، CO_2 ، Cl^- و اکسیژن بروی سطح سازه می‌شوند. در ساختار بازدارنده‌ها، گروه‌های عاملی دارای یک یا چند اتم O، N، S، P و یا Se وجود دارند که از طریق این اتم‌ها به سطح سازه وصل می‌شوند^(۶). مکانیسم عملکرد بازدارنده‌ها عموماً به سه طریق می‌باشد، جذب سطحی عوامل خوردنده، پیشگیری از تماس محیط خوردنده از طریق ترسیب بر روی سطح و خوردگی کنترل شده سطح و تشکیل یک فیلم خنثی متشکل از محصولات خوردگی و جذب سطحی خوردنده‌ها^(۷). طول دوره بازدارندگی این مواد بسیار کوتاه و نتیجه چندان رضایت‌بخش نیست به همین دلیل بازدارنده‌ها بایستی بطور مداوم و کنترل شده به سیال تزریق شوند.

ملزومات و ادوات سخت‌افزاری و نرم‌افزاری لازم برای عملیات تزریق بازدارنده‌ها در فواصل مشخص از یک خط لوله کم و بیش گران بوده و بدلیل حساسیت‌های موجود در زمان‌بندی تزریق، تخمین غلظت لازم این مواد، امکان اشتباه اپراتوری یا دستگاهی و برنامه تعمیرات و نگهداری ادوات تزریق به هیچ عنوان به عنوان یک راه حل مستقل در خطوط لوله انتقال گاز ترش مدنظر قرار نمی‌گیرد. بدلیل تغییر محیط شیمیایی خط لوله در مناطق مختلف، یک بازدارنده در جاهای مختلف تأثیر مشابهی ندارد، از طرف دیگر مطابق معادله (۱۱) کارایی یک بازدارنده خوردگی (C_I) با افزایش فاصله از محل تزریق (L_0) کاهش می‌یابد. بنابراین با افزایش طول خط لوله تعداد ایستگاه‌های تزریق نیز بایستی اضافه گردد و به همین صورت میزان خطا نیز افزایش می‌یابد. حقیقت این است که اثربخشی و صرفه اقتصادی بازدارنده‌ها هنوز زیر سوال است^(۴،۸).

$$C_I = I - e^{(-A \frac{L}{L_0})} \quad (11)$$

- پوشش‌های محافظ خوردگی: حفاظت یک سطح گسترده مانند خطوط لوله تنها با فرآیند حفاظت کاتدی مقدور نیست، بعبارت دیگر حفاظت کاتدی خطوط لوله فرآیند کمکی در جهت کنترل خوردگی‌های موضعی خطوط لوله است و نه فرآیندی با قابلیت اجرای مستقل. پوشش‌ها به منظور حفاظت سازه‌ها در گستره وسیعی از شرایط محیطی، از اتمسفر گرفته تا غوطه‌وری در محلول‌های شدیداً خورنده بکار برده می‌شوند. یک پوشش، فیلم نسبتاً نازک و پیوسته‌ای است که بستر سازه را از محیط خورنده جدا نگه می‌دارد، آنچنانکه سازه عاری از خوردگی یا با حداقل نرخ خوردگی باقی بماند. امروزه طیف وسیعی از پوشش‌های پلیمری با هدف محافظت از خوردگی سازه‌های فولادی بکار گرفته می‌شوند مانند پوشش‌های FBE، رزین‌های فنولیک، اورتان‌ها، پوشش‌های نایلونی و پلی‌الفین‌ها. اما ویژگی‌های کم‌نظیر و قریب نیم قرن تجربه به برتری محسوس پوشش‌های FBE حکم می‌کند و البته در حوزه پوشش‌های مخصوص سیال ترش تنها تعداد معدودی از پوشش‌های FBE می‌توانند مؤثر واقع گردند. به عنوان مثال امروزه حداقل ۹۰٪ لوله‌های حفاری، با وجودی که از فولادهای خاص ساخته می‌شوند، در سراسر جهان پوشش داخلی می‌گردند و تنها پوشش رایج در این مورد، پوشش‌های داخلی FBE است. نمودار (۱) رشد کاربری پوشش‌های داخلی FBE و متناسب با آن تقلیل نرخ خوردگی لوله‌های حفاری را در فاصله سال‌های ۱۹۶۵ تا ۱۹۹۰ میلادی نشان می‌دهد^(۷).



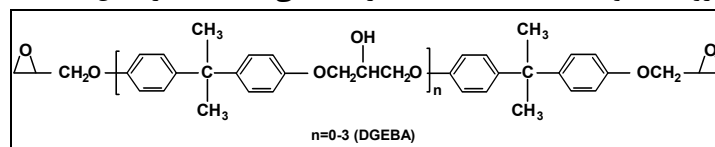
نمودار (۱): نقش پوشش‌های FBE در کنترل خوردگی لوله‌های حفاری و گسترش این پوشش‌ها در فاصله سال‌های ۱۹۶۵ تا ۱۹۹۰ میلادی

پوشش‌های داخلی FBE

دو هدف عمده از اجرای پوشش‌های داخلی FBE در خطوط لوله و سازه‌های لوله‌ای، محافظت سطح داخلی این سازه‌ها در مقابل اقسام مختلف خوردگی و بهبود جریان‌پذیری سیال است. با این وجود اهداف جنبی پوشش‌دهی را می‌توان محافظت سطح در برابر

خوردگی سایشی، پیشگیری از اختلاط بقایای خوردگی سطح با سیال، ایجاد یک بستر عایق الکتریکی، پیشگیری از رسوب گذاری ترکیبات بر روی سطحⁱ، و از همه مهمتر کاهش هزینه ها عنوان کرد^(۷).

پوشش های FBE که در زمره پوشش های گرماسخت (Thermoset) طبقه بندی می شوند از سال ۱۹۵۰ با مقاصد گوناگون و از جمله به عنوان عایق الکتریکی به کار گرفته شده اند. اولین بار در سال ۱۹۵۹، R.Strobel آن را به عنوان محافظ خوردگی خطوط لوله معرفی کرد. در فوریه سال ۱۹۶۷ اولین خط لوله در نیومکزیکو با روش FBE پوشش دهی گردید. از آن تاریخ به بعد فناوری تهیه پوشش های اپوکسی، روش های اعمال آن بر روی سطوح مختلف فلزی و غیر فلزی و بهبود خواص آن با هدف تامین نیازمندی های موجود، پیشرفتهای شگرفی داشته و از ابتدای دهه پایانی قرن بیستم تاکنون این روند، شتاب فزاینده ای یافته است. امروزه تحقیق و توسعه و بهبودهای مستمر در حوزه پوشش های FBE قابل قیاس با هیچیک از انواع پوششها نیست به نحوی که پوشش های امروزی FBE جهت کنترل خوردگی در گستره وسیعی از صنایع، اقلیم ها و شرایط محیطی ویژه گردیده اند. پوشش های FBE ترکیباتی ۱۰۰٪ جامد و فاقد حلال، شامل رزین اپوکسی (یا اپوکسی اصلاح شده و یا اپوکسی نووالاک)، عامل پخت (Curing agent)، رنگدانه، کاتالیست، پرکننده ها و حجم دهنده ها و عامل جریان پذیری (Flow agent) می باشند. مهمترین رزین اپوکسی در پوشش های FBE بر پایه بیس فنل A و شناخته شده ترین نوع آن دی گلیسیدیل اتر بیس فنل A (DGEBA) و معروف ترین عوامل پخت (هاردنر) دی آمین های آروماتیک و آلیفاتیک هستند. ساختار شیمیایی DGEBA در شکل (۱) ادامه نشان داده شده است^(۷).



شکل (۱): ساختمان شیمیایی DGEBA

از ویژگی های بارز پوشش های FBE درجه بالای چقرمگی، شبکه اتصالات عرضیⁱⁱ بسیار مستحکم و گسترده، چسبندگی بسیار بسیار بالا به سطح کار، مقاومت بالای دمایی، مقاومت شیمیایی مطلوب در برابر انواع واکنشگرهای شیمیایی را نام برد. مهمترین معیارهای ارزیابی پوشش های داخلی محافظ خوردگی، بطور عام، مقاومت شیمیایی، مقاومت دمایی و میزان انعطاف پذیری می باشد. از خصوصیات ممتاز پوشش های FBE، تنوع این پوشش ها جهت سازگاری با شرایط متفاوت محیطی و دماهای مختلف بهره برداری است؛ از این جهت بسته به نیازهای ویژه هر پروژه می توان از پوشش FBE خاص و متناسب با شرایط خط لوله از نظر دما، فشار و محیط شیمیایی استفاده کرد. در محیط گاز ترش، غالباً یک لایه نازک آستری پایه فنولیک نیز اعمال می گردد. رزین های فنولیک نتیجه واکنش شیمیایی بین فنل و فرمالدئید هستند. پرایمر فنولیک علاوه بر تقویت چسبندگی پوشش اصلی، مقاومت پوشش را در برابر تاول زدگیⁱⁱⁱ تقویت می بخشد^(۷).

کنترل کیفیت پوشش های FBE نیز متناسب با شرایط محیطی حاکم بر خط لوله جهت گیری می گردد. در حالت کلی استانداردهایی چون CSA Z245.20، NACE RP0394 و یا ISO 21809-2 روند کنترل کیفیت را مشخص نموده اند. آزمون های عمومی پوشش ها مانند مقاومت در برابر سایش، جدایش کاتدی، ضربه، نفوذ اجسام صلب، چسبندگی و نیز نفوذ آب در دمای بالا در این استانداردها در نظر گرفته شده اند اما در حضور گاز ترش آزمون های مربوط به مقاومت شیمیایی پوشش مانند اتوکلاو (Autoclave) و آزمون مه نمکی نیز مطرح می گردند. روش تست اتوکلاو را به عنوان یکی از مهمترین آزمون های صحنه گذاری کیفیت پوشش ها در محیط گاز ترش در استانداردهایی چون NACE TM0185 و یا 09-SAMSS-091 (Saudi Aramco) بیان شده است. آزمون اتوکلاو با شبیه سازی شرایط محیطی خط لوله از نظر دما، فشار و محیط شیمیایی (در دو یا سه فاز مایع، گاز و هیدروکربنی)، با درجه اطمینان بالایی تناسب پوشش های داخلی را برای محیط های خاص گاز ترش ارزیابی می نماید. طراحی هر

i. Scale built-up
ii. Cross-linking
iii. Blistering

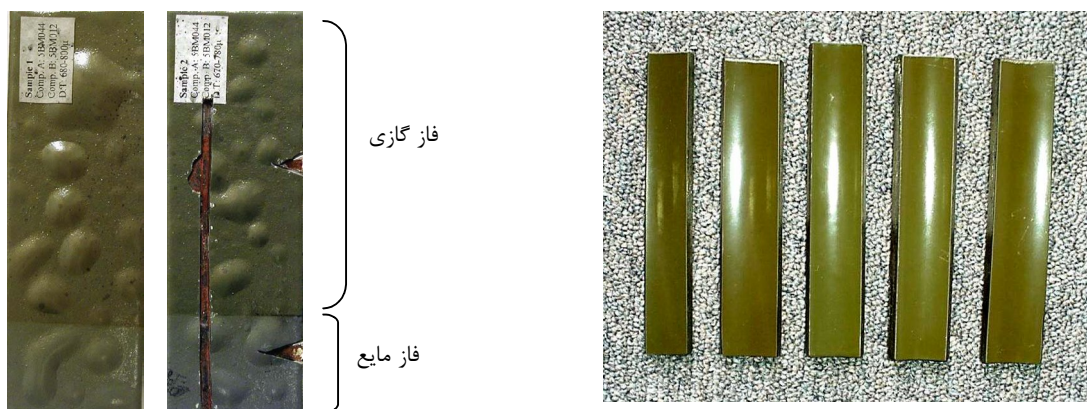
فاز بر مبنای ویژگی های خط لوله و گونه های شیمیایی موجود انجام می گردد. گازهای H_2S و CO_2 می توانند در دما و فشار بالا به داخل ساختار پوشش نفوذ نمایند، در صورتیکه با برداشته شدن سریع فشار گاز در انتهای آزمون اتوکلاو، گازها قادر به خروج از پوشش نباشند، پوشش تاول خواهد زد (شکل ۲). سرعت تقلیل فشار بایستی بر مبنای شدیدترین تغییرات فشار در خط لوله طراحی گردد. ارزیابی پوشش پس از آزمون اتوکلاو شامل بررسی چشمی تاول زدگی بر مبنای ASTM D714، تورم پوشش (Swelling) و نیز مقایسه چسبندگی پوشش در هر فاز قبل و بعد از آزمون، آزمون منفذیابی و یا حتی بررسی تغییر سختی پوشش می باشد. بنابراین پوشش داخلی خط لوله گاز ترش بایستی ویژگی هایی افزون بر مشخصات فنی متعارف پوشش های سطح خارجی خطوط لوله داشته باشد. مقاومت در برابر نفوذ گازها و یونها، مقاومت در برابر تغییرات شدید pH و مقاومت دمایی بالا در این زمره قرار می گیرند. عدم توجه به پیش نیازها و الزامات کیفی یک پوشش قبل از کاربری در محیط گاز ترش معمولاً فاجعه بار است به عنوان نمونه در سالیان اخیر پوشش دهی داخلی خط لوله ۵۶" انتقال گاز ترش آیگات ۶ به روش پوشش دوجزبی مایع با نام تجاری Protegol 130-HT به این دلیل که اولاً، پوشش های دوجزبی مایع ابداً مناسب تماس با گاز ترش با مشخصات شیمیایی میادین پارس جنوبی نیستند و ثانیاً، پوشش مذکور فاقد هرگونه تجربه و پشتوانه عملی در موارد مشابه بود، با شکست کامل مواجه گردید. متأسفانه آثار زیانبار این شکست علیرغم پیش بینی اولیه هنوز بر صنعت انتقال گاز کشور سایه افکنده است. برای روشن شدن مطلب، نتیجه آزمون اتوکلاو بر روی پوشش های " اپوکسی مایع دو جزبی " و " پوشش FBE " مطابق استاندارد NACE TM0185 در دو مقطع زمانی ولی با شرایط محیطی کاملاً یکسان توسط آزمایشگاه ثالث^۱ در جدول (۲) مقایسه شده است.

جدول (۲): نتیجه آزمون اتوکلاو بر روی پوشش های FBE و اپوکسی مایع دوجزبی

نتیجه آزمون	تاول زدگی	تغییر رنگ	چسبندگی		ضخامت (میکرون)		فاز	نوع پوشش	محیط آزمون
			بعد	قبل	بعد	قبل			
مردود	گسترده (D) بزرگ (# 2)	دارد (M)	D	B	۳۰۰ ۱۰۰ ۲۰	۵۰ ۱۰ ۵	گازی	مایع دو جزبی (Protegol 130-HT)	دما: ۸۵°C فشار: ۱۰/۳ MPa (۱۰۳ بار) سیال: آب دیونیزه ترکیب گاز: -H ₂ S = ٪۰/۷۵ -CO ₂ = ٪۲/۳ -CH ₄ = ٪۹۶/۹۵ دوره آزمون: ۷ روز تقلیل فشار نهایی: سریع
	گسترده (D) بزرگ (# 2)	جزبی (S)	D		۳۰۰ ۱۰۰ ۲۰	۵۰ ۱۰ ۵	آبی		
قبول	ندارد	ندارد	A	A	۲۲۵ ۱۰۰ ۲۵	۵۰ ۱۰ ۲	گازی	پوشش FBE (TK-236)	
	ندارد	ندارد	A		۲۲۵ ۱۰۰ ۲۵	۵۰ ۱۰ ۲	آبی		

بررسی جدول (۲) نشان می دهد که (الف)، پوشش دوجزبی مایع برای محافظت سازه های فولادی در برابر خوردگی بایستی با ضخامت بالایی اعمال شوند (۲ تا ۳ برابر پوشش های FBE)، ضخامت بالا به طور معمول انعطاف پذیری پوشش های سخت را کاهش می دهد. تجربه میدانی در مورد پوشش Protegole 130-HT نشان داد که این پوشش در موارد متعدد حتی قادر به تحمل تنش های الاستیکی حین جابجایی و حمل و نقل لوله های پوشش شده نبوده است، (ب)، نفوذ گاز در پوشش های دو جزبی ضمن ایجاد تاول های بزرگ در تمام سطح، باعث آماس و تورم پوشش تا ۴۰٪ نسبت به ضخامت اولیه شده است. ذکر این نکته ضروری است که مطابق ASTM D714 ابعاد تاول ها از بزرگ به کوچک با نمادهای #2، #4، #6 و #8 و تعداد تاول ها را در واحد سطح (دانسیته) را از کم به زیاد با نمادهای F، M، MD و D نمایش می دهند. (ج)، بقای چسبندگی پوشش به سطح پس از انجام آزمون اتوکلاو از شروط تأیید پوشش در استاندارد (مثلاً 09-SAMSS-091) می باشد، نتیجه آزمون به وضوح زایل شدن چسبندگی پوشش

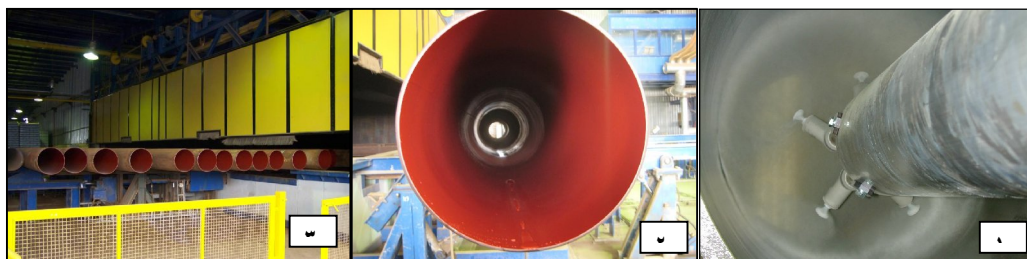
دوجزئی مایع را نشان می‌دهد. نماد "D" در اینجا معرف جدا شدن کامل پوشش از سطح مابین دو برش موازی در طول نمونه است و A، چسبندگی کامل پوشش را به سطح نشان می‌دهد. (د)، تغییر رنگ پوشش به بشرطی که موقت و سطحی نباشد می‌تواند دلیلی برای تغییر ساختار فیزیکی و یا شیمیایی یک پوشش در تماس با محیط خورنده باشد. شواهد حاکی است پوشش دوجزئی دچار تغییر گردیده است. درجات تغییر رنگ در گزارش آزمون به ترتیب صفر (N)، جزئی (S)، ملایم (M)، و شدید (SE) می‌باشد.



شکل (۲): پوشش FBE با نام TK-236 (راست) و پوشش Protegol 130-HT (چپ) پس از آزمون اتوکلاو

اعمال پوشش‌های داخلی FBE

پس از اجرای مراحل تمیزکاری و بلاستینگ سطح داخلی تا حد 3 Sa، لوله و اتصالات باید در کوره‌های مخصوص پیش‌گرم شوند. این مرحله از تولید در تعیین کیفیت محصول نهایی بسیار حائز اهمیت است، یکنواختی دما در تمام سطح لوله و یا اتصالات در یک محدوده دمایی خاص که غالباً کمتر از 200°C نیست و پیشگیری از هرگونه آلودگی سطح مانند آلودگی هیدروکربنی در نتیجه عملیات حرارتی از شروط لازم پیش‌گرمی است. پوشش‌های FBE پس از مرحله پیش‌گرمی و تثبیت دمای سطح در محدوده مورد نظر به طرق مختلفی متناسب با ابعاد و شکل لوله، سازه‌های لوله‌ای و یا شیرآلات و اتصالات، با ضخامت حدود ۲۵۰ میکرون بر روی سطح داخلی اعمال می‌شوند. آستری فنولیک نیز با ضخامت حدود ۲۵ میکرون قبل از پیش‌گرمی لوله‌ها اعمال می‌شود. غالب پوشش‌های FBE نیازمند طی عملیات حرارتی پس‌گرمی (Post-heating) بمنظور پخت هستند، بنابراین از کوره‌های پخت با قابلیت کنترل پروفایل دمایی جهت پخت کامل این پوشش‌ها بهره گرفته می‌شود؛ صحت این مرحله نیز اهمیت بسزایی در کیفیت محصول نهایی دارد (شکل ۳). پس از خنک‌کاری لوله‌ها و یا اتصالات تا دمای محیط بوسیله دمش هوا و یا جریان آب، بازرسی‌های کنترل کیفیت پوشش از جمله ضخامت‌سنجی، کنترل چسبندگی و آزمون منفذیابی نیز به اجرا گذاشته می‌شود. مدیریت زمان در اجرای موفق عملیات پوشش‌دهی داخلی نقش ارزنده‌ای دارد. آزمون آنالیز حرارتی به کمک روش گرماسنجی پیمایشی تفاضلی (DSC)^۱ معتبرترین روش تعیین میزان پخت پوشش و یکی از آزمون‌های مهم در تعیین کیفیت پوشش محسوب می‌گردد.

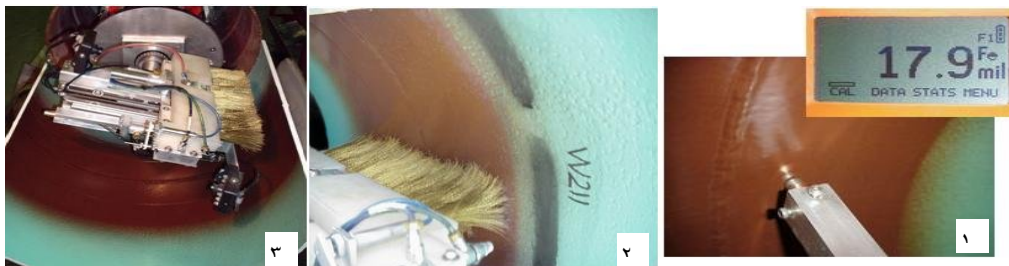


شکل (۳): لوله در حال پوشش (۱)، لوله پوشش داخلی شده با پوشش FBE (۲) و لوله‌های در حال ورود به کوره

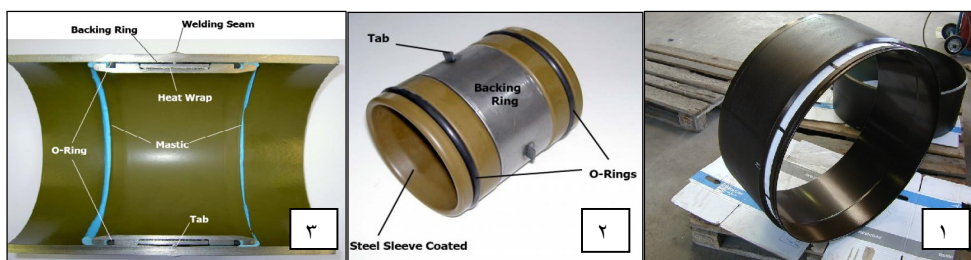
i. Differential Scanning Calorimeter

پوشش FBE محل سر جوش ها

سر جوش ها (Field Joints)، آسیب پذیرترین نقاط در یک خط لوله به شمار می روند. همسنگ نبودن قابلیت های فنی پوشش محل سر جوش ها با پوشش اصلی و محدودیت های کیفی اجرای پوشش محل سر جوش ها در محل اجرای پروژه همواره به عنوان دغدغه مجریان خطوط لوله مطرح بوده است. بطور معمول دو سر لوله ها و یا اتصالات جوشی در خطوط تولید با فاصله مشخصی پوشش دهی نمی گردندⁱ از طرف دیگر کارایی یک پوشش داخلی محافظ خوردگی، خصوصاً در یک خط لوله انتقال گاز ترش، بطور اساسی به یکپارچگی پوشش در سراسر خط وابسته است. سامانه های رباتیک امروزه به خوبی فرآیندهای آماده سازی سطح، اعمال پوشش و کنترل کیفیت پوشش محل سر جوش ها را انجام می دهند. همچنانکه در شکل (۴) نیز نشان داده شده است این سیستم ها از ترکیب چند دستگاه در یک قالب و یا در قالب های جداگانه ابتدا سطح داخلی محل سر جوش ها را از نظر تمیزی و زبری مناسب آماده نموده و سپس با همان سیستم پوششی بدنه خط لوله، محل سر جوش ها را پوشش دهی می نمایند و در نهایت با انجام آزمون های منفذیابی و ضخامت سنجی، صحت اجرای پوشش دهی را ارزیابی می کنند. کوپلینگ های پیش ساخته پوشش شدهⁱⁱ نیز با پیشینه ای بالغ بر ۳۰ سال به خوبی جوابگوی نیازهای فنی یک خط لوله انتقال گاز ترش هستند. این کوپلینگ ها که در سطح داخلی محل سر جوش ها مابین دو لوله قرار می گیرند، همسنگ با پوشش FBE اصلی خط لوله، پوشش دهی شده اند و همراه با یک نوع ماستیک مقاوم در برابر حرارت، محدوده پوشش نشده دو سر لوله را در بر گرفته و در طول کاربری خط لوله در مقابل خوردگی مصون نگه می دارند. کوپلینگ های پیش ساخته هم برای اقطار پایین و هم اقطار بالای خطوط لوله مورد استفاده قرار می گیرندⁱⁱⁱ.



شکل (۴): اعمال پوشش داخلی سر جوش ها توسط سامانه رباتیک (۳)، آزمون منفذیابی (۲)، ضخامت سنجی بوسیله ربات (۱)



شکل (۵): اجزای یک کوپلینگ پیش ساخته (۲ و ۳) و نحوه قرار گرفتن کوپلینگ در لوله ۳۶ اینچ (۱)

نقش پوشش های داخلی FBE در بهبود جریان گاز ترش

افت فشار در خطوط لوله انتقال گاز (یا سایر سیالات) بر اساس معادله (۱۲) قابل ارزیابی است. در این معادله، f فاکتور اصطکاک، ρ وزن محصول سیال L و D به ترتیب طول و قطر خط لوله و V سرعت سیال می باشد، بنابراین افت فشار سیال با فاکتور اصطکاک سطح نسبت مستقیم دارد. از طرف دیگر فاکتور اصطکاک تابعی از زبری هیدرولیکی سطحⁱⁱⁱ (۴) و عدد رینولدزⁱ

- i. Cut back
- ii. Welded internal- coupling system
- iii. Hydraulic Roughness

است. بنابراین تقلیل زبری سطح منجر به کاهش نیروی اصطکاک و نهایتاً کاهش افت فشار سیال می گردد (معادله ۱۳). یکی از ویژگی های بارز پوشش های داخلی FBE سطح بسیار صاف و صیقلی آنهاست به گونه ای الگوی زبری سطح آنها در مقیاس R_z ، غالباً کمتر از ۵ میکرون می باشد. این بستر صاف قادر است بازدهی جریان سیال را تا حد بالایی بهبود بخشد^(۹).

$$DP = f \rho \frac{LV^2}{D2g} \quad (12)$$

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\varepsilon}{3.7D} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}} \right) \quad (13)$$

مطالعات گسترده در خصوص تأثیر پوشش های داخلی در کاهش افت فشار، نشان می دهد که پوشش های داخلی FBE بهترین پوشش (یا دست کم یکی از بهترین پوشش های) بهبود دهنده جریان سیال می باشند که بسته به مشخصات سیال و خط لوله، افت فشار سیال را تا ۳۰٪ (و گاه بیشتر) و هزینه های سرمایه گذاری (CAPEX)، و بهره برداری (OPEX) ایستگاه های تقویت فشار را به میزان قابل توجهی کاهش می دهند. نقش پوشش های داخلی در خطوط لوله با فشار بالا مانند خطوط انتقال گاز در مقایسه با خطوط لوله با فشار پایین از جمله خطوط انتقال آب پر رنگ تر و اقتصادی تر می باشد^(۹). صافی فوق العاده سطح پوشش های داخلی FBE منافع دیگری را نیز به همراه دارد. از جمله ترسیب جرم، هیدرات ها، مواد آلی، واکس و پارافین و نظیر آنها را که وابسته به انرژی و ساختار پروفایل سطح است، حذف و یا محدود می گردد دو از این طریق عملیات بازرسی سطح داخلی خط لوله و یا پیگ-رانی هم از نظر اجرایی و هم از نظر زمانی بهبود می یابد.

نتیجه گیری

بر اساس NACE 1G88، "انتخاب پوشش پلاستیکی داخلی بر پایه درک کامل شرایط، آزمون های آزمایشگاهی و تجربه استوار است" بنابراین شناخت خوردگی در محیط گاز ترش از یک طرف و قابلیت های فنی پوشش از طرف دیگر، آگاهی از سوابق و پشتوانه بین المللی و نتایج قابل قبول آزمایشگاهی، پیش نیازهای اساسی یک سیستم پوششی در محیط گاز ترش است. پوشش های FBE با پیشینه ای قریب به ۵۰ سال و پشتوانه پوشش دهی بیش از ۸۰/۰۰۰ کیلومتر از خطوط لوله در سراسر جهان تا اواخر قرن بیستم و قریب سه دهه سابقه درخشان کاربری در محیط گاز ترش گزینه ای ایده آل به شمار می روند^(۱۰). اعمال پوشش های خاص داخلی FBE ساده ترین گزینه و استفاده توانمند با فولاد آلیاژی مخصوص گاز ترش مؤثرترین روش جهت کنترل خوردگی در خطوط لوله انتقال گاز ترش به شمار می رود. این پوشش ها عمر مفید سازه های فولادی و از جمله خطوط لوله را از طریق کنترل نرخ خوردگی، که در برخی منابع حداقل ۲ برابر عنوان شده است، افزایش می دهند. از طرف دیگر با کاهش میزان اصطکاک سیال و سطح داخلی لوله، باعث تقلیل نرخ افت فشار و نهایتاً بهبود جریان پذیری سیال می گردند. بهبود جریان سیال متناسب با مشخصات فنی سیال، قطر خط لوله و میزان صافی سطح پوشش تا ۳۰٪ گزارش گردیده است. بهبود جریان پذیری سیال به نوبه خود هزینه های مربوطه به برپایی ایستگاه های تقویت فشار و انرژی را بطور محسوس کاهش می دهد. بر مبنای آنچه تاکنون گفته شد می توان استنباط کرد اجرای پوشش های داخلی FBE در خطوط لوله انتقال گاز ترش صرفنظر از اینکه جنس خط لوله از فولاد آلیاژی مخصوص می باشد یا کربن استیل، امری ضروری است.

منافع متعدد میان مدت و بلندمدت پوشش های داخلی FBE و هزینه ناچیز ۱ تا ۳ درصدی اجرای این پوشش ها در مقایسه با قیمت لوله های کربن استیل (و نه حتی از جنس فولاد آلیاژی)، تغییر رویکرد صنعت نفت و گاز را به سمت استفاده هر چه بیشتر از این پوشش ها در پی داشته است با این وجود هنوز تعداد سازمان های پوشش دهنده در مورد پوشش داخلی پودری در مقایسه با

سایر انواع پوششها بسیار اندک می باشد. خوشبختانه فناوری اجرای انواع پوششهای داخلی پودری و از جمله پوششهای داخلی FBE بومی گردیده و یکی از بزرگترین و مجهزترین خطوط تولید در سطح جهانی هم اکنون در ایران برپا گردیده است.^۱

بررسیهای اقتصادی نشان می دهد اگر بهبود جریان پذیری گاز در یک خط لوله ۳۰ اینچ به طول ۱۳۰۰ کیلومتر و فشار گاز خروجی ۹۶۰ psi را فقط ۶٪ در نظر بگیریم و برای تأمین این میزان فشار به ۱۰ ایستگاه تقویت فشار نیاز داشته باشیم، علاوه بر سود حاصل از انتقال بیشتر گاز، فقط در هزینه های سرمایه گذاری زیر ساختارهای ایستگاههای تقویت فشار معادل ۴ میلیون دلار و سالانه حداقل ۱ میلیون دلار در مصرف انرژی صرفه جویی خواهد شد^(۱۰). از طرف دیگر محاسبات نشان میدهد که با سرمایه گذاری محدود به میزان کمتر از ۱۰۰ میلیون دلار برای پوشش دهی سازه های لوله های فازهای ۱۷ و ۱۸ پارس جنوبی، با ظرفیت تولید ۵۶ میلیون متر مکعب گاز در روز، در برابر ارزش دو میلیارد دلاری این سازه ها، اولاً، حداقل معادل دو میلیارد دلار صرفه جویی ناشی از افزایش طول عمر پیش بینی شده این سازه ها از ۲۰ سال به ۴۰ سال (با توجه به پیش بینی طول عمر ۵۰ ساله برای پارس جنوبی)، قابل حصول است. ارزش واقعی این دو میلیارد دلار در ۲۰ سال آینده با احتساب یک نرخ ۳ درصدی کاهش ارزش دلار بالغ بر ۳/۶۴ میلیارد دلار خواهد بود. ثانیاً، سود حاصل از افزایش تولید و ظرفیت انتقال گاز (ناشی از بهبود جریان گاز در سازه های لوله ای و خطوط لوله جمع آوری و انتقال گاز) به میزان ۳۰٪ بر مبنای قیمت گاز ترش در داخل کشور (معادل ۰/۰۲۵ دلار در پائین ۸۷)، بالغ بر ۴۲۰/۰۰۰ دلار در روز و یا ۱۵۳/۳ میلیون دلار در سال خواهد بود؛ بنابراین برگشت سرمایه فقط در طول ۸ ماه امکان پذیر خواهد بود، ثالثاً، مجموع سود و صرفه جویی اقتصادی با کسر سرمایه گذاری اولیه در طول ۲۰ سال رقم شگفت آوری معادل ۸/۳۷۴ میلیارد دلار خواهد بود؛ حتی با عدم قطعیت معادل ۵۰٪ باز هم رقم به دست آمده وسوسه کننده است؛ ۴/۱۸۷ میلیارد دلار!

مراجع:

- [1]. Kale, A., Thacke B. , Sridhar N. , Waldhart , C., "A Probabilistic model for internal Corrosion of Gas Pipeline", International Pipeline Conference, Canada, 2004
- [2]. Ross, Kenneth, "GRE Composite-lined tubular products in Corrosive Service: A study in workover economics", SPE Permian basin oil and gas recovery conference, USA, 2001
- [3]. Jacobson, Gretchen A., "Corrosion –A natural but controllable Process", The AMPTIAC quarterly, 2003, Vol. 7, No. 4
- [4]. Brondel, Denis, et al, "Corrosion in the oil industry", Oil field Review quarterly, 1994
- [5]. Ghosh, D.P., "Wet H₂S Cracking in oil refinery processes- material selection and operation control issues", TRI- Service Corrosion Conference, US, 2007
- [۶]. آخندنسب، سعید، "کنترل و مانیتورینگ خوردگی داخلی لوله های فولادی در انتقال گاز ترش"، اولین کنفرانس لوله و صنایع وابسته، تهران، ۱۳۸۶
- [7]. Kehr, J. Alan, "Fusion-Bonded Epoxy, A foundation for Pipeline Corrosion Protection", NACE international, USA, 2003
- [8]. Zhang, Qibing, et al, "Development of Internal anti-corrosion coating technology for sour gas gathering pipelines", NACE Corrosion, paper No. 07697, 2007
- [9]. Charron, Y., Sauvan- Moynot, V. and others, "Ultra smoothing and structuring of Pipe Internal Coating", Pipe Protection Confrence, Edinburgh-UK, 17, 2007
- [10]. Kehr, J. Alan, "Fusion-Bonded Epoxy Internal Linings and External Coating for Pipeline Corrosion Protection"

۱. خط تولید پوششهای داخلی پودری در اوایل سال ۱۳۸۶ توسط شرکت تولید پوشش لوله ماهشهر (سهامی خاص) در منطقه ویژه پتروشیمی ماهشهر برپا گردیده است. پوششهای داخلی مخصوص گاز ترش در این شرکت تحت لیسانس شرکت Tuboscope آلمان بر روی لوله های با قطر ۲ تا ۶۰ اینچ و هر نوع شیرآلات و یا اتصالات اعمال می گردند.