

تهیه مشخصه کلی (Specification) ارزیابی فنی براساس عملکرد بازدارنده‌های مورد استفاده در سرویس گاز ترش

بهرام بروغنی^{۱*}، مهدی قاسمی^۲، ایمان دانایی^۳

^{۱*} کارشناسی ارشد مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، مهندس ارشد حفاظت از خوردگی فلزات، شرکت بهره‌برداری نفت و گاز شرق منطقه خانگیران، دانشگاه صنعت نفت آبادان

^۲ کارشناسی ارشد مهندسی مواد، رئیس حفاظت از خوردگی فلزات، شرکت بهره‌برداری شرکت نفت و گاز شرق منطقه خانگیران، دانشگاه باهنر کرمان

^۳ استاد، گروه مهندسی ایمنی و بازرسی فنی، دانشگاه صنعت نفت آبادان

*نویسنده مسئول: bahramborooghani@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۳۰

چکیده

حفاظت مناسب خطوط لوله چاه‌های گازی سه فازی شامل گازترش، کاندنسیت و آب‌ترش به دلیل خوردگی شدید گاز H_2S ، CO_2 و همچنین دمای بالا، از اهمیت بالایی برخوردار است. از این رو در چاه‌های گازترش، مهمترین راه حفاظت خطوط لوله در برابر خوردگی داخلی، تزریق بازدارنده‌های خوردگی می‌باشد. با توجه به عدم وجود معیار دقیق به منظور تأیید کارایی بازدارنده‌های مورد استفاده در محیط گازترش و همچنین عدم ارتباط کافی بین نتایج آزمایشگاهی و نتایج عملکرد میدانی، در این مقاله به بررسی عملکرد چهار نمونه بازدارنده خوردگی و تعیین یک مشخصه کلی و دقیق (specification) برای اولین مرتبه با استفاده از آزمون‌های آزمایشگاهی پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار، قفس چرخان و آزمون میدانی پرداخته شده است. راندمان حفاظتی بالای ۶۰، ۷۰، ۸۰ و ۹۰ درصد در تست‌های مذکور (به ترتیب)، حاکی از عملکرد مطلوب‌تر بازدارنده‌های مشتقات نمک‌های آمونیوم چهار ظرفیتی در محیط گازترش نسبت به بازدارنده‌های ایمیدازولینی به دلیل تشکیل پیوندهای الکترواستاتیک قوی‌تر با سطح فلز بود. همچنین، معیار پذیرش آزمون‌های آزمایشگاهی قطعی جهت حذف تست میدانی برای نمونه‌های بازدارنده خوردگی جدید در محیط گازترش، بدین صورت ارائه شد که که چنانچه بازدارنده خوردگی در غلظت ۵۰ ppm دارای راندمان حفاظتی بالای ۶۰، ۷۰، ۸۰ درصد، و در غلظت ۱۰۰ ppm دارای بازدهی حفاظتی ۷۰، ۸۰، ۹۰ درصد در آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان باشد، جهت کاربرد درون خطوط لوله گازترش مورد تأیید می‌باشد.

کلیدواژه: خوردگی، بازدارنده، ایمیدازولین، نمک چهار ظرفیتی آمونیوم، گازترش، تست آزمایشگاهی و میدانی.

Establishment of a General Specification for a Technical Evaluation Based on the Performance of Inhibitors Used in Sour Gas Service

B. Boroughani^{1*}, M. Qasemi², I. Danaee³

^{1*}MSc in Safety Engineering and Technical Inseption, Senior Corrosion Protection Engineer, EastOil and Gas Production Company Khangiran, Petroleum University of Technology Abadan.

²MSc in Materials Science and Engineering, Head of Corrosion Protection office, East Oil and Gas Production Company Khangiran, Shahid Bahonar University of Kerman.

³Professor, Department of Safety and Technical Inspection Engineering, Petroleum University of Technology Abadan.

* **Corresponding Author:** bahramborooghani@gmail.com

Submission: 2024, 09, 11 **Acceptance:** 2024, 12, 20

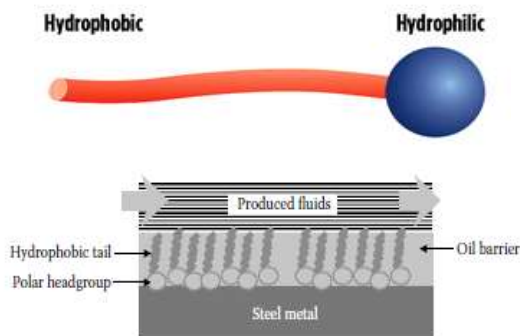
Abstract

Effective protection of gas pipelines in sour gas wells, comprising H₂S, condensate, and water, is crucial due to the severe corrosion caused by H₂S, CO₂, and high temperatures. In sour gas wells, the most critical method of protecting pipelines from internal corrosion is the injection of corrosion inhibitors to form a protective film. However, due to the lack of a precise standard for verifying the effectiveness of corrosion inhibitors used in sour gas environments and the insufficient correlation between laboratory results and field performance data, this study investigates the performance of four corrosion inhibitors and determines a comprehensive and **accurate specification for the first time** using linear polarization resistance, wheel, rotating cage, and field tests. Protection efficiency above 80, 70, 60 and 90 percent in the aforementioned tests (respectively) show that quaternary ammonium salt corrosion inhibitors outperform imidazoline-based inhibitors in sour gas environments due to their stronger electrostatic bonds with metal surfaces. Also, the acceptance criteria for definitive laboratory tests to eliminate field testing for new corrosion inhibitor samples in sour gas environments were presented as follows: If the corrosion inhibitor has a protective efficiency of 80, 70, 60 percent at a concentration of 50 ppm, and a protective efficiency of 90, 80, 70 percent at a concentration of 100 ppm in linear resistance polarization, rotating wheel, and rotating cage tests, it is approved for use in sour gas pipelines.

Keywords: Corrosion, Inhibitor, Imidazoline, Quaternary ammonium salt, Sour gas, Laboratory and field te

۱- مقدمه

امولسیون هم مطلوب عمل نماید، امری بسیار ضروری می‌باشد [۹-۶].



شکل ۱. سورفکتانت و نحوه اتصال آن به سطح فلز.

معمولاً بازدارنده‌های خوردگی مورد استفاده در محیط گازترش از نظر حلالیت به دو گروه محلول در آب و محلول در روغن تقسیم‌بندی می‌گردند. برای تزریق پیوسته درون خطوط لوله چندفازی مورد استفاده در چاه‌های با ظرفیت تولید بالا که حاوی مقدار آب بالایی هستند، بازدارنده‌های محلول در آب به کار برده می‌شوند. عمده‌ترین بازدارنده‌های محلول در آب مورد استفاده در محیط‌های گازترش به چهار دسته پایه آمینی، پایه امیدازولین، ترکیبات فعال سطحی پایه جیمینی و پایه پلیمرهای حلال در آب تقسیم‌بندی می‌گردند [۹-۱۱].

در کل، مطالعات زیادی بر روی جلوگیری از خوردگی در محیط‌های گازترش با استفاده از بازدارنده‌های خوردگی انجام شده است. به طور مثال Obot و همکاران ضمن بررسی روند پیشرفت بازدارنده‌های خوردگی گازترش در زمان‌های مختلف و بیان نقاط ضعف و قوت هر نوع از بازدارنده‌ها در مقاله مروری خود، اذعان داشتند بازدارنده‌های پایه امیدازولین و نمک‌های چهارظرفیتی آمونیوم امروزه رایج‌ترین نوع بازدارنده‌های خوردگی محیط گازترش می‌باشند [۱۲]. همچنین، Heijan Sun و همکاران به ارزیابی بازدارنده‌های خوردگی برای خطوط لوله زیر دریایی گازترش با استفاده از تست‌های اتوکلاو استوانه چرخان و jet impingement پرداختند که نتایج مطالعه نشان داد برخی از بازدارنده‌های خوردگی در اثر اعمال شرایط دینامیکی جریان عملکرد مناسبی نداشتند [۱۳].

خوردگی داخلی یک چالش قابل توجه برای یکپارچگی و دوام تجهیزات فلزی در صنایع مختلف به ویژه خطوط لوله فولادی انتقال گازترش می‌باشد که سالانه مبالغ هنگفتی رو به لحاظ تعمیرات یا وقفه در تولید به صنایع نفت و گاز تحمیل می‌کند. بنابراین، به منظور حفاظت از تجهیزات فلزی در برابر خوردگی، نیاز به انتخاب روش یا ترکیبی از روش‌های پیشگیرانه مناسب نظیر حفاظت کاتدی، پوشش‌دهی داخلی خطوط لوله، استفاده از بازدارنده خوردگی و یا تغییر پارامترهای فرایندی می‌باشد [۵-۱].

یکی از رایج‌ترین اقدامات پیشگیرانه در برابر خوردگی استفاده از بازدارنده‌های خوردگی مناسب می‌باشد، چرا که؛ این روش اجازه استفاده از فلزات کم‌ارزش و ارزان‌تر برای یک محیط خورنده را امکان پذیر می‌سازد. بازدارنده‌های خوردگی رایج در میدین نفتی و گازی که عمدتاً ترکیبات آلی می‌باشند و به صورت تزریق پیوسته یا منقطع براساس شرایط میدانی و در غلظت‌های پایین استفاده می‌شوند، از طریق جلوگیری از واکنش‌های کاتدی و آندی و تشکیل لایه محافظ (فیلم فورمینگ) روی سطح فلز باعث کاهش فرایند خوردگی می‌شوند.

به طور کلی، بسیاری از بازدارنده‌های فیلم‌ساز، مطابق شکل ۱، آمفیفیل‌های آلی (سورفکتانت) با یک گروه قطبی و دم آب‌گریز می‌باشند به گونه‌ای که؛ گروه قطبی آن مطابق شکل با سطح فلزی و دم آب‌گریز آن با هیدروکربن‌های مایع واکنش داده و از نفوذ فاز آبی به سطح جلوگیری می‌نماید و موجب کاهش نرخ خوردگی می‌گردد. شایان توجه است که مواد ضدخوردگی مورد استفاده در صنایع نفت و گاز علی‌رغم اینکه در کنترل خوردگی موثر واقع می‌گردند و بایستی خواص حفاظتی مطلوبی از خود نشان دهند، سورفکتانت موجود در آنها باعث ایجاد مشکلاتی در واحدهای پایین دستی از جمله امولسیون شده و به دنبال آن کاهش میزان جداسازی میعان‌ات گازی از آب‌ترش و همچنین عدم امکان تصفیه پساب صنعتی را در پی خواهد داشت. بنابراین یافتن بازدارنده خوردگی که ضمن حفاظت مطلوب، از نظر مشکلات جانبی نظیر تشکیل

۱-۲ آزمون مقاومت پلاریزاسیون خطی

ابتدا الکترود کاری Mild Steel 1018 با سطح مقطع ۴/۹۶ سانتی مترمربع به مدت یک ساعت درون سل آزمایش حاوی محلول خورنده آب نمک (با ترکیب: ۹/۶۲ درصد وزنی NaCl، ۰/۳۰۵ درصد وزنی CaCl₂، ۰/۱۸۶ درصد وزنی MgCl₂.6H₂O، ۰/۳۵ درصد وزنی CH₃COOH و ۸۹/۳۹ درصد وزنی آب مقطر) / فاز نفتی با نسبت درصد حجمی ۱۰/۹۰ که از قبل با دمش گاز آرگون با نرخ ۲ لیتر بر دقیقه به مدت زمان حداقل ۳۰ دقیقه به ازای ۴ لیتر محلول آزمایش اکسیژن زدایی و سپس از گازهای H₂S و CO₂ اشباع شده بود، در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد (دمای عملیاتی گازترش منطقه خانگیران) قرار داده شد و مطابق استاندارد NACE 1D196، پس از تنظیم سرعت چرخش محلول به میزان ۵۰۰ rpm، سرعت روبش پتانسیل به میزان ۱۰ میلی ولت بر دقیقه و محدوده پتانسیل اعمالی به میزان ± ۱۵ میلی ولت نسبت به پتانسیل مدار باز و با استفاده از الکترود کمکی پلاتینی، الکترود مرجع کالومل و دستگاه پتانسیواستات Autolab با نرم افزار NOVA2.1، نرخ خوردگی آن بر حسب mpy اندازه گیری گردید. سپس بازدارنده‌ها در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ قسمت در میلیون (ppm) به محلول آزمایش افزوده شده و در فواصل زمانی یک ساعته تا حداکثر ۱۲ ساعت، نرخ خوردگی و درصد محافظت هر بازدارنده در هر غلظت اندازه گیری و ثبت گردید [۱۵].

۲-۲ آزمون چرخ دوار

ابتدا همانند آزمون پلاریزاسیون مقاومت خطی، آب نمک مطابق استاندارد NACE 1D182، ساخته و به مدت ۳۰ دقیقه (برای هر ۴ لیتر محلول آب نمک) توسط دمش گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد سپس محلول از گازهای CO₂ و H₂S اشباع شد. در مرحله بعد، ظروف شیشه‌ای با حجم‌های ۲۵۰ میلی لیتر حاوی ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ قسمت در میلیون (ppm) بازدارنده نسبت به کل حجم محلول آزمایش (۲۰۰ میلی لیتر)، توسط گاز آرگون، اکسیژن زدایی شد و پس از پر نمودن آن با نسبت ۹۰ به ۱۰ از محلول آب نمک ساخته شده و نفت سفید (به حجم ۲۰۰ میلی لیتر)، بلافاصله کوپن‌های فولادی گرید Mild Steel 1018 با ابعاد ۱۲/۷۶×۱۳/۰ میلی متر در داخل آنها قرار داده شده و درب ظروف بسته شدند. سپس ظروف

علاوه بر این، نتایج مطالعه‌ای که Diaz-Cruz و همکاران روی راندمان حفاظتی یک نوع از مشتقات ایمیدازولین بر روی خط لوله فولادی X-70 در محیط گازترش شبیه سازی شده تحت شرایط جریان دینامیکی انجام دادند، نشان داد بازدارنده به مدت ۳-۴ ساعت کارایی مناسب داشته و بعد از آن نیاز به تزریق مجدد جهت حفاظت دارد [۱۴].

در حالی که بازدارنده‌های خوردگی مختلف در شرایط آزمایشگاهی کارایی و اثرگذاری مثبت خود را نشان داده‌اند، عملکرد آن‌ها در محیط‌های پیچیده خطوط عملیاتی هنوز مبهم است. به عبارت دیگر، علیرغم تأیید شدن برخی از بازدارنده‌ها در تست‌های آزمایشگاهی با شرایط شبیه سازی شده عملیاتی اشاره شده در استانداردهای موجود، نتایج تست میدانی آن‌ها به منظور تأیید معیارهای پذیرش مطرح شده در استانداردهای مذکور ارائه نشده‌اند و قابلیت تعمیم به مقیاس صنعتی را ندارند. بنابراین، هدف این مقاله، بررسی جامع امکان استفاده از بازدارنده‌های خوردگی محلول در آب به منظور تزریق پیوسته درون خطوط لوله جریانی حاوی محیط سه فازی گازترش به وسیله انجام تست‌های کنترل کیفی شبیه سازی شده متناسب با شرایط عملیاتی خانگیران و همچنین انجام تست‌های میدانی می‌باشد. همچنین، در این مطالعه سعی شده است با ارائه واضح و با قطعیت بسیار بالای حدود پذیرش تست‌های آزمایشگاهی بعنوان یک مشخصه (Specification)، انجام تست میدانی را که فرایندی کاملاً زمان‌بر است، برای نمونه بازدارنده ناشناخته کاندید استفاده در چاههای گازترش منطقه خانگیران، حذف نماید.

۲- مواد و روش تحقیق

چهار نمونه از بازدارنده‌های محلول در آب (نمونه‌های شماره ۱ و ۲ مشتقات ایمیدازولین و نمونه‌های شماره ۳ و ۴ از مشتقات نمک‌های ۴ ظرفیتی آمونیوم)، برای انجام تست‌های آزمایشگاهی مقاومت پلاریزاسیون خطی، چرخ دوار، و قفس چرخان و همچنین تست میدانی به منظور تعیین معیارهای پذیرش منطبق بر نتایج تست‌های میدانی و تعیین یک مشخصه (Specification) کلی، استفاده شدند.

مطابق استاندارد NACE RP0775، ارزیابی عملکرد بازدارنده‌های خوردگی در محیط گازترش منطقه خانگیان با استفاده از کوپن‌های پایش خوردگی از جنس Mild Steel 1018 به مدت ۶ ماه طی ۲ دوره کوپن‌گذاری برای هر بازدارنده انجام پذیرفت [۱۸].

۳- نتایج و بحث

۳-۱ نتایج آزمون مقاومت پلاریزاسیون خطی

پس از انجام تست LPR در بازه‌های زمانی مشخص طی ۱۲ ساعت، با استفاده از مقاومت‌های به دست آمده (Rp) و معادله زیر، راندمان حفاظت برای بازدارنده‌ها در غلظت‌های ۲۵، ۵۰، ۷۵ و ۱۰۰ ppm در مدت زمان ۱۲ ساعت بصورت جداگانه محاسبه و میانگین راندمان حفاظتی آنها در جدول ۱ ثبت گردید و نمودار میانگین راندمان حفاظتی نمونه‌های مذکور رسم شد (شکل ۲).

$$\text{رابطه (۱)} \quad \frac{1}{R_{pb}} = \frac{1}{R_{pd}} + \frac{1}{R_p} \quad \text{درصد راندمان حفاظتی}$$

Rpb: مقاومت پلاریزاسیون خطی اندازه‌گیری شده در محلول خورنده بدون بازدارنده (شاهد)
Rpd: مقاومت پلاریزاسیون خطی اندازه‌گیری شده در محلول خورنده حاوی بازدارنده

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌گردد، بیشترین راندمان حفاظتی مربوط به نمونه‌های ۳ و ۴ می‌باشد که نشان‌دهنده جذب شیمیایی قوی لایه محافظ خوردگی بازدارنده‌های فوق و عملکرد مطلوب آنها می‌باشد. سومین بازدارنده از نظر میزان حفاظت، نمونه شماره ۱ می‌باشد، در حالیکه نمونه شماره ۲ کمترین کارایی را از خود در برابر خوردگی نمونه کار نشان داد.

درون دستگاه چرخ دوار که سرعت چرخش آن ۳۰ دور بر دقیقه و دمای آن ۷۰ درجه سانتیگراد (دمای عملیاتی گازترش منطقه خانگیان) تنظیم شده بود، جاگذاری گردید. بعد از ۷۲ ساعت، کوپن‌های فولادی پس از شستشو، مورد بازرسی چشمی و توزین قرار گرفتند [۱۶].

۳-۲ آزمون قفس چرخان

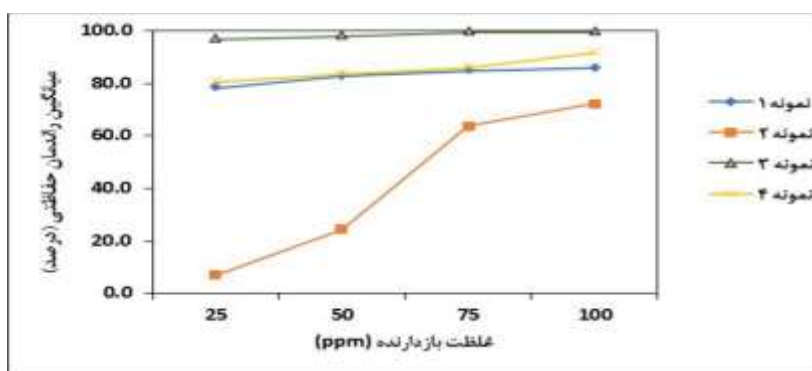
براساس استاندارد ASTM G184، ابتدا محلول آب نمک (با ترکیب مشابه آزمون‌های بالا) و نفت در مخازن ذخیره توسط گاز نیتروژن به مدت یک ساعت اکسیژن‌زدایی شده و سپس با دمش گازهای H₂S و CO₂ به مدت یک ساعت به اشباع رسید. سپس، کوپن‌های Mild steel 1018 پس از توزین به قفس چرخان احاطه شده توسط محفظه شیشه‌ای الصاق گردید. در مرحله بعدی، درب محفظه بسته شده و آب‌بندی گردید. به منظور اکسیژن‌زدایی کامل محفظه شیشه‌ای، از ورودی تعبیه شده در پایین ظرف، دمش گاز نیتروژن به مدت ۱۵ دقیقه انجام شد. در ادامه، بارگیری محلول آب نمک و نفت به ترتیب از ورودی تعبیه شده در پایین ظرف صورت گرفت. دمش گاز H₂S به مدت ۱۵ دقیقه از ورودی بالای محفظه شیشه‌ای مرحله بعدی می‌باشد که پس از اتمام آن، کلیه ورودی و خروجی‌های محفظه شیشه‌ای بسته شده و دمای حمام روی ۷۰ درجه سانتیگراد (دمای عملیاتی گازترش منطقه خانگیان) و دور همزن بر روی ۱۰۰۰ دور بر دقیقه (سرعت دورانی سیال درون خط لوله) تنظیم گردید و تست به مدت زمان ۲۴ ساعت انجام گردید [۱۷].

۴-۲ تست میدانی

بازدارنده‌های خوردگی مورد بررسی تحت تست میدانی در خطوط لوله جریانی یکی از چاه‌های آبدی گازترش قرار گرفتند.

جدول ۱. میانگین راندمان حفاظتی برای ۴ نمونه در غلظت‌های مختلف در آزمون مقاومت پلاریزاسیون خطی

نام نمونه	غلظت (ppm)	میانگین راندمان حفاظتی (%)	نام نمونه	غلظت (ppm)	میانگین راندمان حفاظتی (%)
نمونه ۱	۲۵	۷۸/۳	نمونه ۳	۲۵	۹۵/۵
	۵۰	۸۲/۷		۵۰	۹۶/۸
	۷۵	۸۴/۷		۷۵	۹۹/۲
	۱۰۰	۸۵/۱		۱۰۰	۹۹/۹
نمونه ۲	۲۵	۸/۳	نمونه ۴	۲۵	۸۰/۳
	۵۰	۲۵/۰		۵۰	۸۲/۹
	۷۵	۶۴/۶		۷۵	۸۵/۱
	۱۰۰	۷۰/۵		۱۰۰	۹۱/۲



شکل ۲. نمودار میانگین راندمان حفاظتی ۴ نمونه بازدارنده در آزمون پلاریزاسیون مقاومت خطی در چهار غلظت مختلف.

۳-۲. نتایج آزمون چرخ دوار

پس از اتمام آزمون چرخ دوار، براساس روابط ۲ و ۳ نرخ خوردگی و درصد راندمان حفاظتی آنها محاسبه گردید که در جدول ۲ و شکل ۳ داده‌های حاصله ارائه شده است. لازم به ذکر است برای هر غلظت از هر نمونه بازدارنده، سه کوپن در سه ظرف تست شد که نتایج سرعت خوردگی ارائه شده، میانگین سه کوپن تست شده می‌باشد.

رابطه (۲):

$$= \text{نرخ خوردگی (mpy)}$$

$$= 534.5 \times \text{اختلاف وزن نمونه}$$

$$\left(\frac{\text{سطح قطعه (مربع اینچ)} \times \text{چگالی فلز (گرم بر سانتی متر مکعب)}}{\text{زمان (ساعت)}} \right)$$

رابطه (۳):

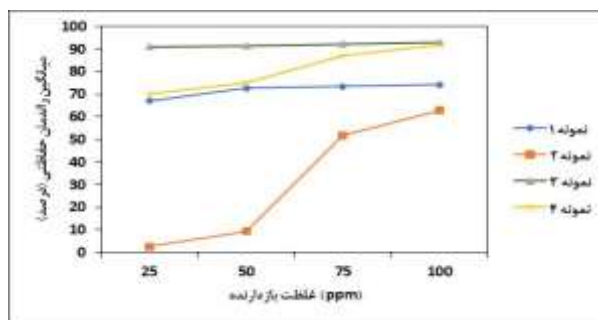
$$= \text{راندمان حفاظتی (\%)}$$

$$= \frac{100 \times (\text{اختلاف وزن نمونه در حضور بازدارنده} - \text{اختلاف وزن نمونه شاهد})}{\text{اختلاف وزن نمونه شاهد}}$$

همانگونه که در شکل ۴ مشاهده می‌شود، وجود تاول‌های هیدروژنی ریز بر روی کوپن‌های نمونه ۲ و همچنین نرخ خوردگی نسبتاً بالای آنها (جدول ۲)، نشان‌دهنده خوردگی کوپن‌ها در اثر تماس محیط خورنده با سطوح آنها و تشکیل هیدروژن اتمی نوزاد بر روی سطوح کوپن‌ها و نفوذ آنها به درون ساختار کوپن‌ها و تشکیل تاول در سطح کوپن‌ها می‌باشد [۱۹]. علاوه بر این، با توجه به حضور یون کلراید در محیط خورنده، تعدادی حفره (pitting) بر روی سطوح کوپن‌های نمونه ۲ و نمونه ۱ مشاهده گردید که دلیل آن، عدم جذب شیمیایی مناسب بازدارنده بر روی سطح کوپن می‌باشد [۱۳]. نتایج راندمان حفاظتی نمونه بازدارنده‌های خوردگی ۳ و ۴ حاکی از عملکرد مناسب این نمونه‌ها از نظر تشکیل لایه محافظ بر روی سطوح کوپن‌ها و ممانعت از انجام خوردگی‌های حفره‌ای و تاول هیدروژنی است.

جدول ۲. نتایج آزمون چرخ دوار بر روی چهار نمونه بازدارنده محلول در آب در چهار غلظت

نام نمونه	غلظت بازدارنده (ppm)	میانگین سرعت خوردگی (mpy)	راندمان حفاظت (درصد)
نمونه شاهد	۰	۷۰	-
نمونه ۱	۲۵	۲۳/۱	۶۷
	۵۰	۱۹/۲	۷۲/۶
	۷۵	۱۸/۶	۷۳/۴
	۱۰۰	۱۸/۱	۷۴/۱
نمونه ۲	۲۵	۶۸/۲	۲/۶
	۵۰	۶۳/۵	۹/۳
	۷۵	۳۳/۸	۵۱/۷
	۱۰۰	۲۶/۱	۶۲/۷
نمونه ۳	۲۵	۶/۳	۹۱
	۵۰	۶	۹۱/۴
	۷۵	۵/۵	۹۲/۱
	۱۰۰	۴/۹	۹۳
نمونه ۴	۲۵	۲۰/۹	۷۰/۱
	۵۰	۱۷/۶	۷۴/۹
	۷۵	۹/۱	۸۷
	۱۰۰	۵/۷	۹۱/۹



شکل ۳. نمودار میانگین راندمان حفاظتی ۴ نمونه بازدارنده در آزمون چرخ دوار در چهار غلظت مختلف.



شکل ۴. نمونه کوپن‌های آزمون چرخ دوار در غلظت ۲۵ ppm برای چهار نمونه.

۳-۳. نتایج آزمون قفس چرخان

بعد از انجام تست و شست‌شو و توزین کوپن‌ها، مطابق معادله ۳، راندمان حفاظتی هر یک از بازدارنده‌ها در غلظت‌های موردنظر محاسبه و در جدول شماره ۳ ارائه گردید. همانگونه که از داده‌ها مشخص است نمونه بازدارنده شماره ۲ همانند سایر تست‌ها ضعیف‌ترین عملکرد را از خود نشان داده است، در حالیکه عملکرد نمونه‌های شماره ۳ و ۴ در این تست تقریباً مشابه بوده است. نمونه بازدارنده شماره ۱ در تمام غلظت‌ها تقریباً عملکرد مشابهی در حدود ۵۰ درصد راندمان داشته است.

همچنین، بررسی ضریب همبستگی نتایج چهار نمونه بازدارنده (جدول ۷-۴) آشکار می‌سازد که راندمان‌های حفاظتی حاصله از آزمون‌های قفس چرخان و چرخ‌دوار و همچنین قفس چرخان با پلاریزاسیون مقاومت خطی دارای ضریب همبستگی بالایی می‌باشند که این امر به ترتیب به دلیل اعمال شرایط آشفته و ماهیت اعمال تنش‌های برشی در آزمون‌ها می‌باشد [۲۰ و ۲۱]، در حالیکه نتایج تست چرخ دوار با پلاریزاسیون مقاومت خطی نمونه‌های تایید شده، دارای ضریب همبستگی کمتری بودند.

جدول ۳. نتایج آزمون قفس چرخان بر روی چهار نمونه بازدارنده محلول در آب در چهار غلظت

نام نمونه	غلظت بازدارنده (ppm)	اختلاف وزن (میلی گرم)	راندمان حفاظت (درصد)
نمونه شاهد	۰	۳۸۰	-
نمونه ۱	۲۵	۱۹۴/۴	۴۸/۸
	۵۰	۱۸۹/۵	۵۰
	۷۵	۱۸۵/۳	۵۱/۲
	۱۰۰	۱۷۸/۴	۵۳
	۲۵	۳۲۵/۳	۱۴/۴
نمونه ۲	۵۰	۲۹۹/۹	۲۱
	۷۵	۲۴۰/۱	۳۶/۸
	۱۰۰	۱۹۹/۲	۴۴/۴
	۲۵	۱۵۰/۶	۶۰/۴
	۵۰	۱۴۲	۶۲/۶
نمونه ۳	۷۵	۱۲۶/۲	۶۶/۸
	۱۰۰	۱۰۸/۸	۷۱/۳
	۲۵	۱۴۹/۷	۶۰
	۵۰	۱۴۴/۳	۶۲
	۷۵	۱۳۰/۸	۶۵/۶
نمونه ۴	۱۰۰	۱۱۰/۲	۷۱

جدول ۴. ضرایب همبستگی نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان نمونه شماره ۳

آزمون‌ها	پلاریزاسیون مقاومت خطی	چرخ دوار	قفس چرخان
پلاریزاسیون مقاومت خطی	۱	-	-
چرخ دوار	۸۹/۷	۱	-
قفس چرخان	۹۱/۲	۹۹/۹	۱

جدول ۵. ضرایب همبستگی نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان نمونه شماره ۴

آزمون‌ها	پلاریزاسیون مقاومت خطی	چرخ دوار	قفس چرخان
پلاریزاسیون مقاومت خطی	۱	-	-
چرخ دوار	۹۴/۷	۱	-
قفس چرخان	۹۹/۵	۹۶/۲	۱

جدول ۶. ضرایب همبستگی نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان نمونه شماره ۱

آزمون‌ها	پلاریزاسیون مقاومت خطی	چرخ دوار	قفس چرخان
پلاریزاسیون مقاومت خطی	۱	-	-
چرخ دوار	۹۸/۲	۱	-
قفس چرخان	۹۱/۷	۸۴/۱	۱

جدول ۷. ضرایب همبستگی نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان نمونه شماره ۲

آزمون‌ها	پلاریزاسیون مقاومت خطی	چرخ دوار	قفس چرخان
پلاریزاسیون مقاومت خطی	۱	-	-
چرخ دوار	۹۸/۹	۱	-
قفس چرخان	۹۹/۳	۹۹/۱	۱

۴-۳ نتایج آزمون میدانی

به منظور بررسی عملکرد میدانی چهار نوع بازدارنده مذکور، در یکی از چاه‌های تولیدی گازترش منطقه خانگیران با میانگین نرخ خوردگی ۱۱ mpy (بدون تزریق بازدارنده)، طی دو نوبت سه ماهه کوپن گذاری بر روی خط جریانی آن انجام پذیرفت. پس از پایان هر دوره کوپن گذاری برای هر یک از بازدارنده‌ها، نرخ خوردگی کوپن‌ها پس از شستشو و توزین بر مبنای معادله ۲ محاسبه گردید و در جدول ۸ آورده شد. همانگونه که از نتایج مشخص است، نمونه‌های شماره ۳ و ۴ راندمان حفاظتی بالاتر از ۹۰ درصد را نشان می‌دهند و مطابق استاندارد NACE RP 0775 میزان خوردگی در حد کم (Low) و مورد تایید می‌باشد،

درحالی‌که نرخ خوردگی نمونه‌های ۱ و ۲ در محدوده زیاد (high) می‌باشد و طبیعتاً مناسب کاربرد در محیط گازترش نمی‌باشند.

جدول ۸. نتایج آزمون میدانی بر روی چهار نمونه بازدارنده محلول در آب

نام نمونه	میانگین نرخ خوردگی (mpy)	میانگین راندمان حفاظتی (درصد)
نمونه ۱	۶/۶	۴۱/۸
نمونه ۲	۹/۸	۱۰/۹
نمونه ۳	۰/۷	۹۳/۶
نمونه ۴	۰/۸	۹۲/۷

۵-۳- بحث نتایج

همانطور که نتایج آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان نشان می‌دهد، راندمان حفاظتی نمونه‌های شماره ۳ و ۴ که از مشتقات نمک‌های ۴ ظرفیتی آمونیوم هستند، بالاتر از بازدارنده‌های شماره ۱ و ۲ که از نوع مشتقات ایمیدازولینی هستند، می‌باشد.

علت این امر پتانسیل بالای حلالیت ترکیبات آمونیوم در محیط‌های اسیدی و پیوند الکترواستاتیک قوی گروه ۴ ظرفیتی آمونیوم (R_4N^+) با زنجیره هیدروکربنی بلند با سطح فلز می‌باشد که منجر به تشکیل یک لایه ضخیم حفاظتی آب‌گریز می‌گردد. این لایه حفاظتی ضخیم در برابر تنش‌های مکانیکی، نیروهای برشی، تغییرات دمایی و عوامل خورنده مقاوم می‌باشد و باعث افزایش راندمان حفاظتی این نوع بازدارنده‌ها در محیط خورنده گازترش می‌شود [۱۲ و ۲۲ و ۲۳].

به عبارتی دیگر، کاتیون‌های بازدارنده‌هایی از مشتقات نمک‌های آمونیوم ۴ ظرفیتی با بار مثبت (در اثر یونیزه شدن بازدارنده در حضور گازترش و آب) بعنوان " تله الکترواستاتیک" برای آنیون‌های HS جذب شده روی سطح فلز (به دلیل واکنش آهن با گاز هیدروژن سولفید و آب) در محیط‌های اشباع از گاز کربن دی اکسید و سولفید هیدروژن می‌باشند که مانع از رسیدن آنیون‌ها به سطح فلز و ایجاد خوردگی می‌گردند [۳۰-۲۴].

از سوی دیگر، عملکرد ضعیف‌تر بازدارنده‌های شماره ۱ و ۲ که از مشتقات ایمیدازولین می‌باشند، در محیط‌های گازترش در مقایسه با نمک‌های آمونیوم ۴ ظرفیتی (QAS) بر اساس اصول بنیادی برهمکنش‌های الکترواستاتیک و شیمی اسید-باز تفسیر علمی می‌شود.

مقدار pKa پایین‌تر ایمیدازولین‌ها نشان می‌دهد که این بازدارنده‌ها کمتر مستعد پروتونه شدن هستند، که برای تشکیل یک کمپلکس پایدار با مولکول‌های گاز اسیدی (CO_2 و H_2S) ضروری است. بر اساس تئوری اسید-باز

Bronsted-Lowry، یک باز قوی (مانند QAS) می‌تواند یک پروتون (H^+) را از یک اسید ضعیف (مانند H_2S یا CO_2) بپذیرد و در نتیجه یک کمپلکس پایدار تشکیل دهد. در مقابل، بازدارنده‌های مبتنی بر ایمیدازولین، که بازهای ضعیف‌تری هستند، در پذیرش پروتون‌ها و تشکیل کمپلکس پایدار با مولکول‌های گاز مؤثر نیستند. علاوه بر این، براساس قانون کولن که بیان می‌کند نیروی بین دو ذره باردار با حاصلضرب بارهای آنها متناسب و با مجذور فاصله بین آنها نسبت معکوس دارد، به دلیل چگالی بار و قدرت یونی مولکول QAS، جاذبه الکترواستاتیکی بین گروه آمونیوم چهارتایی با بار مثبت و مولکول‌های گاز با بار منفی قوی‌تر است [۳۱-۳۳]. همچنین، از مقایسه نتایج آزمون‌های آزمایشگاهی و عملکرد میدانی نمونه‌های بازدارنده خوردگی، مشخص می‌گردد نمونه‌های بازدارنده از نوع نمک‌های آمونیوم ۴ ظرفیتی که در آزمون‌های آزمایشگاهی نتایجی بالاتر از نتایج مندرج در جدول ۹ (بعنوان معیار پذیرش) را دارا هستند، نیازی به انجام تست میدانی نداشته و از نظر راندمان حفاظتی قابلیت استفاده در محیط گازترش منطقه خانگیان را دارند.

جدول ۹. معیارهای پذیرش راندمان حفاظتی بازدارنده‌های

نمک‌های آمونیوم ۴ ظرفیتی در آزمون‌های

پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان جهت

استفاده در خطوط لوله گاز ترش منطقه خانگیان

غلظت (ppm)	پلاریزاسیون مقاومت خطی	چرخ دوار	قفس چرخان
۲۵	۸۰	۷۰	۶۰
۵۰	۸۰	۷۰	۶۰
۷۵	۸۷	۷۵	۶۵
۱۰۰	۹۰	۸۰	۷۰

۴- نتیجه گیری

• مطابق نتایج ارائه شده در آزمون‌های آزمایشگاهی و تست میدانی مطرح شده در بندهای ۳ و ۴، عملکرد نمونه‌های شماره ۳ و ۴ که از مشتقات نمک‌های آمونیوم چهارظرفیتی (QAS) بودند، در مقیاس با نمونه‌های شماره ۱ و ۲ که بر پایه ایمیدازولین ساخته شده بودند، مناسب‌تر بود. مهم‌ترین دلیل این موضوع به تشکیل لایه ضخیم‌تر و مستحکم‌تر نمونه‌های QAS در اثر ایجاد پیوند قوی بین آنیون‌های HS و کاتیون‌های بازدارنده (پیوند قوی الکترواستاتیک) بر می‌گردد. پس از مقایسه نتایج آزمایشگاهی و عملکرد میدانی، یک مشخصه کلی برای تأیید بازدارنده‌ها براساس نتایج آزمایشگاهی و بدون نیاز به انجام تست میدانی ارائه شد که براساس آن، بازدارنده‌هایی که راندمان حفاظتی آنها در آزمون‌های پلاریزاسیون مقاومت خطی، چرخ دوار و قفس چرخان در غلظت‌های ۵۰ppm (۶۰، ۷۰، ۸۰ درصد) و ۱۰۰ppm (۷۰، ۸۰، ۹۰ درصد) باشند، جهت کاربرد درون خطوط لوله گازترش مورد تأیید می‌باشند. همچنین، ضرایب همبستگی بالای ۹۰ درصد نتایج سه آزمون مطرح شده و ضریب همبستگی پایین‌تر بین نتایج چرخ دوار و پلاریزاسیون مقاومت خطی از نتایج پلاریزاسیون مقاومت خطی و قفس چرخان و نیز قفس چرخان و چرخ دوار می‌تواند جهت تأیید نتایج آزمایشگاهی و عدم نیاز به آزمون میدانی کمک کننده باشد.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله از مدیرعامل محترم شرکت بهره‌برداری نفت و گاز شرق، جناب آقای خیبری و رئیس محترم کمیته تخصصی پژوهش و توسعه شرکت بهره‌برداری نفت و گاز شرق، جناب آقای مختاری، به دلیل حمایت از انجام این پروژه تشکر و قدردانی می‌گردد.

مراجع

- [1] S. K. Singh et al., Inhibition of steel pipeline corrosion using plant extracts: A review, Journal of cleaner Production, Vol. 359, 2022.
- [2] J. Li et al., Corrosion behavior of API X100 pipeline steel in simulated sour gas environment, Corrosion Reviews, Vol. 41, No. 1, 2023.
- [3] Y. Li et al., Cathodic protection of steel pipelines using an advanced composite coating, Corrosion science, Vol. 189, 2022.
- [4] S.K.Sahu et al., Internal pipeline coating for corrosion protection in harsh environments: A review, Journal of Coatings Technology Research, Vol. 19, No. 2, 2022.
- [5] Y. Zhang et al., Corrosion behavior of X80 steel pipeline in simulated crude oil environment, Journal of Materials Science & Technology, Vol. 47, 2021.
- [6] جابر نشاطی و همکاران، چالشهای استفاده از بازدارنده‌های خوردگی در صنایع بالادستی نفت و گاز، اکتشاف و تولید نفت و گاز، شماره ۱۹۱، ۱۳۹۹.
- [7] M. J. Rosen and J. T. Kunjappu, Surfactants and interfacial phenomena, John Wiley & Sons, 2012.
- [8] K. Kashefi, et al. Investigation on the effect of film forming corrosion inhibitors on oil-water emulsions using gravity settling and microfluidic experiments, Abstract from Danish Offshore Technology Conference 2022, Kolding, Denmark, 2022.
- [9] نادر کمالی و همکاران، مروری بر مکانیزم خوردگی و بازدارنده‌های خوردگی در محیط‌های ترش در صنایع نفت و گاز، فصلنامه علوم و مهندسی خوردگی، شماره پیاپی ۴۳، سال دوازدهم - ۳۳، ۱۴۰۱.
- [10] S. A. Umoren et al., Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chapter 7, 2020, pp. 183-218.

- [11] S. A. Umoren et al., Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Chapter 8, 2020, pp. 233-247.
- [12] I. B. Obot et al., Progress in the development of sour corrosion inhibitors: Past, present, and future perspectives, Journal of industrial and engineering chemistry, Vol. 79, 2019, pp. 1-18.
- [13] H. Sun, Evaluating Corrosion Inhibitors For Sour Gas Subsea Pipelines, International Petroleum Technology Conference, Doha, Qatar, December 2009.
- [14] M. Diaz-cruz, et al., Corrosion Inhibition of Pipeline Steel X-70 in Sour Brine by an Imidazoline Derivative under Flow Assisted Conditions, International journal of electrochemical science, Vol. 12, No. 8, 2017, pp. 7481-7501.
- [15] NACE 1D196 standard, Laboratory Test Methods for Evaluating Oilfield Corrosion Inhibitors National Association Corrosion Engineering, 2004.
- [16] NACE 1D182 standard, Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications - Item, National Association Corrosion Engineering, No. 24007, 2017.
- [17] ASTM G184, Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using Rotating Cage, 2020.
- [18] NACE RP0775 standard, Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations, National Association Corrosion Engineering, 2005.
- [19] E. Shekari et al., Failure Investigation of Hydrogen Blistering on Low-strength Carbon Steel, Iranian Journal of Oil & Gas Science and Technology, Vol. 2, No. 2, 2013, pp. 65-76.
- [20] K. R. Ansari et al., Corrosion inhibition and adsorption of imidazolium based ionic liquid over P110 steel surface in 15% HCl under static and dynamic conditions: Experimental, surface and theoretical analysis, Journal of Molecular Liquids, Vol. 323, 2021.
- [21] A.K. Sharma, Text Book of Correlations and Regression, Discovery Publishing House, 2005.
- [22] X.L. Cheng et al., Corrosion of iron in acid solutions with hydrogen sulfide, Corrosion, Vol. 54, 1998, pp. 369-375.
- [23] C. Zhang and J. Zhao, Synergistic inhibition effects of octadecylamine and tetradecyl trimethyl ammonium bromide on carbon steel corrosion in the H₂S and CO₂ brine solution, Corrosion Science, Vol. 126, 2017, pp. 247-254.
- [24] C. Lyons et al., "Standard handbook of petroleum and natural gas engineering", second edition, 2004.
- [25] M.H. Moayed, An investigation on the performance of an imidazoline based commercial corrosion inhibitor on CO₂ corrosion of mild steel, International journal of engineering transactions A: Basics, Vol. 20, 2007, pp. 35-44.
- [26] M.B. Kermani et al., CO₂ Corrosion Control in Oil and Gas Production, The Institute of Materials, London, 1997.
- [27] B.R. Linter et al., Reactions of pipeline steels in carbon dioxide, Corrosion Science, Vol. 41, 1999, pp. 117-139.
- [28] J. Sonke et al., Guidelines for Corrosion Inhibitor Selection for Oil and Gas Production, NACE, 2017.
- [29] P.C. Okafor et al., Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H₂SO₄ solutions, Corrosion Science, Vol. 51, 2009, pp. 850-859.
- [30] I. S. Sivokon and N. N. Andreev, "Comparison of the protective efficiency of corrosion inhibitors in oilfield pipelines", International Journal of Corrosion Scale Inhibitor, Vol. 3, No. 1, 2014, pp. 1 - 11.
- [31] K. Sombatmankhong, N. Sriplai, Corrosion inhibition by imidazoline and imidazoline derivatives: a review, journal Corrosion Reviews, 2023.
- [32] F. M. Hall, Education in chemistry, the theory of acids and bases, Wollongong University college, Australia, 1991.
- [33] S. J. Ling et al., University Physics, Samurai Media Limited, Vol. 2, 2017.