

---

## การกัดกร่อนในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม Corrosion in the petroleum industry

สุธา สุทธิเรืองวงศ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

Sutha Sutthiruangwong\*

Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

---

### บทคัดย่อ

การกัดกร่อนเนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์ คลอไรด์ไอออน และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งปะปนมากับน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติสร้างปัญหาให้กับอุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นอย่างมาก กระบวนการกัดกร่อนและแนวทางการป้องกันเบื้องต้น จากสารเคมีทั้งสามชนิดได้นำเสนอในบทความนี้ ไฮโดรเจนซัลไฟด์สามารถทำให้เกิดการแตกร้าวดังเนื่องจากการถ่ายโอนไฮโดรเจนเข้าไปในเนื้อโลหะ ขณะที่คลอไรด์ไอออนส่งผลให้เกิดการแตกร้าวย่างฉับพลัน เมื่อวัสดุอยู่ในสภาพที่รับแรงเค้นดึงร่วมด้วย ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์เมื่อรวมตัวกับน้ำและความชื้นในระบบ ทำให้เกิดการคาร์บอนิกซึ่งมีฤทธิ์กัดกร่อน

คำสำคัญ : ปิโตรเลียม การกัดกร่อน

### Abstract

Corrosion from hydrogen sulfide, chloride ion, and carbon dioxide which come from crude oil and natural gas leads to severe problem in petroleum industry. The corrosion processes of mentioned chemicals and preliminary protection method are presented in the article. Hydrogen sulfide yields to material cracking because of hydrogen transfer in metallic phase. Chloride-induced cracking also damages the material. Carbon dioxide and water can form carbonic acid which is considered as a corrosive medium.

**Keywords** : crude oil, petroleum

---

\* Corresponding author.

## 1. บทนำ

การกัดกร่อนเป็นกระบวนการทางเคมีที่มีผลกระทบต่อ การพัฒนาอุตสาหกรรมในเชิงลบ ความเสียหายต่อวัสดุและ อุปกรณ์ในกระบวนการผลิตเนื่องจากการกัดกร่อน รวมทั้ง อายุการใช้งานที่สั้นลง เป็นปัจจัยหลักที่ทำให้เกิดความสูญเสีย ทางเศรษฐกิจ ซึ่งในบางกรณีสามารถหลีกเลี่ยงได้ถ้ามีความรู้ และความเข้าใจพฤติกรรมของการกัดกร่อนของวัสดุในสภาวะใช้งาน อันจะนำไปสู่ความสามารถในการเลือกใช้วัสดุหรือการดัดแปลง สภาวะแวดล้อมเพื่อให้ใช้งานวัสดุและอุปกรณ์ได้ยาวนานขึ้น ในประเทศอุตสาหกรรมที่พัฒนาแล้วมีการประเมินมูลค่า ความสูญเสียอันเนื่องมาจากการกัดกร่อนอยู่ที่ประมาณร้อยละ 5 ของผลิตภัณฑ์มวลรวมของชาติ (Leach, 1982) ใน ประเทศไทยซึ่งกำลังพัฒนาทางด้านอุตสาหกรรมอย่างรวดเร็ว แม้จะยังไม่มีการประเมินอย่างเป็นทางการแต่คาดว่าน่าจะมี มูลค่าความสูญเสียในอัตราส่วนร้อยละที่ใกล้เคียงกับประเทศ อุตสาหกรรมอื่นๆ

การกัดกร่อนสามารถแบ่งออกกว้างๆได้เป็นสองประเภท คือการกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ (Uniform corrosion) และ การกัดกร่อนในบริเวณจำเพาะ (Localized corrosion) การกัดกร่อนแบบสม่ำเสมอ สามารถคาดเดาและประมาณ อัตราการกัดกร่อนได้ เพราะอัตราการหายไปของเนื้อวัสดุ มี ค่าสม่ำเสมอทั่วทั้งพื้นผิว ในขณะที่การกัดกร่อนในบริเวณ จำเพาะจะเกิดขึ้นเพียงบางส่วนของวัสดุ ทำให้การประมาณ อัตราการกัดกร่อนนั้นไม่สามารถทำได้โดยตรง

## 2. การกัดกร่อนที่พบในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม

อุตสาหกรรมปิโตรเลียมเป็นอุตสาหกรรมที่มุ่งเน้นการ ใช้ประโยชน์จากก๊าซธรรมชาติและน้ำมันดิบ ซึ่งประกอบไป ด้วยสารประกอบไฮโดรคาร์บอนและสารอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่ สารดังกล่าวมักจะมีฤทธิ์กัดกร่อนไม่รุนแรง ต่อวัสดุและ อุปกรณ์ที่ผลิตจากเหล็กกล้าและเหล็กกล้าเจือโลหะผสม อย่างไรก็ตามสารประกอบชนิดอื่นที่เจืออยู่ในน้ำมันดิบและ ก๊าซธรรมชาติ เช่น กรดไฮโดรคลอริก คลอไรด์ไอออน กรดซัลฟูริก สารประกอบกำมะถัน และคาร์บอนไดออกไซด์ ส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนที่รุนแรงต่ออุปกรณ์การผลิตทั้งการ กัดกร่อนแบบสม่ำเสมอและการกัดกร่อนในบริเวณจำเพาะ (Altoe, et al., 1996) บทความนี้นำเสนอการกัดกร่อน ที่พบ ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียมอันเนื่องมาจากไฮโดรเจนซัลไฟด์

คลอไรด์ไอออน และคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งถือเป็นสาร กัดกร่อนหลักที่พบและสร้างปัญหาอย่างมากในอุตสาหกรรม ปิโตรเลียม

### 2.1 การกัดกร่อนเนื่องจากไฮโดรเจนซัลไฟด์

การกัดกร่อนที่พบได้บ่อย ส่วนหนึ่งเกิดขึ้นในท่อหรือ อุปกรณ์ส่งจ่ายน้ำมันและก๊าซ ท่อที่ทำจากเหล็กกล้าความ แข็งแรงสูงชนิดเจือโลหะผสมต่ำ (High strength low alloy steel) มักเกิดการกัดกร่อนในบริเวณจำเพาะ และนำไปสู่รอยแตกร้าว อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาของไฮโดรเจนซัลไฟด์ ดังแสดงใน สมการที่ 1



ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้คืออะตอมของไฮโดรเจน ที่ถูกดูดซับอยู่ที่ผิวของโลหะ ( $\text{H}_{(ad)}$ ) ซึ่งสามารถแพร่เข้าไปใน เนื้อโลหะ โดยเคลื่อนตัวแทรกไปตามช่องว่างระหว่างอะตอม ของโลหะซึ่งมีขนาดใหญ่กว่าอะตอมของไฮโดรเจนมาก แล้ว รวมกันเป็นกลุ่มก๊าซไฮโดรเจน ทำให้เกิดแรงดันสูงจนสร้าง รอยแตกร้าวให้กับเนื้อวัสดุ (Shalaby, et al., 2006) และ จากการทดลองในห้องปฏิบัติการปริมาณไฮโดรเจนที่กระจาย อยู่ในผนังท่อมีค่าสูงได้ถึง  $382 \text{ cm}^3/\text{kg}$  of steel ที่อุณหภูมิ  $350^\circ\text{C}$  และความดัน  $32 \text{ MPa}$  (Kuzuyukov, et al., 2002) รูปที่ 1 แสดงให้เห็นร่องรอยการระเบิดออกของเนื้อเหล็กกล้า เนื่องมาจากการสะสมของไฮโดรเจน โดยปกติแล้วการกัดกร่อน จะรุนแรงมากขึ้นถ้ามีอนุภาคของแข็ง เช่น เม็ดทราย เข้าร่วมในกระบวนการกัดกร่อนซึ่งช่วยกัดเซาะผิวหน้าของวัสดุ (Hamzah, et al., 1995; Hussain and Husain, 2005)



รูปที่ 1 ภาพตัดขวางของแผ่นเหล็กกล้าในหน่วยปฏิบัติการทางปิโตรเลียมที่มีรอยบวมและแตกออกเนื่องจากไฮโดรเจน (Fontana, 1986)



การแก้ไขโดยทั่วไป สามารถกระทำได้โดยการติดตั้งหน่วยสกัดแยกสารดังกล่าวออกก่อนป้อนน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติและเข้าสู่กระบวนการผลิต เช่น หน่วยดูดซึมนไฮโดรเจนซัลไฟด์ด้วยสารละลายเอมีน หรือการเลือกใช้โลหะชนิดอื่นที่มีความสามารถในการต้านทานต่อไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่มากขึ้น

## 2.2 การกัดกร่อนเนื่องจากคลอไรด์ไอออน

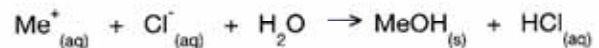
ในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม การแตกร้าวจากแรงเค้นและการกัดกร่อนสามารถพบได้เมื่อมีสารกัดกร่อนรวมอยู่ด้วย ตัวอย่างหนึ่งคือการแตกร้าวจากแรงเค้นและการกัดกร่อนของวัสดุอุปกรณ์ที่ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนไนท์จะเกิดได้ง่ายขึ้น เมื่อมีคลอไรด์ไอออนรวมอยู่ด้วยในปริมาณมากพอ เช่น รูปที่ 2(ก) แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีค่าน้อย จะพบการเกิดคอขวดหรือการยึดตัวของวัสดุก่อนการประลัย ขณะที่เมื่อความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมีค่ามากขึ้น การประลัยของวัสดุจะเกิดขึ้นในลักษณะแตกหักออกจากกันอย่างฉับพลัน ดังแสดงในรูปที่ 2(ข)

การทดสอบในลักษณะนี้ กระทำโดยแช่วัสดุในสารละลายซึ่งจำลองมาจากกระบวนการทางปิโตรเลียมและปิโตรเคมี (สารละลาย  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ไปพร้อมกับการให้แรงเค้นดิ่งกับวัสดุ ในกรณีที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออน

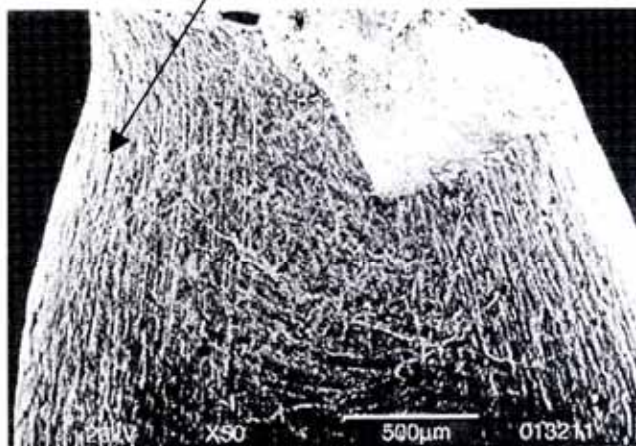
มีค่าน้อย การกัดกร่อนไม่มีผลร่วมด้วยในการประลัยของวัสดุ เพราะการเกิดคอขวดแสดงให้เห็นถึงการยึดตัวของวัสดุ ซึ่งเกิดขึ้นตามปกติเช่นเดียวกับการดึงวัสดุโดยที่ไม่แช่อยู่ในสารละลาย ในขณะที่เมื่อแช่วัสดุในสารละลายที่มีความเข้มข้นของคลอไรด์ไอออนมากขึ้น จะพบว่าวัสดุเกิดการแตกร้าวขึ้นโดยที่ไม่พบการยึดตัวอย่างมีนัยสำคัญแต่อย่างใด ลักษณะการประลัยดังกล่าวนี้คือผลลัพธ์ของการแตกร้าวจากแรงเค้นและการกัดกร่อนเนื่องจากคลอไรด์ไอออน

เหล็กกล้าไร้สนิมโดยปกติจะมีชั้นป้องกัน (Passive layer) ซึ่งเป็นชั้นออกไซด์ที่สามารถเกิดขึ้นได้เอง การเสียหายเริ่มต้นจากรอยเริ่มแตกอันเนื่องมาจากแรงเค้น รอยเริ่มแตกที่ชั้นป้องกันนี้ทำให้ผิวของเหล็กกล้าไร้สนิมเปิดออกสู่สารละลายเมื่อชั้นปกป้องไม่ถูกสร้างขึ้นมาทดแทนได้ทันทีหรือกำลังถูกสร้างขึ้นแต่ยังไม่ปกคลุมทั่วผิวที่เปิดออกสู่สารละลาย จะเกิดการกัดกร่อนลึกกลงไปในเนื้อโลหะ ไอออนของโลหะที่ละลายออกมาในกรณีของเหล็กกล้าไร้สนิมซึ่งได้ทั้ง Fe Cr และ Ni จะเกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องในบริเวณดังกล่าวดังแสดงในสมการที่ 2 และกรดที่ได้จากปฏิกิริยาจะส่งผลให้การกัดกร่อนเกิดรุนแรงต่อเนื่องมากยิ่งขึ้น

สมการที่ 2

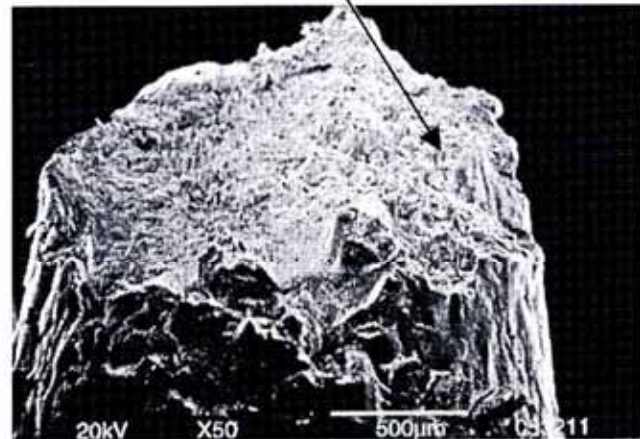


การเกิดคอขวด



(ก)

รอยแตกหักอย่างฉับพลัน



(ข)

รูปที่ 2 ภาพจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกวดของเหล็กกล้าไร้สนิมชนิดออสเทนไนท์หลังการทดสอบการแตกร้าวจากแรงเค้นและการกัดกร่อน (ก) ในสารละลาย 0.1 wt.%  $\text{NaCl} + 0.01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (ข) ในสารละลาย 1 wt.%  $\text{NaCl} + 0.01 \text{ M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (Chen, et al., 2005)

ประเมินอัตราการกัดกร่อนได้เลย ในแง่ของอุตสาหกรรม  
ปิโตรเลียม การหลีกเลี่ยงไฮโดรเจนซัลไฟด์ คลอไรด์ไอออน และ  
คาร์บอนไดออกไซด์ ถือเป็นหนึ่งในกลยุทธ์สำคัญ ที่จะช่วย  
ลดความเสี่ยงอันเนื่องมาจากการกัดกร่อน

## เอกสารอ้างอิง

- Altoe P., Pimenta G., Moulin C.F., Diaz S.L. and Mattos O.R. 1996. Evaluation of Oilfield Corrosion Inhibitors in CO<sub>2</sub> Containing Media: A Kinetic Study. *Electrochimica Acta* 41:1165-1172.
- Chen Y.Y., Liou Y.M. and Shih H.C. 2005. Stress Corrosion Cracking of Type 321 Stainless Steels in Simulated Petrochemical Process Environments Containing Hydrogen Sulfide and Chloride. *Materials Science and Engineering A407*:114-126.
- Fontana, M.G. 1986. *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill, Singapore.
- Hamzah R., Stephenson D.J. and Strutt J.E. 1995. Erosion of Material Used in Petroleum Production. *Wear* 186-187:493-496.
- Hussain E. and Husain A. 2005. Erosion-Corrosion of Duplex Stainless Steel under Kuwait Marine Condition. *Desalination* 183:227-234.
- Kuzuykov A.N., Nikhayenko Yu.Ya., Levchenko V.A., Borisenko V.A. and Moisa V.G. 2002. How Hydrogen Affects Operability of Chemical and Petrochemical Equipment made of Carbon and Low Alloy Steel. *International Journal of Hydrogen Energy* 27:813-817.
- Leach, J.S.L. 1982. Training Engineers in Corrosion Prevention. *Materials Chemistry* 7:161.
- Shalaby H.M., Riad W.T., Alhazza A.A. and Behbehani M.H. 2006. Failure Analysis of Fuel Supply Pipeline. *Engineering Failure Analysis* 13:789-796.
- Sun Y., George K. and Nescic S. 2003. The Effect of Cl<sup>-</sup> and Acetic Acid on Localized CO<sub>2</sub> Corrosion in Wet Gas Flow. pp 1-28. In *Corrosion NACEExpo*. NACE, Houston.

Yin R.C., Al-Shawaf A.H. and Al-Harbi W. Article in Press. Chloride-induced Stress Corrosion Cracking of Furnace Burner Tubes. *Engineering Failure Analysis*.