



کاهش خوردگی سیستم آب صنعتی پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (خانگیران)

مجتبی خانی^۱ رضا بازرگان لاری^۲

چکیده

تا سال ۱۳۷۱ اشکالات سیستم آب مقطر سازی واحد آب و بخار، از معضلات پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد (خانگیران) به شمار میرفت. علاوه بر اینکه سیستم در حدود ۴۰٪ ظرفیت حرارتی کار میکرد از نظر کیفیت نیز آب مقطر تولیدی شرایط نامطلوبی داشت. به عنوان مثال در مواردی کلراید آب مقطر تولیدی به حدود ۱۰۰ pp m میرسد که خود مسائل دیگری به دنبال داشت. از جمله سوراخ شدن مرتب لوله های آب صنعتی بود که با توجه به زیاد شدن حجم کارهای تعمیراتی، نظر غالب آن بود که جنس لوله ها تعویض گردد. مورد دیگر مسدود شدن و سوراخ شدن مداوم لوله های مبدل حرارتی ۱۶۰۲ بود که مسیر آب صنعتی آب مقطر سازی قرار داد. از آنجایی که کارهای تعمیراتی این مبدل بیشتر مورد توجه بوده و ثبت شده است میتوان آن را به عنوان شاهد مثال در نظر گرفت. نظر به افزایش کارهای تعمیراتی اعم از سوراخ شدن و گرفتگی لوله های مبدل حرارتی ۱۶۰۲، نظر و تصمیم واحدهای ذیربط پالایشگاه مانند بازرسی فنی خدمات فنی و بهره برداری آن بود که عمر این لوله bundle سه ماه است و حد اکثر هر سه ماه باید عوض شود، که از ابتدای راه اندازی پالایشگاه تا سال ۱۳۷۱ این دستورالعمل اجرا می شد. پس از واگذاری مسئولیت بررسی این مسئله در سال ۱۳۷۱ مورد فوق مطالعه و طراحی مجدد گردید و خوشبختانه اشکالات سیستم تبخیر کننده رفع شد، به طوری که ظرفیت آب مقطر سازی از ۴۰٪ به ۱۲۰٪ افزایش یافت. به طور همزمان کیفیت آب مقطر تولیدی بسیار مطلوب شده و خوردگی سیستم نیز تا حد قابل توجهی کاهش یافت به طوری که به عنوان مثال عمر لوله bundle مبدل ۱۶۰۲ ده برابر شد. در این مقاله تمهیداتی که جهت کاهش خوردگی سیستم آب صنعتی انجام شده توضیح داده شده است.

کلید واژه: خوردگی، آب صنعتی، پالایشگاه گاز، تاول زدگی

۱- دانش آموخته دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت- عضو باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد مرودشت

۲- عضو هیئت علمی دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت- عضو باشگاه پژوهشگران جوان دانشگاه آزاد مرودشت



مقدمه

آب صنعتی آب خامی است که سختی آن حذف شده باشد. جهت تهیه آب صنعتی یون های Ca^{2+} ، Mg^{2+} موجود در آب با یونهای Na^{+} تعویض میگردد. از این رو به علت عدم وجود سختی و در نتیجه عدم محافظت طبیعی، آب شدیداً خورنده شده و سیستم آب صنعتی اعم از لوله ها، مبدلها و مخازن زود خورنده و فرسوده میشوند. تئوری این پدیده تحت عناوین ذیل توضیح داده میشود:

۱-شرح فرآیند

۲-چرا آب صنعتی خورنده است؟

۳-سیستم آب صنعتی پالایشگاه خانگیان

۴-پدیده تاول زدگی در سیستم آب صنعتی

۵-کاهش خوردندگی در سیستم آب صنعتی

۱)شرح فرآیند:

آب مصرفی پالایشگاه خانگیان از چهار حلقه چاه تأمین گردیده و دارای آنالیز زیر میباشد.

TDS	۱۰۰۰	ppm			
TH	۳۶۰	“	PH	۸	
Ca^{2+}	۱۳۰	“	HCO_3^-	۱۶۰	ppm
Mg^{++}	۲۳۰	“	cond	۱۵۰۰	MOHS
CL^-	۳۰۰	“			



جهت تهیه آب مقطر ابتدا توسط رزین های تعویض یونی سختی آب حذف گشته و وارد مخازن ذخیره آب صنعتی میگردد. آب صنعتی خروجی سختی گیرها دارای آنالیز زیر میباشد.

TDS	۱۱۵۰	ppm	O _۲	۴.۵	ppm
TH	.	“	SO _۴ ^{۲-}	۴۲۰	ppm
CL ⁻	۳۰۰	“	۴		
Hco _۳ ⁻	۱۶۰	“			
Cond	۱۶۴۰	MOHS			
PH	۸.۴				

همانگونه که مشاهده میشود به جهت آنکه آب دارای ۱۶۰ ppm بی کربنات بوده و بی کربنات نیز در دماهای بالا شکسته شده تولید CO_۲ می نماید ، میبایستی این مقدار بی کربنات را از سیستم حذف نمود. این عمل توسط کربن زدایی انجام میشود. برای این منظور ابتدا آب صنعتی توسط مبدل حرارتی ۱۶۰۲ تا ۵۵ درجه سانتیگراد گرم شده و سپس به آن اسید تزریق شده به طوریکه ph آب تا ۴ کاهش یابد. در این شرایط بی کربنات ها تجزیه شده و CO_۲ آزاد میگردد. CO_۲ با دمیدن هوا در برجک پرشده (packed) از آب خارج شده و پس از اکسیژن زدائی و گرم شدن وارد تبخیرکننده ها میشود. تبخیر کننده ها از نوع دیگی بوده به طوریکه آب صنعتی وارد پوسته شده و بخار HP نیز در لوله ها جریان دارد. در این تبخیر کننده ها ۷۵٪ آب تبخیر شده و بخار آن وارد شبکه LP شده و پس از سرد شدن تولید آب مقطر می نماید. ۲۵٪ آب نیز توسط زیر آب به خارج پالایشگاه هدایت میگردد.



۲) چرا آب صنعتی خورنده است؟

همانگونه که قبلاً اشاره شد آب صنعتی به علت غلظت بالای کلراید، سولفات، بی کربنات، اکسیژن و عدم وجود سختی ذاتاً خورنده میباشد. حذف ترکیبات خورنده از آب در مراحل بعدی فرآیند صورت می گیرد. لذا قبل از اکسیژن زدائی و حذف بی کربنات ها از آب خورندگی شدیدتر است. در اینجا لازم است به طور مختصر روشهای جلوگیری از خورندگی آب مورد بررسی قرار گیرد.

خورندگی آب را میتوان با تشکیل فیلم طبیعی و یا مصنوعی محدود نمود. منظور از فیلم محافظ مصنوعی، افزودن مواد ضد خورندگی مناسب است که در اینجا مورد نظر نیست. اما فیلم طبیعی بدین علت اطلاق میشود که بوسیله عناصر و ترکیبات موجود در آب در درجه حرارت مناسب به وجود می آید.

تشکیل فیلم محافظ طبیعی:

فرآیند تشکیل فیلم طبیعی در حضور یون OH^- و در PH خنثی و یا قلیایی صورت میگیرد. نزدیک لایه های مرزی و در سطح لوله حلالیت یون های Fe^{++} و مقادیر PH را میتوان با مقادیر موجود در آب متفاوت دانست. این مقادیر بخصوص زمانی قابل توجه است که آب ساکن و یا شدت جریان آن کم باشد.

در نواحی کاتیونهای H^+ از بین رفته و قلیالیت افزایش میابد. OH^- اضافی با یونهای Fe^{++} ترکیب شده تولید هیدروکسید فرو $\text{Fe}(\text{OH})_2$ نموده که به صورت یک فیلم یکنواخت روی نواحی کاتدیک یا آندیک رسوب مینماید. این هیدروکسید ناپایدار بوده به طوری که با توجه به درجه حرارت و ترکیب شیمیایی محیط تشکیل فیلم محافظ طبیعی را میدهد.



همایش ملی مدیریت بحران آب
The National Conference on Water Crisis Management
دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، اسفندماه ۱۳۸۸



آب حاوی بی کربنات کلسیم چنانچه دارای مقدار کافی اکسیژن محلول بوده و در حالت بی کربناتی باشد تولید یک فیلم طبیعی در ناحیه کاتدیک نموده که $Tilmms$, Film نامیده میشود و اساس آن رسوب مخلوط $CaCO_3$ و اکسیدهای آهن میباشد. این فرآیند در محدوده PH ۷ تا ۸.۵ درجه سانتیگراد صورت میگیرد. چنانچه حجم زیادی از اکسیژن به ناحیه کاتدیک نفوذ کند، اکسیداسیون سریع صورت گرفته و هیدروکسید فرو غیر محافظ به هیدروکسید فرو تبدیل میشود. اگر بی کربنات کافی نیز وجود داشته باشد رسوب همزمان $CaCO_3$ و کریستال شدن آن با اکسیدهای آهن صورت میگیرد. این فیلم طبیعی اساس محافظت بسیاری از سیستم های توزیع آب میباشد.

*در عمل یک فیلم محافظ با وجود سه شرط زیر تشکیل میشود:

-وجود حداقل $5-4$ mg/L اکسیژن محلول

- CO_2 آزاد لازم برای تعادل CaO/CO_2

-قلیائیت بی کربنات کلسیم کافی به طوریکه از حلالیت کربنات کلسیم تولیدی بیشتر باشد.

چنانچه در کل اکسیژن وجود نداشته باشد به علت وجود یون H^+ , CO_2 و مواد معدنی موجود، خوردگی اسیدی روی میدهد.

در عمل احتمال چنین محافظتی را میتوان با محاسبه اندیس پایداری Ryznar تخمین زد. این اندیس که بطور گسترده ای برای فرآیند آبهای برجهای خنک کننده مورد استفاده قرار میگیرد. بطور تجربی در آبهای حاوی بی کربنات کلسیم کاربرد دارد. با توجه به این اندیس میتوان تمایل آب به خوردگی یا رسوب را محاسبه و پیش بینی نمود.

اندیس Ryznar بصورت زیر بیان میشود:

$$IR = 2PH_s - PH$$

که PHS بیانگر PH اشباع تئوری است که از دیاگرام Hoover, Langelier محاسبه میشود. PH باید در درجه حرارت مربوط اندازه گیری شود.



همایش ملی مدیریت بحران آب
The National Conference on Water Crisis Management
دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، اسفندماه ۱۳۸۸



در جدول زیر در دماهای ۶۰-۰ درجه سانتیگراد تمایل آب برای اندیس های مختلف نشان داده شده است:

اندیس	تمایل
۴-۵	تشکیل رسوب زیاد
۵-۶	تشکیل رسوب کم
۶-۷	تعادل
۷-۷.۵	خورندگی کم
۷.۵-۸.۵	خورندگی شدید

در دمای بالاتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد چنانچه اکسیژن وجود داشته یا نداشته باشد هیدروکسید فرو تمایل دارد تا به Fe_3O_4 تبدیل شود.



عمل احیاء در ۱۰۰ درجه سانتیگراد شروع و در ۲۰۰ درجه سانتیگراد کامل میشود. فیلم مگنتیت بسیار مقاوم بوده به طوری که در PH های طبیعی و حتی در PH های نسبتاً اسیدی به راحتی حل نمیشود.

تأثیر مواد محلول در آب:

در آب های خیلی خالص و در حضور اکسیژن شدت خوردگی آهن قابل اغماض است. حلالیت بسیار کم نمک در آب خوردگی آن را به دو طریق بالا میبرد. مواد محلول در آب هدایت آن را افزایش داده و بنابر این مقاومت آن را در مقابل جریان الکتریکی



خورندگی کم میکند. خورندگی در این حالت میتواند با مقادیر جزئی کلراید و سولفات به مقدار کمتر از ۱ ppm شروع شود. وجود یون های Cl^- ،

Br^- ، So_4^{2-} ، No_3^- خورندگی را تشدید میکند.

۳- سیستم آب صنعتی پالایشگاه خانگیران:

با توجه به موارد ذکر شده مشاهده می گردد. که شرایط تشکیل فیلم محافظ طبیعی در سیستم آب صنعتی وجود نداشته و به علت حذف سختی کلسیم آب ذاتاً خورنده میگردد. علاوه بر این مسئله، آب صنعتی خانگیران به علت دارا بودن TDS زیاد و به خصوص بالا بودن غلظت کلراید و سولفات خورندگی شدیدتری دارد.

خورندگی در این سیستم باعث شده تا غلظت آهن در آب زیاد شده و دو پدیده خورندگی و جرم گرفتگی همزمان اتفاق افتد. تا سال ۱۳۷۱ همواره با دو معضل مواجه بود، یکی خورندگی حفره ای که به طور مرتب باعث سوراخ شدن لوله ها میگردد و دیگری مسدود شدن لوله ها؛ مبدل های حرارتی مسیر به علت جرم گرفتگی شدید و به طور همزمان خورندگی و سوراخ شدن آنها این مسئله به حدی شدید بود که تولید را همواره تهدید میکرد.

تصمیم کلیه ادارات ذیربط وقت پالایشگاه این بود که به عنوان مثال هر سه ماه یکبار لوله bundle مبدل حرارتی پس از باز کردن مبدل فوق آثار جرم گرفتگی بر روی پوسته لوله و دیواره کانال کاملاً مشهود بود. رسوبات به صورت تاول و برجستگی های تمامی سطح لوله ها و channel را پوشانده بود. در زیر این تاول ها مایع تیره رنگی وجود داشت و پس از برداشتن محصولات خوردگی از روی سطح در زیر تاول ها حفره ای مشهود بود. پدیده فوق که در آب های صنعتی و سیستم های آب خنک کننده تحت شرایط خاصی مشاهده میگردد. تاول زدگی نامیده میشود. این پدیده به علت ایجاد خورندگی حفره ای شدید و همچنین تولید جرم گرفتگی به طور همزمان از معضلات آب صنعتی و همچنین آب های خنک کننده میباشد که باید از آن جلوگیری نموده و یا به عبارتی شرایط فرآیند را باید طوری تغییر داد که لوله rcle تشکیل نگیرد. جهت آشنا شدن با این پدیده تئوری تاول زدگی و شرایط تشکیل آن توضیح داده میشود.

۴- پدیده تاول زدگی در سیستم های آب صنعتی:



تعریف کلی:

تاوول ها توده هایی از محصولات خوردگی و رسوبات میباشد که محل خوردگی را به صورت برآمدگی میپوشاند. تاوول ها میتوانند لوله ها را مسدود نموده و یا باعث کم شدن جریان گردند. تاوول ها در سطوح لوله های فولادی و چدنی زمانی تشکیل میگردد که سطوح آن با آب حاوی اکسیژن محلول در تماس باشد. آبهای نرم (آب صنعتی) با غلظت بیکربنات تشکیل تاوول را تشدید میکند. همچنین غلظت های زیاد سولفات، کلراید و سایر آنیون های خورنده نیز محیط را برای تشکیل تاوول مساعد میکند. تاوول ها اگر چه به صورت توده های محصولات خوردگی بی شکل جلوه میکند، اما از نظر ساختمان و رشد به طیف پیچیده ای میباشد.

مراحل رشد:

در آب های حاوی اکسیژن محلول در PH نزدیک به خنثی در دمای اتاق یا کمی بالاتر از آن اکسید فریک هیدراته $Fe(OH)_3$ بر روی فولاد و چدن تشکیل میشود. محصولات خوردگی به رنگهای نارنجی، قرمز و قهوه ای بوده و قسمت عمده لایه را تشکیل میدهد. این لایه تماس فلز را بت آب حاوی اکسیژن محلول قطع می نماید. بنابراین غلظت اکسیژن در زیر لایه کاهش می یابد. انواع اکسید در زیر لایه وجود دارد. اکسید فرو $(FeO-nH_2O)$ که همان هیدروکسید فرو $Fe(OH)_2$ میباشد در مجاور سطح فلز تشکیل میشود. یک لایه سیاه اکسید مغناطیسی آهن هیدراته ممکن است بین لایه اکسید فرو و اکسید فریک تشکیل شود. با تجمع محصولات خوردگی، مهاجرت اکسیژن به داخل توده کاهش می یابد، در نتیجه نواحی زیر لایه زنگ آهن عاری از اکسیژن شده و یک سل غلظتی اکسیژن به وجود می آید. نهایتاً خوردگی در محدوده کوچک زیر لایه زنگ آهن بیشتر شده و tubercle یا تاوول شکل می گیرد.

رسوبات تشکیل تاوول را تشدید می نماید. بنابراین محل هایی که مواد خارجی جمع میشوند عمده ترین مناطق تشکیل تاوول میباشد. همچنین در محلهایی که آب ساکن و یا سرعت کم دارد، رشد تاوول سریع تر است. چنانچه شدت جریان زیاد باشد اغتشاشی جریان ممکن است تشکیل تاوول را متوقف نماید. از این رو در پروانه پمپ ها و سایر دستگاههایی که جریان مغشوش و درهم دارند تقریباً هیچ وقت تاوول دیده نشده است.



همایش ملی مدیریت بحران آب
The National Conference on Water Crisis Management
دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، اسفندماه ۱۳۸۸



مهمترین فاکتور کنترل کننده رشد تاول غلظت اکسیژن محلول میباشد. چنانچه غلظت اکسیژن محلول خیلی کم باشد رشد تاول شدیداً به تأخیر می افتد. در آبهایی که دارای اکسیژن محلول نباشد، رشد تاول به علت عدم وجود سل غلظتی اکسیژن متوقف می گردد.

آبهای حاوی غلظت های زیاد کلراید، سولفات و سایر آنیون های خورنده رشد تاول را تسریع می کند. در اجزای داخلی بسیاری از تاول های با رشد سریع، غلظت های زیاد کلراید و سولفات دیده میشود. هیدرولیز این آنیون ها تولید شرایط اسیدی در داخل تاول نموده و رشد آن را تسریع می نماید.

چنانچه PH آب کاهش یابد تعداد تاول ها افزایش یافته و اندازه آن بزرگ میشود. ولی در PH های خیلی کم رسوبات و اکسیدها نمی توانند تشکیل شوند در نتیجه ساختمان تاول نمی تواند شکل بگیرد.
جلوگیری :

به سه روش میتوان از تشکیل تاول و از رشد آن جلوگیری نمود:

با استفاده از مواد شیمیایی، ۲- تغییر شرایط عملیاتی ۳- تغییر جنس سیستم

۵- کاهش خوردگی در سیستم آب صنعتی:

شدت جریان جهت کنترل تاول زدایی خیلی مهم میباشد اگر شدت جریان صفر باشد، غلظت اکسیژن محلول در محدوده های دور به صفر کاهش یافته در نتیجه فعالیت سل غلظتی اکسیژن متوقف میگردد. شدت جریان های کم (کمتر از ۱m/sec) ممکن است باعث رشد سریع تاول شود. در حالی که شدت جریان های زیادی را کاهش داده و در نتیجه شروع و رشد به تأخیر می افتد. برای هر افزایش دمایی در حدود ۲۰ درجه سانتیگراد شدت خوردگی حدوداً دو برابر میشود. در حدود ۷۱ درجه سانتی گراد خوردگی اکسیژن در فولاد حداکثر است. بالاتر از این دما حلالیت اکسیژن خیلی کم شده و تاول زدایی به طور چشمگیری کم میشود. حفاظت کاتدیک و نصب آند فدا شونده میتواند تاول زدایی را به تأخیر انداخته یا حذف کند ولی این روش نسبتاً هزینه زیادی در بر دارد.

اگر بخواهیم سرعت آب صنعتی را در لوله های مبدل ۱۶۰۲ محاسبه کنیم داریم .



$$OD = 3/4 \text{ inch} \quad \text{thickness} = 0.085$$

$$ID = 0.58 \text{ inch} = 0.0147 \text{ m}$$

$$A = R \quad D^2/4 * (\text{no of tube}) = 0.1697 * 10^{-4} \text{ m}^2 * 66 \quad A = 0.0112 \text{ m}^2$$

سرعت آب صنعتی در حالت اول در داخل مبدل حرارتی ۱۶۰۲:

$$V = Q/ A = 20 \text{ m/hr}/0.0112 \text{ m}^2 = 1785 \text{ m/hr} = 0.5 \text{ m/sec}$$

و سرعت آب صنعتی پس از افزایش ظرفیت در داخل لوله های مبدل ۱۶۰۲

$$V = Q/ A = 40 \text{ m/hr}/0.0112 \text{ m}^2 = 3571 \text{ m/hr} = 1 \text{ m/sec}$$

و بدین ترتیب شدت جریان آب از محدوده بحرانی کمتر از 3 ft/sec فراتر رفت. از آنجائیکه تاول ها در لوله های با قطر کم و با قطر زیاد تقریباً با یک شدت رشد میکنند، از این رو لوله های با قطر کم مبدل ها قبل از سوراخ شدن با محصولات خوردگی تاول ها مسدود میگردد. عکس این مسئله در لوله های انتقال آب صنعتی وجود داشت یعنی بیشتر مسئله سوراخ شدن متناوب آنها مشهود بود که خوشبختانه پس از تغییرات مشکل رفع شد.

نتیجه گیری:



همایش ملی مدیریت بحران آب
The National Conference on Water Crisis Management
دانشگاه آزاد اسلامی واحد مرودشت، اسفندماه ۱۳۸۸



در سیستم آب صنعتی پالایشگاه خانگیران استفاده از مواد شیمیایی و تغییر جنس سیستم، اقتصادی و امکان پذیر نیست. لذا بهترین روش حذف تاول زدگی تغییر شرایط عملیاتی و افزایش سرعت جریان آب صنعتی بود که همزمان با افزایش ظرفیت سیستم آب مقطر سازی عملی شد. قبل از سال ۷۱ حداکثر تولید آب مقطر سازی $150 \text{ m}^3/\text{hr}$ و یا به عبارتی جریان آب صنعتی 20 m/hr بود در حال حاضر تولید تبخیر کننده ها $30 \text{ m}^3/\text{hr}$ است که معادل 40 m/hr آب صنعتی میباشد.

منابع:

- ۱) Sheilan, Michael. "Gas Processing Equipments Corrosion", Travis Chemical Inc, ۱۹۹۵
- ۲) L.K. Gatzke and R.H. Hausler, "Advances in CO_2 Corrosion", NACE pub, Houston, ۱۹۸۴, Vol. ۱, p. ۸۷

۳) سید محمد سید رضی، کنترل خوردگی در صنایع، انجمن خوردگی ایران، چاپ دوم تابستان ۱۳۷۶

۴) جزوه خوردگی آب های صنعتی، اداره بازرسی فنی و حفاظت کاتدیک پالایشگاه گاز شهید هاشمی نژاد