

بررسی علل خوردگی مسیر آب خوراک بویلر و کندانس برگشتی

احسان شاه‌علی^۱، احمد گلشن^۲

^۱ مسئول جوش و NDT بازرسی فنی پتروشیمی کرمانشاه
^۲ مسئول مهندسی فرآیند واحدهای آب، برق و بخار پتروشیمی کرمانشاه
 *E-mail:shahali@modares.ac.ir

چکیده

در این مطالعه به بررسی علل خوردگی لوله‌های آب خوراک بویلر و آب کندانس پتروشیمی کرمانشاه پرداخته شده است. کیفیت آب و بخار در یک واحد تولیدی از اهمیت ویژه‌ای در صنایع برخوردار است. حضور عناصر مخربی مانند اکسیژن و دی‌اکسید کربن در بخار مصرفی و بخار معیان شده منجر به خوردگی‌های شدید در خطوط لوله واحد تولید بخار و واحدهای مصرف کننده بخار که از جنس کربن استیل ساخته شده‌اند ایجاد می‌نماید. در این مقاله هدف بررسی خوردگی مسیر بخار و کندانس برگشتی پتروشیمی و عوامل موثر بر خوردگی در اثر اکسیژن و دی‌اکسید کربن می‌باشد. خوردگی اکسیژنی با پیدایش حفره^۱ در سطح داخلی سطوح در تماس با کندانس، همراه است و خوردگی حفره‌ای در زیر تاول‌ها تا از بین رفتن ادامه پیدا می‌کند؛ دی‌اکسید کربن نیز با آب واکنش داده و اسید ضعیفی تشکیل می‌دهد و اثر آن کاهش ضخامت با مکانیسم خوردگی‌های حفره‌ای به هم پیوسته می‌باشد. این پدیده مخرب با شناسایی و انتخاب شرایط عملیاتی مناسب قابل کنترل است.

کلمات کلیدی: خوردگی، آب خوراک بویلر، آب کندانس برگشتی، خوردگی اکسیژن و گاز کربنیک

¹ Pitting

۱. مقدمه

شبکه بخار این مجتمع ضمن استفاده از آب DM به عنوان خوراک دیگ های بخار و گذر از شبکه آب کندانس و تصفیه آب کندانس در سامانه Polisher، در عمل به عنوان یک شبکه کامل از بعد طراحی تلقی می گردد ولی چنانچه کوچک ترین مشکلی در شبکه فوق مشاهده شود و به موقع جهت رفع آن اقدام نشود، می تواند به معضلات حادی منتهی شود. با عنایت به اینکه مسائل خوردگی گزارش شده در شبکه کندانس می باشد لذا بایستی کلیه توجهات به مسائل مرتبط به آن معطوف گردد.

خوردگی شبکه کندانس در عمل به وجود اکسیژن، CO₂، pH مربوط می گردد و چنانچه حذف اکسیژن در سامانه اکسیژن زدابخوبی انجام نشود و از مواد اکسیژن زدای مناسب و آمین های لازم استفاده نگردد بروز خوردگی در شبکه آب کندانس اجتناب ناپذیر است. با توجه به مذاکرات بعمل آمده با کارشناسان اداره فرایند و بازرسی فنی وضعیت واپایش موارد فوق به شرح زیر است.

۱) حذف اکسیژن در سامانه اکسیژن زدا (Deaerator):

به رغم طراحی حذف اکسیژن تا حد 7PPb در عمل عملکرد سامانه فوق به صورت زیر بوده است:

- هیچ گزارش از عملکرد حذف اکسیژن در مقطع راه اندازی سامانه فوق در دست نمی باشد
- براساس گزارش اداره مهندسی فرایند/ بازرسی فنی در مقطعی سینی های داخل سامانه اکسیژن زدا دچار آسیب شده اند و اولین آزمون اکسیژن مقادیر 80-100PPb را نشان داد.
- پس از تعمیر سامانه اکسیژن زدا و تقویت Packing، مقدار اکسیژن تا حد 20-30PPb کاهش یافته ولی هرگز به حد 7PPb نرسیده است.

۲) مواد اکسیژن زدا

در طول سالهای گذشته از مواد اکسیژن زدای مختلف از طریق شرکت های استفاده شده ولی واقعیت بر این است که از عملکرد واقعی آن ها اطلاع دقیقی در دست نمی باشد و براساس گزارش اداره مهندسی فرایند جهت جبران عدم کارایی سامانه اکسیژن زدا از آخرین ماده شیمیایی مصرفی به نام کربوهیدراز زاید ولی مقدار اکسیژن هرگز تا حد استاندارد مورد توصیه کاهش نیافته است و احتمالاً مقدار CO₂ نیز بطور کامل حذف نگردیده که در عمل وجود CO₂ و اکسیژن باقی مانده در شبکه بخار از عوامل مهم خوردگی اند.

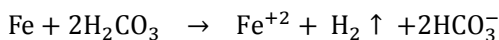
۳) آمین های مصرفی

در واحد بخار جهت کنترل pH آب کندانس از ماده مرفولین استفاده شده است. اگر به مرفولین به عنوان آمین خنثی کننده عمل می کند ولی با توجه به اینکه درصد قابل توجهی از بخار مصرفی به کندانس تبدیل می شود به نظر می رسد استفاده از مرفولین جهت حفاظت شبکه آب کندانس کافی نمی باشد و بایستی جهت تکمیل نمودن عملکرد آن تمهیداتی اندیشیده شود.

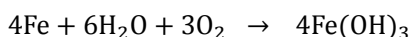
کنترل خوردگی در لوله های برگشت دهنده آب کندانس (بخار تقطیر شده) از اهمیت ویژه ای برخوردار است، زیرا چنانچه مسئله خوردگی پیشرفت نماید، تعویض یا تعمیر لوله ها از نظر اقتصادی مسئله حادی را به واحدهای صنعتی تحمیل می کند.

لوله های افقی نسبت به لوله های عمودی بیشتر مورد تهاجم قرار می گیرد. خوردگی بیشتر به صورت حفراهی، عمومی، شیاری یا کانال آشکار می شود. عوامل اصلی خوردگی شبکه بخار و کندانس، گازهای محلول اکسیژن و گاز کربنیک می باشند زیرا عمل حمله به فلزات در حضور آنها صورت می گیرد. عوامل موثر دیگر شامل سرعت عمل کندانس شدن آب، عامل گالوانیک و ... باشند. که واکنش خوردگی اصلی با حضور اکسیژن و گاز کربنیک به صورت زیر نشان داده می شود: [1]

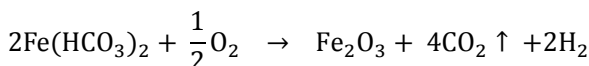
۱. خوردگی اسید کربنیک:



۲. خوردگی اکسیژن:



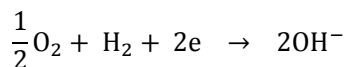
۳. خوردگی ترکیبی اکسیژن و گاز کربنیک:



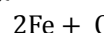
خوردگی ناشی از اکسیژن محلول به مراتب خورنده تر خوردگی گاز کربنیک است. سرعت خوردگی اکسیژن محلول در آب خالص^۲ با دمای ۶۵° C شش برابر بیشتر از خوردگی گاز کربنیک به مولار معادل می باشد و همین طور سرعت وردگی ترکیبی دو برابر سرعت خوردگی اکسیژنی است.

² Pure Water

الف) خوردگی اکسیژن در آب کندانس: مورفولوژی خوردگی ناشی از اکسیژن نامحلول به صورت زنگ آهن^۳ و حفره^۴ در قطعات فولادی خود را نشان می‌دهد. اکسیژن الکترون‌ها را از سطح فلز برداشته و یون‌های منفی OH⁻ را طبق واکنش تولید می‌کند:



روپه‌مرفته واکنش اکسیژن به صورت زیر است:

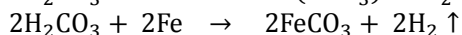
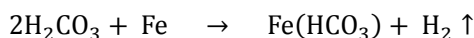


اکسیژن در نهایت بصورت Deep Pitها باعث بروز خوردگی شده و با این واکنش تولید گاز هیدروژن نمی‌کند. [3]



شکل ۱: حفره‌های عمیق در مسیر آب کندانس

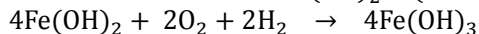
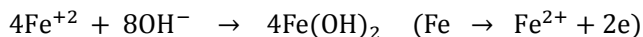
ب) خوردگی ناشی از گاز کربنیک و خوردگی ترکیبی: گاز کربنیک محلول در آب خالص به فرم یون‌های ضعیف اسید کربنیک تبدیل می‌گردد مقدار بسیار کم CO₂ می‌تواند pH آب را کاهش داده و خوردگی را افزایش دهد. در آب کندانس آلوده شده با CO₂ واکنش زیر اتفاق می‌افتد: [1]



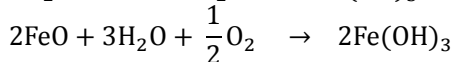
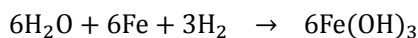
تولید کربنات و بی‌کربنات مقدار CO₂ را در سیال کاهش می‌دهد که باعث کاهش سرعت خوردگی می‌شود ولی این مرحله زود گذر می‌باشد. وقتی O₂ در سیال وجود دارد باعث می‌شود محصولات خوردگی دوباره تجزیه شده مطابق واکنش زیر: [2]



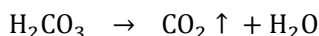
مهمترین واکنش‌های و محصولات آنها در این سیال به شرح زیر است:



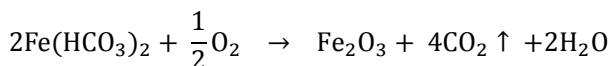
واکنش کامل بین آهن و اکسیژن محلول در آب در زیر نشان داده شده است:



در آب گرم شده^۵ که دارای اسید کربونیک است CO₂ طبق واکنش زیر آزاد می‌شود:



Fe(HCO₃)₂ به CO₂ تجزیه می‌شود:

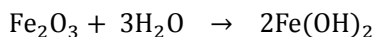


Fe₂O₃ می‌تواند با اکسیژن مجدداً واکنش داده و هیدروکسید آهن تولید می‌کند:

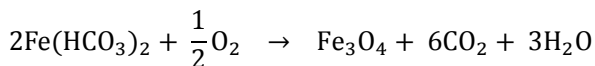
³ Rust

⁴ Pitting

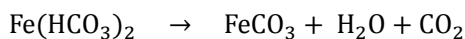
⁵ Heating Water



Fe₃O₄ می تواند از Fe(HCO₃)₂ بوجود آید:



کربنات آهن نیز می تواند از Fe(HCO₃)₂ بوجود آید:



از مجموع واکنش های فوق چنین بر می آید که مخلوطی از رسوبات FeO, Fe₂O₃, FeCO₃, Fe₃O₄ در بخار و کندانس بوجود می آید و این رسوبات ممکن است به بسته شدن غیر منتظره لوله ها منجر گردد. [2]

مورفولوژی و ظاهر این نوع تخریب به صورت کاهش سطح مقطع موضعی همراه با Pitting، خوردگی شیاری^۶ در مناطق با توربولانس بالا و خورده شده پاس ریشه جوش در Piping می باشد که نمونه این تخریب در شکل های زیر آمده است: [3]



نمونه ای از قطعات خورده شده در مسیر آب کندانس

۲. روش تحقیق:

با توجه به تشابه خوردگی بوجود آمده با خوردگی سایشی ابتدا میزان اکسیژن و کربنات آهن در محل های معین اندازه گیری شد که میزان اکسیژن حدود ۲۰۰، کربنات آهن ۲۷ ppb با توجه به امکان تغییر محصولات خورده میزان TFe نیز اندازه گیری شد که برابر ۳ ppm می باشد. در این رابطه با توجه به بالا بودن میزان اکسیژن در مسیر، کلیه محل های تشکیل آب کندانس مورد آزمایش تست DO قرار گرفت که نتایج نشان دهنده وجود اکسیژن در کندانس بود. خوردگی شبکه کندانس در عمل به وجود اکسیژن، CO₂، pH مربوط می گردد و چنانچه حذف اکسیژن در سامانه اکسیژن زدابخوبی انجام نشود و از مواد اکسیژن زدای مناسب و آمین های لازم استفاده نگردد بروز خوردگی در شبکه آب کندانس اجتناب ناپذیر است. با توجه به مذاکرات بعمل آمده با کارشناسان اداره فرایند و بازرسی فنی وضعیت واپایش موارد فوق به شرح زیر است.

۳. بحث و نتیجه گیری:

پیشنهادهای اصلاحی به شرح زیر است:

۱) سامانه های اکسیژن زدایی سرویس های جانبی براساس گزارش اداره مهندسی فرایند و بازرسی فنی سامانه اکسیژن زدایی واحد آمونیاک هیچ کدام اکسیژن را تا حد 7PPb کاهش نمی دهد لذا پیشنهاد می شود شرایط طراحی آن ها توسط شرکت های طراح مورد طراحی مجدد قرار گیرد تا با اصلاحات لازم بتوان از آن ها بهره لازم در حد طراحی جهت کاهش اکسیژن تا حد 7PPb، گرفته شود. این امر بسیار جدی است و بایستی سریعاً در این گزینه اقدام شود.

⁶ Grooving

22-23-October 2014-Tehran



۲۹ و ۳۰ مهر ۱۳۹۳ - تهران

- ۲) با توجه به نیاز از عملکرد پایش آنلاین از سیستم اکسیژن زدا دستور کار خرید دو عدد آنالایزر آنلاین DO مورد توجه سیستم قرار گرفت و اکنون پایش آنلاین جهت کنترل بهتر سیستم صورت می پذیرد.
- ۳) از عملکرد مواد اکسیژن زدا اطلاع دقیقی در دست نمی باشد ، توصیه می شود از مواد اکسیژن زدایی با کاتالیست استفاده شود و سعی شود مواد مورد استفاده در پژوهشگاه ، جهت نشت موارد ارزیابی قرار گیرد.
- ۴) با توجه به مشکلات شبکه آب کندانس پیشنهاد به همراه مرفولین که به عنوان آمین خنثی کننده بکار می رود ، از سیکلوهگزیل آمین نیز به عنوان آمین تشکیل دهنده فیلم استفاده شود زیرا در مواردی که مقدار کندانس قابل توجه باشد ، سامانه در معرض حفاظت بیشتری قرار می گیرد.
- ۵) مقادیر pH ، Fe و آب کندانس به طور روزانه واپایش شوند.



۴. مراجع:

- 1) The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis, Nalco Chemical Company, Robert D.Port, Harvey M.Herro, 1991, McGraw-Hill, Inc
- 2) Principles of corrosion engineering and corrosion control, Zaki ahmad,2006, Elsevier science&Technology Books, chapter11
- 3) API 571,2011, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry,