

# بررسی علل تخریب تیوب کندانسور مبدل حرارتی در یک واحد پالایشگاهی

سید محمد حامد حسینی\* و محمد شایگانی اکمل

گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۹۵/۲/۱۰ تاریخ پذیرش: ۹۵/۸/۲۳

## چکیده

آلیاژ مس-نیکل (۹۰-۱۰) از پرکاربردترین آلیاژهای پایه مس است که مقاومت به خوردگی و استحکام مناسبی داشته و کاربرد گسترده‌ای در صنایع دریایی به‌خصوص در مبدل‌های حرارتی و بویلرها دارد. این آلیاژ به‌طور معمول در تیوب سیستم‌های خنک‌کننده آبی خصوصاً در سیستم‌هایی که از آب دریا به عنوان سیال خنک‌کننده استفاده می‌کنند، استفاده می‌شود. در این مقاله علل تخریب زود هنگام یک نمونه تیوب از جنس آلیاژ مس-نیکل (۹۰-۱۰) متعلق به کندانسور سیستم خنک‌کننده موجود در یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب کشور توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی و همچنین روش‌های آنالیزی مختلف از جمله طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس و پراش اشعه ایکس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که علت اصلی تخریب تیوب خوردگی حفره‌ای از سطح داخلی بوده و عمدتاً به علت ورود اجسام خارجی، گرفتگی تیوب و در نتیجه ایجاد محیطی مناسب برای فعالیت میکروارگانیسم‌ها و خوردگی میکروبی به‌وجود آمده است.

**کلمات کلیدی:** آنالیز تخریب، خوردگی میکروبی، آلیاژ مس-نیکل (۹۰-۱۰)، تیوب کندانسور، آب دریا.

## مقدمه

و در برابر بیوفولینگ، به‌واسطه آزادسازی یون‌های مس مقاومت خوبی دارد [۷-۸]. این آلیاژ همچنین به خوردگی حفره‌ای و شیار در آب دریای ساکن مقاوم است [۵]. مقاومت به خوردگی این آلیاژ مرتبط با کارایی لایه رویین است که غالباً از  $Cu_2O$  تشکیل شده است [۹-۱۰]، هرچند سایر ترکیبات پایه مسی<sup>۲</sup> ظرفیتی مانند اکاتامیت<sup>۱</sup> و اکسید کوپریک<sup>۲</sup> نیز در لایه‌ای که به‌مدت طولانی در معرض محیط قرار گرفته، وجود دارند [۸].

آلیاژ مس-نیکل (۹۰-۱۰) کاربردهای فراوانی در ساخت لوله‌های حاوی آب دریا، مبدل‌های حرارتی و کندانسورها در کشتی‌ها، واحدهای نمک‌زدایی، نیروگاه‌ها و بدنه کشتی‌ها داشته است. به‌دلیل کاربرد گسترده این آلیاژ تحقیقات متعددی با هدف بهبود کارایی آن در شرایط مختلف انجام گرفته است [۱-۵]. این آلیاژ به خوردگی تنشی ناشی از یون‌های آمونیا و سولفاید مقاوم است [۶]

1. Atacamite  
2. Cupric Oxide

hoseinyh@ripi.ir

\*مسئول مکاتبات  
آدرس الکترونیکی

### روش تحقیق

تیوب مورد بررسی از جنس کوپرنیکل ۱۰-۹۰ (ASTM B111) بود. برخی از اطلاعات مربوط به شرایط عملیاتی تیوب بررسی شده در جدول ۱ ارائه شده است. سیال خنک‌کننده ورودی تیوب‌ها آب دریای خلیج فارس است که مستقیماً از این دریا تغذیه می‌شود. لازم به ذکر است که از کلرزی یا تزریق ازن و هیچ‌گونه روش دیگر گندزدایی در سیستم مبدل به منظور از بین بردن رسوبات بیولوژیکی استفاده نمی‌شود. به منظور پی بردن به علل خوردگی و تخریب تیوب، آزمایش‌ها و بررسی‌های گوناگونی به‌عمل آمد که شرح آن در ذیل ارائه می‌گردد.

جدول ۱ برخی از شرایط طراحی و عملیاتی تیوب کندانسور.

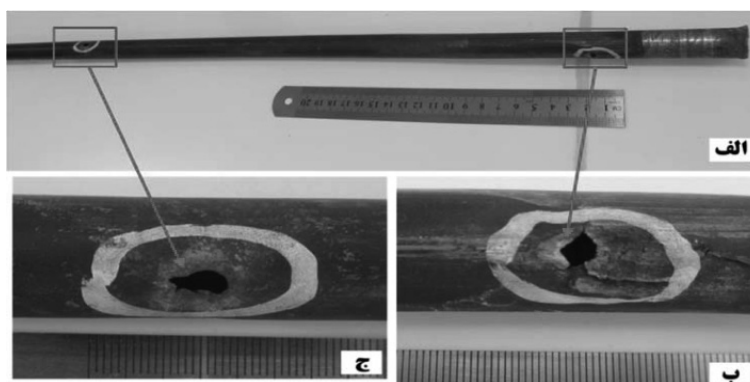
جنس تیوب	ASTM B111 90/10 Cu-Ni
ضخامت پوسته	18 BWG (1/24 mm)
حداکثر فشار طراحی	5 bar
میزان نمک آب دریا (شوری)	5000 ppm
قطر خارجی تیوب	19/05 mm
حداکثر دمای سیال ورودی	30 °C
مدت زمان کارکرد	1500 hr
میزان کلر آزاد در آب دریا	ناچیز

### بررسی ظاهری

تصویر قطعه تیوب مورد بررسی در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود دو سوراخ بر روی این تیوب ایجاد شده است. پس از تصویربرداری، به منظور بررسی دقیق‌تر سطوح داخلی، این تیوب از مکان‌های مختلف به‌صورت عرضی و طولی برش داده شد و تصاویری از سطح داخلی این قطعه توسط دوربین دیجیتال تهیه گردید. بعد از برش زدن تیوب، همان‌طور که در شکل ۲ قابل مشاهده است مشخص شد این تیوب دچار گرفتگی شدیدی شده به‌طوری‌که کاملاً در دو ناحیه، مسدود گردیده است.

معمولاً گونه‌های مس ۳ ظرفیتی روی گونه‌های مس ۲ ظرفیتی قرار می‌گیرند [۱۱-۱۲]. به هرصورت، در حضور یون‌های سولفاید در محیط، نرخ خوردگی آلیاژ مس-نیکل (۱۰-۹۰) در اثر تشکیل لایه غیرمحافظ حاوی سولفاید افزایش می‌یابد [۱۳-۱۵]. آلودگی آب دریا با سولفاید، منجر به تشکیل لایه سطحی شده که خواص الکتروکاتالیزوری بهتری برای واکنش احیای اکسیژن نسبت به لایه‌های اکسید مس ۲ ظرفیتی که در حضور آب دریای تمیز تشکیل می‌شوند، دارد [۱۶]. رفتار خوردگی آلیاژ مس-نیکل (۱۰-۹۰) در محلول ۳/۵٪ NaCl و در حضور و عدم حضور سولفایدها به‌وسیله بررسی‌های الکتروشیمیایی و روشهای ارزیابی سطوح مانند میکروسکوپ الکترونی مورد ارزیابی قرار گرفته است. این مطالعات نشان داده است که نرخ خوردگی آلیاژ در حضور یون‌های سولفاید افزایش می‌یابد و در غلظت بسیار بالای ۱۰۰۰ mg/L، آلیاژ دچار خوردگی حفره‌ای می‌گردد [۱۷].

از طرفی غلظت بسیار کم  $0/01 \text{ mg/L S}^{-2}$  نیز می‌تواند باعث خوردگی آلیاژ مس-نیکل (۱۰-۹۰) شود [۱۸]. علی‌رغم مقاومت به خوردگی بالای این آلیاژ به خوردگی در محیط آب دریا، مواردی از تخریب آنها در حالی که به‌عنوان لوله در کندانسورها یا مبدل‌های حرارتی استفاده شده بودند، گزارش شده است [۱۹-۲۰]. در این مقاله، علل خوردگی موضعی زود هنگام تیوب کندانسور توربین بخار یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب ایران مورد بررسی قرار گرفته است. این تیوب از جنس آلیاژ مس-نیکل (۱۰-۹۰) بوده که به مدت ۱۵۰۰ hr در سرویس قرار داشته است. در این راستا علاوه بر بررسی‌های میکروسکوپی و آزمون‌های مکانیکی بر روی تیوب و همچنین آنالیز رسوب‌های تشکیل شده، وجود باکتری‌های عامل خوردگی میکروبی در آب دریای ورودی به مبدل مورد آزمون قرار گرفت.



شکل ۱ تصویر تیوب تخریب شده که وجود دو حفره بر روی این تیوب را نشان می‌دهد.

تست کشش اندازه‌گیری شد. آزمون کشش، مطابق با استاندارد ASTM E8 بر روی یک نمونه از تیوب به‌طور full section و با طول سنجه ۹۵ mm، در دمای اتاق اندازه‌گیری شد و نتایج به‌دست آمده با استاندارد مربوطه مقایسه گردید.

#### بررسی‌های میکروسکوپی

به منظور بررسی ریزساختار تیوب و حصول اطمینان از عدم وجود نقص از قبیل آخال‌های غیر فلزی<sup>۱</sup> و تخلخل در ریزساختار آن و همچنین بررسی احتمال تشکیل حفرات خوردگی در یک فاز مشخص از ریزساختار تیوب، سطح مقطع و قسمتی از سطح داخلی تیوب (که حاوی حفره بود) مورد بررسی‌های متالوگرافی قرار گرفتند. بدین‌منظور این نمونه‌های برش داده شده از تیوب، بعد از پرداخت مکانیکی مطابق با استاندارد ASTM E 407 با محلولی حاوی ۵ g FeCl<sub>3</sub>، ۱۶ cc HCl و ۶۰ cc اتانول، حکاکی شیمیایی گردیدند. این نمونه‌ها سپس توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به Field Emission Gun (FEG) و آشکارساز طیف‌سنجی تفکیک انرژی (EDS) مورد بررسی قرار گرفته و تصاویری از آنها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف تهیه گردید. همچنین به منظور شناسایی رسوب‌های چسبیده به سطح داخلی تیوب از SEM و EDS مرتبط با آن استفاده گردید.



شکل ۲ تیوب تخریب شده به‌واسطه رسوب اجسام خارجی دچار گرفتگی شده است.

این گرفتگی در اثر تجمع انواع مواد، شامل خورده چوب، پوسته صدف و یک میخ فولادی نسبتاً بزرگ ایجاد شده است.

#### آنالیز رسوب‌ها

پس از برش مقطعی از تیوب در نزدیکی یکی از سوراخ‌های ایجاد شده، مقداری رسوب پودری شکل از داخل تیوب استخراج شد که درصد ترکیب شیمیایی آن به روش طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس (XRF)<sup>۱</sup> و با استفاده از یک دستگاه Thermo Scientific Niton XL3t XRF Analyzer و نوع ترکیب‌های موجود در آن به روش پراش اشعه ایکس (XRD)<sup>۲</sup> و با استفاده از یک دستگاه Stadi P STOE مورد بررسی قرار گرفت.

#### مطابقت با استاندارد

برای حصول اطمینان از انطباق تیوب ارسال شده با استاندارد مربوط به تیوب‌های از جنس کوپرونیکل ۹۰-۱۰ (ASTM B111)، ترکیب شیمیایی و خواص مکانیکی آلیاژ تیوب به ترتیب از طریق کوانتومتری و

1. X-ray Fluorescence Spectroscopy

2. X-ray Diffraction

3. Non-metallic Inclusions

## آزمون‌های میکروبی نمونه آب دریا

به منظور بررسی وجود باکتری‌های خوردنده در آب دریای به کار رفته در سیستم خنک کننده مورد نظر، نمونه آب دریا تحت آزمون‌های میکروبی قرار گرفت. این آزمون‌ها شامل بررسی وجود باکتری‌های تولید کننده اسید<sup>۱</sup> (APB)، باکتری‌های SRB، باکتری‌های احیاء کننده تیوسولفات<sup>۲</sup> (TRB) و باکتری‌های هتروتروف هوازی<sup>۳</sup> (HB) بوده و براساس استاندارد NACE TM0194 انجام شده است. البته گروه‌های متفاوتی از میکروارگانیسم‌ها شامل باکتری‌ها، آرکی‌ها، جلبک‌ها، قارچ‌ها و غیره به صورت تکی یا اجتماعات میکروبی در بروز و تشدید روند خوردگی و گرفتگی میکروبی نقش دارند ولی با توجه به تجارب به دست آمده از بررسی آب و خوردگی‌های ایجاد شده در ناحیه پالایشگاه مورد نظر و جنس تیوب به کار رفته در سیستم مورد بررسی به علاوه اذعان منابع معتبر [۲۰-۲۱]، این چهار گروه از باکتری‌ها که برای این تحقیق انتخاب شده‌اند جزء مهم‌ترین عوامل میکروبی موثر در خوردگی میکروبی هستند.

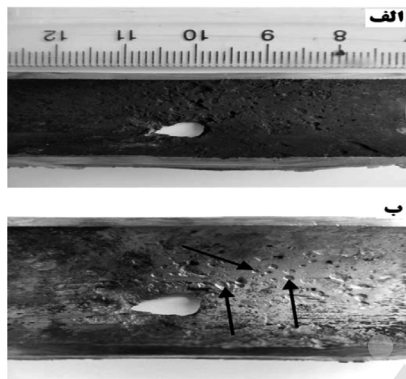
## نتایج و بحث

تصویر قسمتی از سطح داخلی تیوب در نزدیکی سوراخ ایجاد شده در شکل ۳ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود سطح داخلی تیوب پوشیده از رسوب‌های به رنگ قهوه‌ای تیره و سفید و سبز رنگ می‌باشد. حضور چنین رسوب‌هایی می‌تواند از مشخصه‌های بروز خوردگی زیر رسوبی یا میکروبی باشد [۲۲-۲۴]. تصاویر سطح داخلی تیوب در ناحیه سوراخ شده قبل و بعد از اسید شویی در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشخص است، بر روی سطح داخلی تیوب تخریب شده تعداد قابل توجهی حفرات با ابعاد مختلف ایجاد شده است. همچنین روی سطح داخلی رسوبی نسبتاً نازک و تیره رنگ وجود دارد. با توجه به شکل ظاهری، مکانیزم تخریب تیوب مورد نظر،

خوردگی حفره‌ای از سطح داخلی می‌باشد.



شکل ۳ تصویر سطح داخلی تیوب در ناحیه ای بین سوراخ‌های ۱ و ۲ وجود یک لایه رسوبی قهوه‌ای تیره و سفید رنگ بر روی این سطح را نشان می‌دهد.



شکل ۴ تصاویر سطح داخلی تیوب در اطراف سوراخ به وجود آمده (الف) قبل از اسیدشویی و (ب) بعد از اسید شویی. وجود لایه‌های رسوب تیره رنگ بر روی سطح داخلی قابل مشاهده است. پیکان‌ها، حفرات تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب را نشان می‌دهند.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون‌های کوانتومتری و مکانیکی که به ترتیب در جداول ۲ و ۳ ارائه شده‌اند، آلیاژ تیوب مورد بررسی مطابق با استاندارد مربوطه بوده و مشکلی از این لحاظ ندارد. تصویر نمونه تهیه شده با میکروسکوپ نوری در بزرگ‌نمایی‌های مختلف در شکل ۵ دیده می‌شود. همان‌طور که در شکل مشاهده می‌گردد، تیوب دارای ساختاری آنیل شده با دانه‌های هم محور در اندازه‌های متفاوت و زمینه تک فازی محلول جامد می‌باشد.

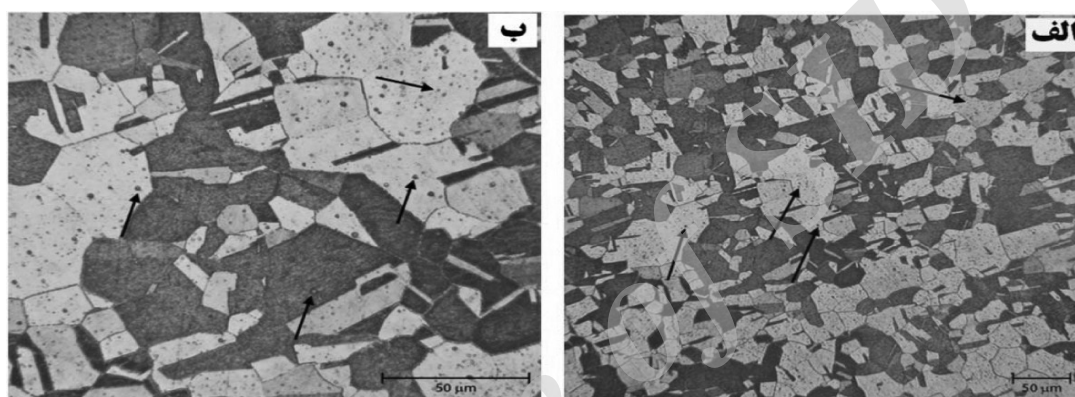
1. Acid Producing Bacteria
2. Thiosulfate Reducing Bacteria
3. Heterotrophic Bacteria

جدول ۲ نتایج آزمایش کوانتومتری تیوب تخریب شده به همراه محدوده پذیرش در استاندارد (% وزنی)

Zn	S	P	Mn	Fe	Pb	Ni	Cu	
حداکثر ۱	-	-	حداکثر ۱	۱-۱/۸	حداکثر ۰/۰۵	۹-۱۱	باقی مانده	ASTM B111
۰/۰۲	۰/۰۱	<۰/۰۰۵	۰/۵۲	۱/۲	۰/۰۵	۹/۹	باقی مانده	تیوب تخریب شده

جدول ۳ نتایج آزمایش کشش نمونه تیوب تخریب شده در دمای محیط به همراه محدوده پذیرش در استاندارد

خواص کششی	استحکام تسلیم 0.2%Proof stress (MPa)	استحکام کشش نهایی (MPa)
تیوب تخریب شده	۲۴۶/۳	۳۲۹/۷
ASTM B111 (annealed)	۱۰۵ min	۲۷۵ min

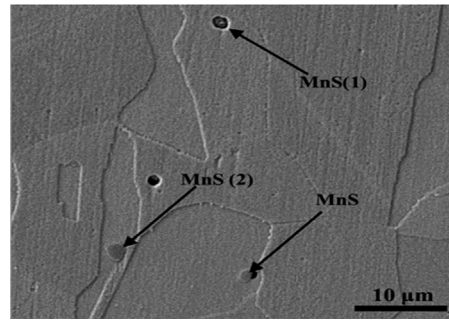
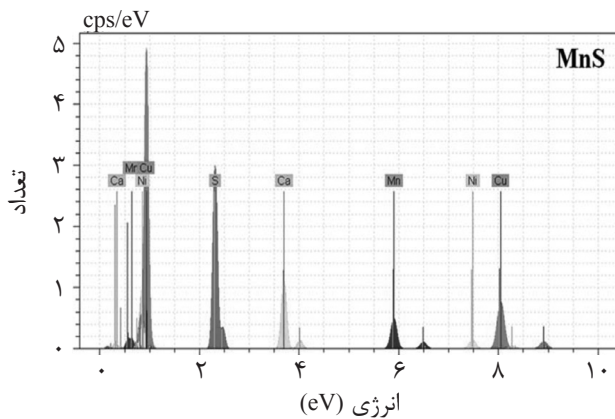


شکل ۵ تصویر ریز ساختار تیوب تخریب شده، تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی (الف)  $\times 200$  و (ب)  $\times 500$ . فلش‌ها آخال‌های غیرفلزی MnS را نشان می‌دهند.

خوردگی حفره‌ای در بسیاری از محیط‌های خورنده می‌تواند از محل آخال‌های سولفیدی شروع شود. ترکیب پایه‌ای آخال‌های سولفیدی به صورت MnS می‌باشد اما تحقیقات نشان داده است که باید به صورت (Mn, M)S نوشته شود و اینکه میزان M اهمیت زیادی در رفتار آن به عنوان محل شروع خوردگی حفره‌ای دارد. M می‌تواند عنصر آهن، کروم، کلسیم و یا حتی سرب و دیگر عناصر نادر خاکی باشد. سولفیدهایی که حاوی مقادیر قابل توجهی از عنصر کلسیم هستند مقاومت به خوردگی کمتری دارند. ترکیب شیمیایی تعدادی از این آخال‌های غیر فلزی در تیوب تخریب شده در جدول ۴ گزارش شده است. همان‌طور که مشاهده می‌گردد مقدار قابل توجهی کلسیم در این آخال‌ها حل شده‌اند، بنابراین، اثر منفی آن‌ها بر مقاومت در برابر خوردگی می‌تواند بیشتر باشد.

اندازه دانه‌ها بر اساس استاندارد ASTM E112 حدود  $38-32 \mu m$  محاسبه شده است که در محدوده تعیین شده در استاندارد آلیاژ مربوطه (ASTM B111) است. همچنین تعداد زیادی ذرات ریز و کروی شکل (رسوباتی که در شکل با فلش به آنها اشاره شده است)، در ریز ساختار، به‌طور پراکنده در داخل دانه‌ها و بر روی مرز دانه‌ها مشاهده می‌شود. بررسی دقیق‌تر این ذرات توسط میکروسکپ الکترونی (SEM) نشان داد که آنها آخال‌های غیرفلزی سولفید منگنز (MnS) می‌باشند. تصویر SEM ریزساختار نمونه تیوب به همراه طیف EDX آخال‌های غیرفلزی و موجود در ریزساختار در شکل ۶ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود این آخال‌ها غنی از عناصر سولفور و منگنز می‌باشند. آخال‌های اکسیدی معمولاً از نظر کاهش مقاومت به خوردگی تاثیر چندانی ندارند اما





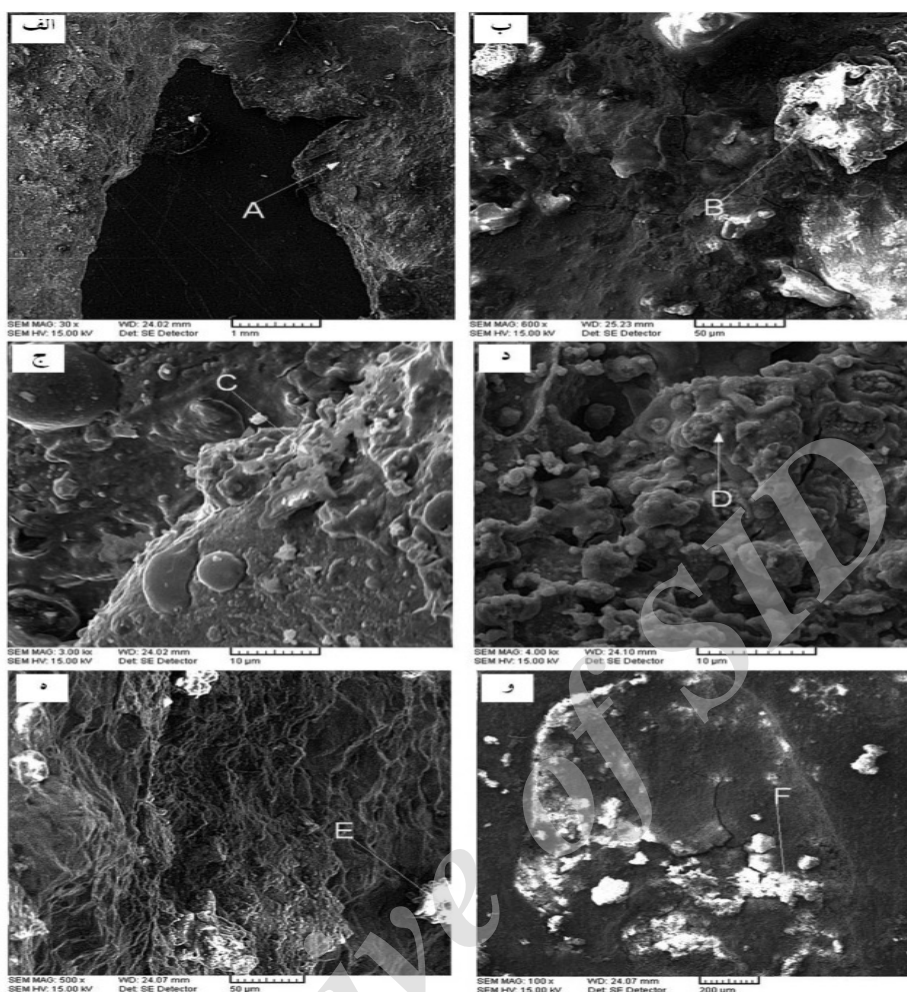
شکل ۶ تصویر SEM از ریز ساختار تیوب تخریب شده به همراه آنالیز طیف EDX یکی از آخال‌ها.

جدول ۴ آنالیز شیمیایی (% وزنی) دو نمونه از آخال‌های غیرفلزی نشان داده شده در شکل ۵.

عنصر	S	Mn	Ca	Fe	Ni	Cu
آخال						
MnS (۱)	۱۷/۹۸	۱۱/۱۵	۹/۱۴	---	۷/۳۳	۵۴/۳۹
MnS (۲)	۱۳/۴۶	۱۶/۹۵		---	۷/۶۴	۶۱/۹۵

زیر این رسوبات و در نهایت خوردگی حفره‌ای زیر رسوبی می‌گردد [۲۰]. لذا وجود ترکیبات سولفیدی در رسوبات ایجاد شده بر روی سطح داخلی می‌تواند از نشانه‌های بارز خوردگی میکروبی تلقی گردد [۲۱]. وجود لایه‌های سولفیدی روی سطح فلز شرایط برای ایجاد پیل‌های غلظتی و خوردگی گالوانیک را فراهم می‌کند. لایه‌های سولفیدی در مقایسه با آهن دارای پتانسیل نجیب‌تری هستند. بنابراین تماس این لایه‌ها با سطح فلز در صورت وجود عوامل خورنده (مانند الکترولیت، اکسیژن و گونه‌های مهاجم مانند کلراید) شرایط مناسبی برای گسترش خوردگی در فصل مشترک رسوب/سطح فلز یا سطوح فلزی مجاور رسوبات سولفیدی (که با این رسوبات پوشیده نشده) فراهم می‌کند. به عبارت دیگر، خوردگی در محل فصل مشترک رسوب/فلز یا نواحی عاری از رسوب در اثر ایجاد کوپل گالوانیک بین مواد رسوبی و فلز گسترش می‌یابد [۲۷]. آنالیز نقطه‌های A و F (شکل ۶) نشان‌دهنده حضور عنصر کربن به مقدار قابل ملاحظه در رسوب روی سطح داخلی است.

البته حضور این نوع آخال‌های غیرفلزی در ریزساختار تیوب‌های از جنس کوپرونیکل غیرطبیعی نیست اما تعداد زیاد آنها و همچنین ترکیب شیمیایی آنها (حل شدن کلسیم در آنها) می‌تواند وجود آنها را مورد اهمیت قرار دهد. مقاطع داخلی تیوب که در شکل ۴ نشان داده شده‌اند توسط میکروسکوپ الکترونی و EDS مرتبط با آن مورد بررسی قرار گرفتند. تصاویر SEM در شکل ۷ و ترکیب شیمیایی به دست آمده از آنالیز نقاط مختلف توسط EDS در جدول ۵ نشان داده شده است. در قسمت‌هایی از سطوح داخلی، قابل توجهی از عنصر سولفور وجود دارد. نتایج بررسی‌های صورت گرفته بر تیوب‌های مشابه تخریب شده نیز حضور ترکیبات دارای سولفور را در رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب کندانسورهای که از آب خلیج فارس استفاده می‌کردند، نشان داده است [۲۶ و ۲۵]. ارگانوسم‌ها و یا باکتری‌های تولیدکننده سولفید موجود در آب دریا، به تشکیل سولفیدها بر روی سطح آلیاژ کمک می‌کنند. تشکیل این رسوبات باعث تخریب لایه پسیو و همچنین تشکیل پیل‌های غلظتی در



شکل ۷ تصاویر SEM از رسوبات سطح داخلی تیوب مورد بررسی (الف و ب) سطح داخلی در اطراف سوراخ ایجاد شده، (ج) سطح داخلی در منطقه‌ای دورتر از سوراخ (د) سطح خارجی، (ه) رسوب روی سطح داخلی، (و) داخل یک حفره روی سطح داخلی.

جدول ۵ آنالیز شیمیایی به دست آمده توسط SEM-EDS در نقاط مختلف نشان داده شده در شکل ۶

عنصر	نقطه A (%)	نقطه B (%)	نقطه C (%)	نقطه D (%)	نقطه E (%)	نقطه F (%)
اکسیژن	۲۸/۷۵	۳۲/۵۳	۱۷/۳۴	۱۲/۹۲	۵۱/۰۴	۳۴/۲۷
کلسیم	۳/۷۳	۱/۷۹	۰/۷۶	۰/۵۹	۳۸/۸۱	۳/۵۱
سولفور	۲/۹۳	۱/۰۶	۰/۴۷	-	-	۰/۹۴
کلر	۸/۴۷	۱۷/۸۹	۴/۹۲	۴/۲	۰/۹۷	۳/۱
آهن	۲/۴۵	۰/۷۸	۳/۱۳	۰/۵۴	۴/۱۳	۱۰/۰۷
کربن	۱۶/۱۸	-	-	-	-	۳۰/۹۳
نیکل	۲/۸۷	۲/۵۱	۴/۲۷	۲/۱۳	۰/۰۱	۳/۷۷
مس	۳۴/۶۱	۴۳/۴۳	۶۶/۳۸	۷۹/۶۱	۵/۰۵	۱۲/۵

است، در تحقیقات دیگر نیز نشان داده شده است [۲۸]. از آنجایی که مقدار کلسیم در نقاط A و F نسبتاً کم می‌باشد، به نظر می‌رسد منبع کربن،

حضور کربن در رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب کندانسوری که از آب خلیج فارس به‌عنوان سیال خنک کننده استفاده می‌کرده

وجود تمامی باکتری‌های مورد بررسی، از جمله SRB را مورد تایید قرار می‌دهد. وجود این باکتری‌ها در آب دریای ورودی به تیوب‌های مبدل حرارتی، بر فرضیه خوردگی میکروبی به‌عنوان مکانیزم اصلی تخریب تیوب مورد بررسی، صحه می‌گذارد [۲۹]. با توجه به بررسی‌های انجام گرفته، به نظر می‌رسد مکانیزم اصلی تخریب تیوب، خوردگی حفره‌ای می‌باشد که در اثر گرفتگی تیوب و کند شدن حرکت آب دریا در آن و ایجاد لایه‌های رسوبی به‌وقوع پیوسته است. البته به‌دلیل حضور باکتری‌های عامل خوردگی در آب دریا و همچنین وجود ترکیبات سولفیدی در رسوبات آنالیز شده، تشدید خوردگی حفره‌ای در اثر فعالیت میکروارگانیزم‌ها نیز محتمل می‌باشد.

میکروارگانیزم‌های دریایی باشند که در داخل تیوب‌ها رسوب کرده و به ایجاد خوردگی زیر رسوبی تیوب‌ها کمک کرده‌اند. نتایج بررسی آنالیز شیمیایی رسوب‌های تشکیل شده بر سطح داخلی تیوب تخریب شده به‌وسیله XRD و XRF به‌ترتیب در جداول ۶ و ۷ ارائه گردیده است. همان‌طور که از نتایج آنالیز XRF مشخص است، % قابل توجهی سولفور در ترکیب این رسوب وجود دارد که نشان‌دهنده وجود ترکیبات سولفیدی در رسوب می‌باشد. وجود % قابل توجه سولفور در این رسوبات نیز نشان دیگری از احتمال خوردگی میکروبی در اثر باکتری‌های SRB می‌باشد. نتایج آزمون‌های میکروبی (جدول ۸) نیز به‌خوبی

جدول ۶ ترکیبات موجود در رسوب موجود در تیوب تخریب شده براساس نتایج XRD.

ترکیب شیمیایی	اسم لاتین	اسم فارسی
SiO <sub>2</sub>	Quartz, Low	کوارتز
CuO <sub>2</sub>	Cuprite	کوپریت
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Trevorite	تروریت
CaCO <sub>3</sub>	Calsite, syn	کلسیت
Cu	Copper	مس
NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Albite, ordered	آلبیت
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Magnetite, syn	مگنتیت

جدول ۷ درصد وزنی ترکیبات موجود\* در رسوب موجود در تیوب تخریب شده براساس نتایج XRF

ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	درصد وزنی	ترکیب	% وزنی
Na <sub>2</sub> O	۱/۸	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۴۷	SO <sub>3</sub>	۱/۲۷
SiO <sub>2</sub>	۲/۳	CaO	۱۹/۴	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۵
Cl	۰/۷	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳۹/۳۵	NiO	۳/۴۹
MnO	۰/۲۵	ZnO	۰/۴۵	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰/۴
CuO	۲۷/۳۷	La&Lu	۱>		
MgO	۰/۹۷	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۰/۲۸		

جدول ۸ نتایج آزمون‌های میکروبی بر روی نمونه آب دریا.

نام آزمون	باکتری‌های احیاءکننده سولفات (SRB)	باکتری‌های احیاءکننده تیوسولفات (TRB)	باکتری‌های تولیدکننده اسید (APB)	باکتری‌های هتروتروف هوازی (cfu/ml)
وجود (+)، عدم وجود (-) و مقدار	+	+	+	۲/۲ × ۱۰ <sup>۵</sup>



(specifications) خود را با مبنا قرار دادن استاندارد مد نظر قرار دهند. ذخیره آب دریا در مخازن و ورود آب به داخل سیستم خنک کننده از این مخازن به جای ورود مستقیم آب از دریا به سیستم نیز می‌تواند به جلوگیری از ورود ذرات و اجسام جامد به تیوب‌ها و گرفتگی آنها کمک کند.

### نتیجه‌گیری

علل خوردگی و تخریب یک تیوب مبدل حرارتی از جنس کوپرونیکل ۱۰-۹۰ مربوط به سیستم خنک کننده یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب کشور که از آب دریای خلیج فارس تغذیه می‌کند با روش‌های مختلف بررسی شده و نتایج ذیل حاصل گردید:

- ۱- بررسی ظاهری سطح داخلی تیوب نشان داد که در داخل تیوب رسوبات قابل توجهی تشکیل شده است که می‌تواند منجر به خوردگی زیر رسوبی و همچنین مهیا ساختن فضای مناسبی برای فعالیت میکروارگانیسم‌های بی‌هوازی شود.
- ۲- آنالیز رسوبات تشکیل شده بر سطح داخلی تیوب حضور ترکیبات سولفیدی در رسوبات و کناره حفره‌ها و همچنین وجود سولفور در رسوبات تجمع یافته در داخل تیوب را نشان داد که می‌تواند از نشانه‌های بارز خوردگی میکروبی باشد.
- ۳- تست‌های میکروبی آب دریا نشان داد که انواع باکتری‌هایی که می‌توانند موجب خوردگی میکروبی شوند شامل باکتری‌های تولید کننده اسید (APB)، باکتری‌های احیاءکننده سولفات (SRB)، باکتری‌های احیاءکننده تیوسولفات (TRB) و باکتری‌های هتروتروف هوازی (HB) در آب دریای ورودی به مبدل مورد نظر وجود دارند.
- ۴- ورود عوامل بیرونی و مزاحم به داخل تیوب مبدل و گرفته شدن تیوب موجب کند شدن حرکت آب دریا در داخل تیوب شده است که از عوامل مهم در ایجاد خوردگی میکروبی می‌باشد.

خوردگی میکروبی در محل‌هایی که در آنها مواد بر روی سطوح، ته نشین شده و در جایی که دمای آب پایین‌تر از  $82^{\circ}\text{C}$  باشد، اتفاق می‌افتد [۳۰]. همچنین بررسی محققین نشان داده است که باکتری‌های SRB که مقادیر قابل توجهی  $\text{H}_2\text{S}$  تولید می‌کنند، باعث خوردگی میکروبی آلیاژهای Cu-Ni می‌شوند [۳۱-۳۲].

در انتها با توجه به اینکه به نظر می‌رسد خوردگی میکروبی نقش عمده‌ای در تخریب تیوب مورد بررسی داشته است پیشنهاد می‌گردد برای کاهش این نوع تخریب‌ها از روش‌های متداول گندزدایی از قبیل کلرزنی یا افزودن ازت با برنامه مشخص استفاده شود [۲۲ و ۲۴]. البته در سیستم خنک کننده مورد بررسی از افزودن ازت استفاده می‌شده اما این فرآیند به‌طور مرتب و با برنامه و میزان محاسبه شده انجام نگردیده است. از دیگر اقداماتی که برای جلوگیری یا کاهش چنین تخریب‌هایی می‌توان انجام داد استفاده از آلیاژهای با کیفیت بالا و مناسب می‌باشد. استانداردها عموماً حداقل خواص لازم برای تجهیزات و مواد به کار رفته در یک شرایط و کاربرد خاص را در نظر می‌گیرند اما برخی از ویژگی‌های متالورژیکی از قبیل ریزساختار، همگن بودن ساختاری و تمیز بودن آلیاژ از لحاظ آخال‌های غیر فلزی که می‌توانند تاثیر به‌سزایی در عملکرد قطعه/ آلیاژ در شرایط مختلف فرآیندی داشته باشند، در برخی استانداردها مد نظر قرار نمی‌گیرند. درخصوص ترکیب شیمیایی نیز اکثراً در استانداردها دامنه وسیعی برای آلیاژ در نظر گرفته شده است و کاربران تنها با بودن ترکیب شیمیایی آلیاژ در محدوده استاندارد آنرا مورد قبول قرار می‌دهند اما تغییر میزان عناصر در همان محدوده استاندارد هم می‌تواند تاثیر قابل توجهی در عملکرد آن بگذارد. لذا تنها اکتفا کردن به دارا بودن خواص مورد نیاز در استاندارد کافی نیست و توصیه می‌شود کاربران با توجه به شرایط فرآیندی مورد نظر برای قطعه، ارزیابی‌ها و مشخصات

- ۵- علت تخریب تیوب مبدل، خوردگی حفره‌ای از سطح داخلی بوده که نهایتاً موجب ایجاد سوراخ در تیوب شده است.
- ۶- مکانیزم اصلی خوردگی حفره‌ای رخ داده، خوردگی زیر رسوبی است که حضور میکروارگانیزم‌ها باعث تشدید آن شده است.

## مراجع

- [1]. Beccaria A.M. and Crousier J., "Dealloying of Cu-Ni alloys in natural sea water," Br. Corros. J., Vol. 24, No. 1, pp. 49-52, 1989.
- [2]. Blundy R. G. and Pryor M. J., "The potential dependence of reaction product composition on copper-nickel alloys," Corros. Sci., Vol. 12, No. 1, pp. 65-75, 1972.
- [3]. Shih H. and Pickering H. W., "SACV measurement of the polarization resistance and capacitance of copper alloys in 3,4 weight percent NaCl solution," J. Electrochem. Soc., Vol. 134, No. 8, pp. 1949-1957, 1987.
- [4]. Hack H. P. and Pickering H. W., "AC impedance study of Cu and Cu-Ni alloys in aerated salt water: I. Pd coating and corrosion product stripping," J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 3, pp. 690-695, 1991.
- [5]. Kato C., Castle J. E., Ateya B. G. and Pickering H. W., "On the mechanism of corrosion of Cu-9.4Ni-1.7Fe alloy in air saturated aqueous NaCl solution: II. Composition of the protective surface layer," J. Electrochem. Soc., Vol. 127, No. 9, pp. 1897-1903, 1980.
- [6]. Powell C. A., "Marine applications of copper-nickel alloys," <https://www.copper.org/applications/marine/cuni/>, 09/07/2017
- [7]. Mansfeld F. and Little B., "Microbiologically influenced corrosion of copper-based materials exposed to natural seawater," Electrochem. Acta, Vol 37, No. 12, pp 2291-2297, 1992.
- [8]. Hall A. and Baker A. J. M., "Settlement and growth of copper tolerant *Ectocarpus siliculosus* (Dillw.) lyngbye on different copper based antifouling surfaces under laboratory conditions," J. Mater. Sci. Vol 21, No. 4, pp 1240-1252, 1986.
- [9]. Cere S. and Vazquez M., "Properties of the passive films present on copper and copper-nickel alloys in slightly alkaline solution," J. Mater. Sci Lett. Vol 21, No. 6, pp. 493-495, 2002.
- [10]. Bockris J. O. M., Rubin B. T., Despic A. and Lovrecek B., "The electrodisolution of coppernickel alloys," Electrochim. Acta Vol.17, No. 5, pp. 973-999, 1972.
- [11]. Little B. J., Wagner P. and Mansfeld F. B., "Microbiologically influenced corrosion of metals and alloys," Int. Mater. Rev. Vol. 36, No. 20, pp. 253-272, 1991.
- [12]. Tuthill A. H., "Guidelines for the use of copper alloys in seawater," Mater. Perform., Vol. 26, No. 9, pp. 12-22, 1987.
- [13]. Mor E. D. and Beccaria A. M., "Behaviour of copper in artificial sea water containing sulphides," Br. Corros. J., Vol. 10, No. 6, pp. 33-38, 1975.
- [14]. Syrett B. C., "The mechanism of accelerated corrosion of copper-nickel alloys in sulphide-polluted seawater," Corros. Sci., Vol 21, No. 3, pp. 187-209, 1981.

- [15]. Eiselstein L. E., Syrett B. C., Wing S. S. and Caligiuri R. D., "The accelerated corrosion of Cu-Ni alloys in sulphide-polluted seawater: mechanism no. 2.," Corros. Sci., Vol. 23, No. 3, pp. 223-239, 1983.
- [16]. De Sanchezis S. and Schiffrin D., "The flow corrosion mechanism of copper base alloys in sea water in the presence of sulphide contamination," Corros. Sci., Vol. 22, No. 6, pp. 585-602, 1982.
- [17]. Sayed S. M., Ashour E. A. and Youssef G. I., "Effect of sulfide ions on the corrosion behaviour of Al-brass and Cu10Ni alloys in salt water," Mater. Chem. Phys., Vol. 78, No. 3, pp.825-834, 2003.
- [18]. Hack H., "Susceptibility of 17 machinery alloys to sulphide induced corrosion in seawater," Technical Report No. AWFAL-TR-B1-4019, Bethesda, Md, USA, 1980.
- [19]. Veld A., "Rapid failure of a Copper/Nickel overhead condenser bundle," Mater. Perform., Vol. 45 (4), pp. 52-54, 2006.
- [20]. Pandey R. K., "Failure analysis of refinery tubes of overhead condenser," Eng. Failur. Anal., Vol. 13, No. 5, pp. 739-746, 2006.
- [21]. Herro H. M. and Port R. D., "The Nalco guide to cooling water system failure analysis," McGraw-Hill Inc., New York, 1993.
- [22]. Javaherdashti R., "Microbiologically influenced corrosion: an engineering insight," Springer, London, 2008.
- [23]. Blackburn F. E., "Non-BIOASSAY techniques for monitoring MIC," Paper 04580. CORROSION, NACE International, Houston, Texas USA, 2004.
- [24]. Little B. J. and Lee J. S., "Microbiologically influenced corrosion," John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2007.
- [25]. Appa Rao B. V. and Chaitanya Kumar K., "5-(3-Aminophenyl)tetrazole – A new corrosion inhibitor for Cu-Ni (90/10) alloy in seawater and sulphide containing seawater," Arab. J. Chem., Vol. 10, pp. S2245-S2259, 2017.
- [26]. Ashiru O. A., Al-Refaie A. A. and Bairamov A. K., "Corrosion of cupronickel tubes in arabian gulf seawater service," CORROSION, NACE, Paper .No. 03260, 2003.
- [27]. Uhlig H. H. and Revie R. W., "Corrosion and corrosion control : an introduction to corrosion science and engineering," 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2008.
- [28]. Al-Meshari A., "Failure analysis of condenser tubes," Mater. Perform., Vol 51, No. 12, pp. 62-64, 2012.
- [29]. Hoseiny S. M. H. and Pasha A., "Corrosion failure analysis of a heat exchanger tube in Persian Gulf sea water," J. Corros. Sci. Eng., Vol 5, No. 5, pp.71-82, 2015.
- [30]. "Corrosion prevention manual," Chevron Research and Technology Company, Richmond, CA, 1997.
- [31]. Chaitanya Kumar K. and Appa Rao B. V., "Mitigation of microbially influenced corrosion of Cu- Ni (90/10) alloy in a seawater environment," Res. Chem. Intermed., Vol. 42, No. 6, pp. 5807-5823, 2016.
- [32]. Chandra K., Kain V., Dey G.K., Shetty P. S. and Kishan R., "Failure analysis of cupronickel evaporator tubes of a chilling plant," Eng. Failur. Anal., Vol. 17, No. 2, pp. 587-593, 2010.