

تعیین دلایل خوردگی و تخریب زود هنگام تیوب‌های کولر هوایی در واحد آیزوماکس

آذین احمدی^{۱*}، اکرم نوری دلاور^۲، امیر پاشا^۳، حسن عبیری^۴

^۱ و ^۲ مربی پژوهشی، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران.
^۳ شرکت ملی نفت ایران.

* نویسنده مسئول: ahmadi@ripi.ir

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۷/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۱۲/۱۴

چکیده

پژوهش حاضر به بررسی علت تخریب زود هنگام تیوب‌های یک کولر هوایی در واحد آیزوماکس یک پالایشگاه نفت می‌پردازد. بدین منظور سه تیوب مختلف از کولر هوایی مذکور مورد بررسی قرار گرفت. پس از انجام مشاهدات ظاهری رسوب‌ها و محصولات خوردگی موجود بر سطوح داخلی تیوب‌ها، آنالیزهای XRD و XRF جهت تعیین ماهیت این رسوبات انجام شد. جهت بررسی مورفولوژی حفره‌های ایجاد شده در اثر خوردگی و تعیین عناصر موثر در رشد آنها از میکروسکوپ الکترونی روبشی مجهز به پروب آنالیز EDS استفاده گردید. نتایج بررسی‌ها نشان داد که رسوب‌های تشکیل شده بر روی تیوب‌ها عمدتاً اکسیدی بوده‌اند. همچنین بررسی‌ها نشان داد دو مکانیزم فعال مختلف، منجر به سوراخ شدن تیوب‌ها شده است. در یکی از تیوب‌ها تجمع رسوب بر روی سطح داخلی و بروز خوردگی زیر رسوبی منجر به وقوع خوردگی موضعی شدید و در نهایت سوراخ شدن آن شده است. عامل اصلی بروز این تخریب وجود اکسیژن بیش از حد مجاز در سیستم به همراه نمک‌های آمونیوم بی‌سولفاید بوده است. در تیوب دیگر، بروز پدیده‌ی خوردگی سایشی ناشی از سرعت زیاد سیال درون تیوب منجر به تخریب تیوب گردیده است.

کلمات کلیدی: کولر هوایی، آیزوماکس، آمونیوم بی‌سولفاید، اکسیژن؛

Determination of Corrosion Causes and Premature Failure of The Tubes of Air Cooler in ISOMAX Unit

A. Ahmai^{*1}, A. Nouri Delavar², A. Pasha³, H. Abiri⁴

^{1,2,3} Research Instructor, Industrial & Environmental Protection Division, Research Institute of Petroleum Industry (RIPI), Tehran.

⁴ National Iranian Oil Company.

* Corresponding Author: ahmadiaz@ripi.ir

Submission: 2016, 09, 25 Acceptance: 2017, 03, 07

Abstract

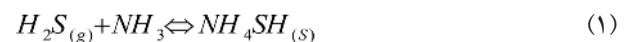
In this study, causes of premature failure due to corrosion of air cooler tubes in ISOMAX unit of an oil refinery were investigated. Corrosion products and the scales formed on the surfaces of tubes were examined using x-ray diffraction and x-ray fluorescence spectroscopy. In addition, scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy were employed to study the morphology of the voids and the effect of aggressive species on their growth. The results showed that two different mechanisms were responsible for failure of the tubes. Underdeposit corrosion due to formation of the scales on the interior surfaces supported by the presence of ammonium bisulfide salts and high amounts of oxygen played a significant role in pitting corrosion on one of the tubes. On the other hand, erosion-corrosion due to high fluid velocity was the major failure mechanism in the other two tubes.

Keywords: Air Cooler, Isomax, Ammonium Bisulfide, Oxygen;

۱- مقدمه

هیدروکراکینگ^۱ (شکست هیدروژنی) فرآیندی است که در آن خوراک هیدروکربن با ارزش پائین شکسته شده و به هیدروکربن‌های با ارزش بالا تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر در این فرآیند، هیدروکربن‌های سنگین به سبک‌تر تبدیل می‌گردند. در واحد هیدروکراکینگ، خوراک توسط تعدادی مبدل حرارتی و یک کوره تا درجه حرارت حداقل ۳۷۰°C (۷۰۰°F) پیش گرم می‌شود. سپس هیدروژن از بالای راکتور به خوراک ورودی تزریق شده و در بستر کاتالیست با هیدروکربن سنگین و سولفور و نیتروژن موجود در آن واکنش می‌دهد و هیدروکربن سبک‌تر تولید می‌شود. سولفید هیدروژن و آمونیاک نیز به عنوان محصول فرعی حاصل می‌شود. علاوه بر واکنش‌های تشکیل سولفید هیدروژن و آمونیاک، محصولات دیگری نیز همزمان تولید می‌شوند؛ نظیر تبدیل کلرایدها به اسید کلریدریک، تشکیل نمک آمونیوم بی‌سولفید در اثر واکنش سولفید هیدروژن و آمونیاک به هنگام خنک شدن سیال و یا تشکیل نمک کلراید آمونیوم در اثر واکنش آمونیاک با اسید کلریدریک. محصول خروجی راکتورها پس از سرد شدن توسط مبدل‌های حرارتی وارد کولر هوایی سرد می‌شود. به طور کلی تشکیل سولفید هیدروژن، آمونیاک و اسید کلریدریک از اهمیت ویژه‌ای در تشکیل لجن و خوردگی در این کولرهای هوایی برخوردار است [۱].

تشکیل آمونیوم بی‌سولفید در مسیر جریان سیال کولرهای هوایی و مبدل‌های حرارتی سرد کننده، به علت حضور سولفید هیدروژن و آمونیاک می‌باشد که با سرد شدن گاز به دمای پائین‌تر از ۱۲۰ درجه سانتیگراد، طی واکنش ذیل صورت می‌گیرد [۱]:



از آنجا که آمونیوم بی‌سولفید محصول ترکیب سولفید هیدروژن و آمونیاک است، با سرد شدن جریان خروجی راکتور، آمونیوم بی‌سولفید از فاز بخار جدا می‌شود و با کریستالیزه شدن آن در تیوب‌ها ته‌نشین می‌گردد. تجمع ترکیب مزبور موجب انسداد تیوب‌های کولر هوایی می‌شود و خوردگی زیر رسوب را تسریع می‌کند. قابلیت انحلال آمونیوم بی‌سولفید در آب زیاد است، از این رو، راه عملی برای جلوگیری از تجمع و انسداد تیوب‌ها، تزریق آب به ورودی کولرهای هوایی است. حل شدن نمک مزبور در آب، موجب تولید محلول آمونیوم بی‌سولفید می‌شود که متناسب با غلظت آن خاصیت خوردندگی ضعیف تا شدیدی را برای آلیاژهای آهنی نظیر فولاد کربنی و فولادهای کم آلیاژ دربر دارد [۱]. بررسی شرایط خوردندگی آمونیوم بی‌سولفید در شرایط آب ترش موجود در

پالایشگاه‌ها بر روی فولاد کربنی توسط ریچارد و همکارانش انجام شد و تحقیقات آن‌ها نشان داد غلظت آمونیوم بی‌سولفید موجود در سیستم، فشار جزئی گاز H_2S و سرعت حرکت سیال از عوامل موثر در خوردگی فولاد کربنی در محیط مذکور می‌باشد [۲]. یکی از عوامل مهم تاثیر گذار بر سرعت خوردگی ناشی از ترکیب آمونیوم بی‌سولفید، حضور اکسیژن می‌باشد. سرعت خوردگی آلیاژ فولاد کربنی و محلول‌های آمونیوم بی‌سولفید در حضور محلول‌های حاوی اکسیژن و اکسیدکننده‌های ملایم افزایش می‌یابد. یون‌های سولفید و اکسیژن با محلول بی‌سولفید واکنش می‌دهد و گوگرد عنصری آزاد می‌شود. گوگرد عنصری با یون‌های سولفید اضافی ترکیب می‌گردد و به پلی سولفید تبدیل می‌شود [۱].

تجمع رسوب در سطح تیوب‌ها معمولاً یکی از عوامل مهم خوردگی تیوب‌های کولر هوایی می‌باشد. به طور کلی، رسوب‌هایی که بر روی سطح آلیاژ تجمع پیدا می‌کنند، به دو صورت مستقیم یا غیر مستقیم منجر به خوردگی می‌شوند. در حالت مستقیم، رسوب‌ها حاوی عوامل خوردنده بوده که منجر به خوردگی در زیر رسوب می‌شوند، مانند نمک‌های آمونیوم بی‌سولفید و یا آمونیوم کلراید که به شدت آب‌دوست هستند. زمانی که این نمک‌ها بر روی سطح آلیاژ رسوب می‌کنند، آب موجود در محیط اطراف را جذب کرده، هیدرولیز شده و تولید عوامل خوردنده مانند گاز سولفید هیدروژن یا اسید هیدروکلریدریک می‌کنند که منجر به خوردگی شدید آلیاژ در زیر رسوب‌ها می‌شود [۳ و ۴]. در حالت غیر مستقیم رسوب‌ها دارای عوامل خوردنده نیستند، به این معنی که وجود آن‌ها به خودی خود منجر به خوردگی آلیاژ نمی‌گردد و تنها به عنوان عامل جداکننده‌ی سطح آلیاژ از سیال عمل می‌کنند. اما در حین شرایط عملیاتی در اثر وجود تنش‌های مختلف ترک خوردده و یا به صورت موضعی از بین می‌روند و منجر به تماس سطح آلیاژ با سیال خوردنده می‌شوند [۵].

مکانیزم خوردگی در هر دو حالت مستقیم یا غیر مستقیم می‌تواند ناشی از تشکیل سل غلظتی باشد اما در رابطه با حملات غیر مستقیم، تقریباً همیشه این مکانیزم خوردگی حاکم است. خوردگی ناشی از سل غلظتی در اثر تفاوت در غلظت شیمیایی عوامل خوردنده بین نواحی مختلف از سطح آلیاژ که در معرض سیال خوردنده است رخ می‌دهد. در این حالت یک سل الکتروشیمیایی در اثر اختلاف غلظت شیمیایی در بالک محلول و نواحی در حال خوردده شدن ایجاد می‌شود [۳]. خوردگی‌های شدید مانند خوردگی شیاری و خوردگی حفره ای می‌تواند به وسیله رسوب‌های موجود بر روی سطح آلیاژ ایجاد شود و این مسئله به علت وجود مناطق موضعی بر روی سطح آلیاژ است، که از نظر فیزیکی و شیمیایی با مناطقی که دارای رسوب نیستند متفاوت هستند [۶].

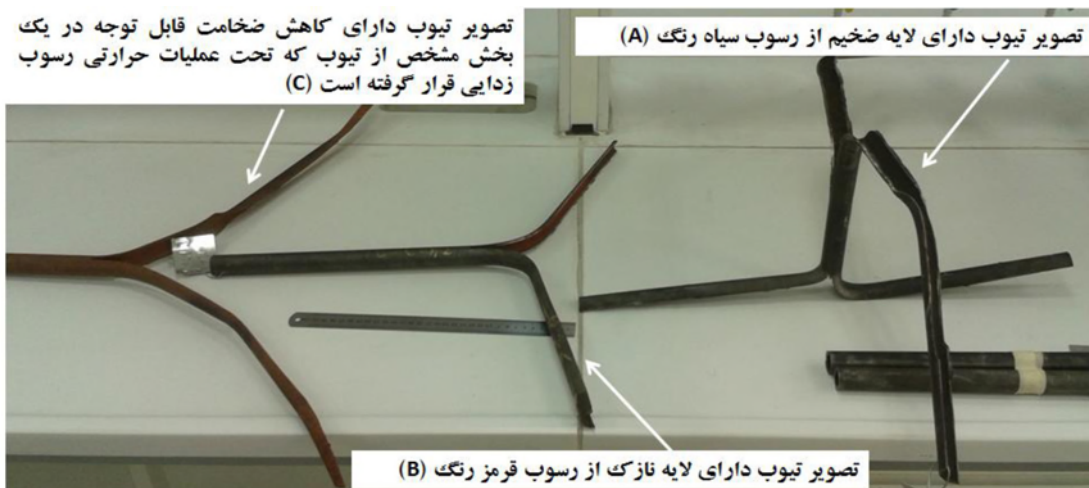
آمونیاک با افزایش نیتروژن زیاد می‌شود [۴]. بنابراین بروز خوردگی ناشی از نمک آمونیوم بی‌سولفاید در تیوب‌های کولر هوایی واحد آیزوماکس محتمل می‌باشد. در جدول ۱ شرایط طراحی کولر هوایی مذکور و تیوب‌های آن آورده شده است. دما و فشار کاری لوله های کولر هوایی بسیار نزدیک به دما و فشار طراحی لوله ها بوده است. در این کولر هوایی از آب کندانس سیستم بخار واحد آیزوماکس^۱ برای شستشوی تیوب ها استفاده می شود. گزارش شده است که مسافت تزریق آب در بالاسری تیوب‌باندل تا مسیر تقسیم سیال جهت ورود به هدرباکس^۲ کم بوده و برخی از تیوبها دچار گرفتگی شده است.

تصویر مربوط به ۳ عدد از تیوب‌های تخریب شده کولر هوایی واحد آیزوماکس که با حروف A، B و C نام گذاری شده اند، در شکل ۱ نشان داده شده است.

پژوهش حاضر به بررسی‌های لازم جهت تعیین دلایل تخریب زودهنگام تیوب‌های یک کولر هوایی در واحد آیزوماکس (هیدروکراکینگ) یک پالایشگاه نفت می‌پردازد. در شرایط طراحی واحد مقدار نیتروژن ورودی به واحد ۱۳۳۰ ppm گزارش شده است ولی مقدار گزارش شده آن توسط بهره‌بردار تجهیز ۹۶۰ ppm می‌باشد. بررسی‌ها حاکی از آن است که خوردگی شدید هنگامی اتفاق می‌افتد که مقدار نیتروژن موجود در خوراک بیشتر از ۱۲۰۰ ppm باشد. در واحدهائی که خوردگی شدیدی را تجربه نکرده‌اند میزان نیتروژن موجود در خوراک کمتر گزارش شده است (حدود ۶۰۰ ppm) [۱]. نتایج فوق ممکن است در بعضی موارد کاملاً قابل قبول نباشد ولی بررسی‌ها نشان داده است، اگرچه رابطه بین نیتروژن موجود در خوراک و آمونیاک تشکیل شده در گازهای ورودی به کولرهای هوایی خطی نیست، ولی مسلماً مقدار

جدول ۱- شرایط طراحی کولر هوایی واحد آیزوماکس

۲۰۰۱۰۴ (kg/hr)	حجم سیال ورودی
۲۱۸ (centigrade)	دمای طراحی
۱۸۹/۸/ (kg/cm ²)	فشار طراحی
۱ inch ASTM A 179 BWG: ۱۲ Thk. ۲/۷ mm, Length: ۱۰/۰۰۰	تیوب‌ها
۶	تعداد باندل‌ها
۲۴۳	تعداد تیوب هر باندل
۲/۲ (wt%)	درصد وزنی گوگرد ورودی
۱۳۳۰ (ppm)	مقدار ازت ورودی



شکل ۱- تصاویر تیوب‌ها جهت بررسی‌های خوردگی.

۲- روش کار

۲-۱- بررسی‌های ظاهری

در ابتدا جهت تعیین علت و مکانیزم تخریب، شرایط ظاهری تیوب‌ها مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی سطح داخلی تیوب در زیر رسوب موجود، تیوب تحت فرایند اسیدشویی با محلول ۵۰ درصد اسید هیدروکلریدریک و ۶ میلی‌گرم بر لیتر بازدارنده خوردگی هگزامتیل تترا آمین [۷] قرار گرفت تا رسوب‌های موجود بر روی آن حذف گردند.

۲-۲- آنالیز XRD و XRF

در این تحقیق از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف سنجی فلورسانس پرتو ایکس (XRF) برای تعیین ماهیت رسوب‌ها استفاده گردید.

۳-۲- بررسی‌های میکروسکوپی الکترونی و آزمون EDS

جهت بررسی مورفولوژی حفره‌های ایجاد شده در اثر خوردگی و تعیین عناصر تشکیل دهنده رسوبات و محصولات خوردگی از میکروسکوپی الکترونی روبشی مجهز به پروب آنالیز EDS استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

تیوب A:

تصویر سطح داخلی تیوب A از نمای نزدیک‌تر در شکل ۲ نشان داده شده است. در شکل ۲، یک لایه رسوب ضخیم که سطح داخلی تیوب را پوشانده و وجود یک حفره راه به در، مشاهده می‌گردد. تصویر بخشی دیگری از تیوب A پس از اسیدشویی در شکل ۳ نشان داده شده است.

همان‌طور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، سطح داخلی تیوب در زیر رسوب‌ها به شدت دچار خوردگی موضعی (در برخی مناطق از نوع حفره‌ای) شده است. بر اساس مشاهدات ظاهری صورت گرفته بر روی تیوب A و با توجه به شکل ۲ می‌توان بیان کرد که در تیوب A، مکانیزم خوردگی زیر رسوبی فعال بوده است [۳]. بطور کلی خوردگی موضعی اتفاق افتاده در زیر یا اطراف رسوب‌های موجود بر سطح فولاد به عنوان خوردگی زیر رسوبی شناخته می‌شود [۶].

نتایج آنالیزهای XRD و XRF بر روی رسوب‌های ایجاد شده در سطح داخلی تیوب، در جدول‌های ۲ و ۳ آورده شده است.

با توجه به اطلاعات به دست آمده از جدول‌های ۲ و ۳ مشخص شد که عمده محصولات خوردگی موجود بر روی سطح داخلی



شکل ۳- تصویر سطح داخلی تیوب A بعد از فرایند اسیدشویی. وجود خوردگی موضعی شدید بر روی سطح داخلی تیوب مشاهده می‌گردد.



شکل ۲- تصویر سطح داخلی تیوب A، پوشیده شده با رسوب سیاه‌رنگ و ضخیم، یک حفره درون تیوب مشاهده می‌گردد.

جدول ۲- نتایج آنالیز XRD بر روی نمونه‌ای از رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب A

نمونه	فازهای اصلی شناسایی شده	سایر فازها با مقدار کمتر
رسوب تیوب A	مگنتایت (Fe_3O_4)	هماتیت (Fe_2O_3) پیریت (FeS_2)

جدول ۳- نتایج آنالیز XRF بر روی نمونه‌ای از رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب A

نمونه	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	L.O.I
رسوب تیوب A	۲/۹۸	۰/۴۲	۸۳/۸۲	۰/۸۵	۰/۰۲	۰/۰۵	۰/۰۲	۰/۰۲۶	۰/۲۳۲	۰/۰۱۱	۶/۶۵	۱۱/۰۶

رسوب اکسید آهن مگنتایت به خودی خود خورنده نیست و حتی وجود یک لایه نازک از آن بر روی سطح داخلی تیوب می‌تواند منجر به کاهش خوردگی گردد [۵]. بنابراین، وجود آن موجب خوردگی زیر رسوبی از نوع غیر مستقیم شده است و مکانیزم خوردگی زیر رسوبی رخ داده بر روی سطح داخلی تیوب نیز از نوع سل غلظتی می‌باشد.

جهت تعیین عوامل خورنده در زیر رسوب اکسید آهن، ماهیت محصولات خوردگی در منطقه‌ی پیشروی خوردگی (درون حفره‌های خوردگی) بررسی شد. به این منظور، از تیوب A در محل خوردگی‌ها، دو مقطع مختلف تهیه شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی مربوطه در شکل‌های ۴ الی ۶ نشان داده شده است. هم‌چنین جهت تعیین ماهیت محصولات خوردگی بر روی آن آزمون EDS نیز انجام گردید. به طور کلی حفره‌های ایجاد شده بر روی سطح داخلی تیوب دارای دو مورفولوژی متفاوت هستند. برخی از آن‌ها، حفره‌های عمیق با لبه‌های تقریباً تیز و عمق زیاد (شکل ۴ - الف) و برخی دیگر به شکل گوجینگ (شکل ۶ - الف) می‌باشند.

همان‌طور که در شکل ۴ - الف مشاهده می‌گردد، درون حفره، از محصولات خوردگی پر شده است که آنالیز نقطه‌ای انجام شده بر روی این محصولات نشان داد جنس آن‌ها عمدتاً از نوع اکسیدهای آهن است.

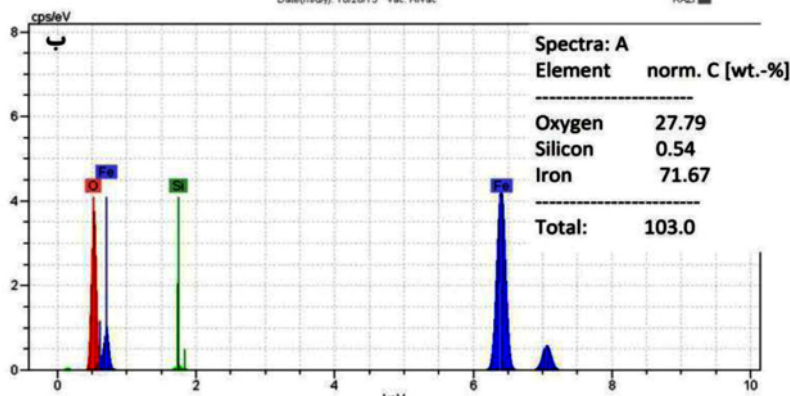
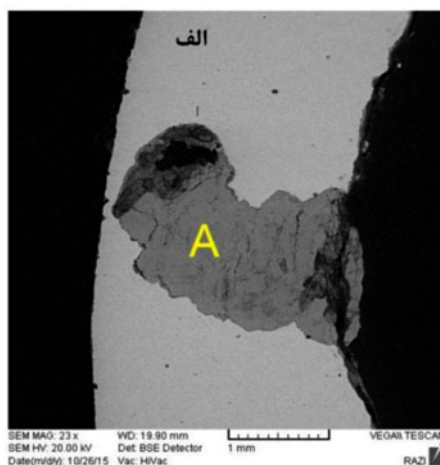
تیوب A از جنس اکسید آهن مگنتایت می‌باشد. البته، اکسید آهن هماتیت و سولفید آهن (پیریت) نیز در میان محصولات خوردگی وجود دارد.

دلایل وجود یک لایه ضخیم از اکسید آهن مگنتایت بر روی سطح داخلی تیوب که منجر به بروز خوردگی زیر رسوبی شده است، می‌تواند یکی از عوامل زیر باشد:

۱- وجود اکسیژن بیش از حد مجاز درون تیوب‌ها؛ با توجه به اینکه تیوب‌ها در دمای بالا کار می‌کنند، وجود مقادیر کمی از اکسیژن در سیال عبوری از آن‌ها منجر به افزایش نرخ اکسیداسیون در آن‌ها می‌گردد. با توجه به شرایط فرایندی موجود در واحد، آب تزریقی در بالاسری تیوب بانددل می‌تواند از منابع ورود اکسیژن به تجهیز باشد.

۲- وجود یون آهن به همراه اکسیژن در آب کندانس ورودی به تجهیز؛ معمولاً افزایش دما منجر به تشدید واکنش اکسیژن و یون آهن شده که محصول آن اکسید آهن مگنتایت می‌باشد.

۳- وجود ذرات اکسید آهن مگنتایت درون آب کندانس ورودی به تجهیز. برای مشخص شدن منبع اصلی ایجاد اکسید آهن لازم است تا به صورت منظم میزان یون آهن موجود در آب کندانس ورودی به کولرهای هوایی اندازه‌گیری و ثبت شده و بر اساس تغییرات آن در مورد وضعیت رسوب اکسید آهن درون تیوب‌ها اظهار نظر نمود.

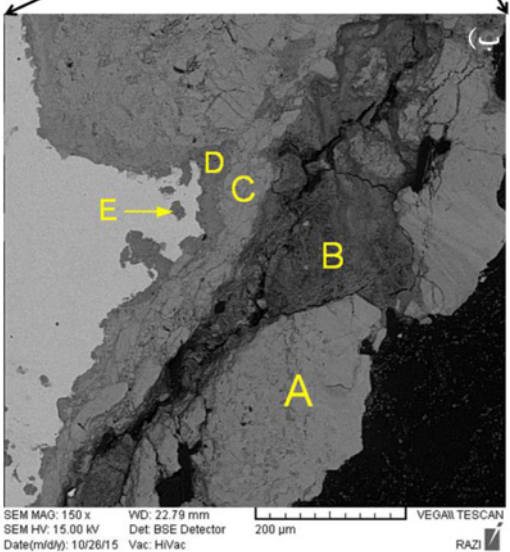


شکل ۴ - تصویر سطح مقطع تیوب A (الف) در محل یکی از حفره‌های ایجاد از سطح داخلی آن، (ب) آنالیز نقطه‌ای انجام شده بر روی بالک رسوب‌های موجود در آن (منطقه نشان داده شده با علامت A در شکل ۴-الف) نشان دهنده وجود اکسیدهای آهن می‌باشد.

نقشه توزیع عنصر گوگرد نیز تهیه شد که در شکل ۵ نشان داده شده است.

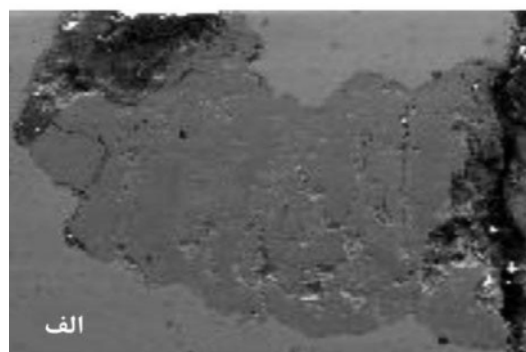
همانطور که در شکل ۵-الف و ۵-ب دیده می‌شود مقدار عنصر گوگرد در محل حفره کمتر از مقدار آن بر روی سطح آلیاژ ثبت شده است. با علم به اینکه مقدار گوگرد در آلیاژ ناچیز است، می‌توان بیان نمود که در بخش‌های مختلف رسوب گوگرد وجود ندارد و یا مقدار آن بسیار کم است.

تصویر مقطع دیگری از تیوب نیز در شکل ۸ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که حفره خوردگی نشان داده شده در این شکل از نظر مورفولوژی و شرایط پیشروی متفاوت از حفره خوردگی نشان داده شده در شکل ۴-الف است. حفره خوردگی نشان داده شده در شکل ۴-الف دارای دهانه‌ی کوچک و عمق زیاد و حفره خوردگی نشان داده در شکل ۶-الف به شکل گوجینگ می‌باشد.

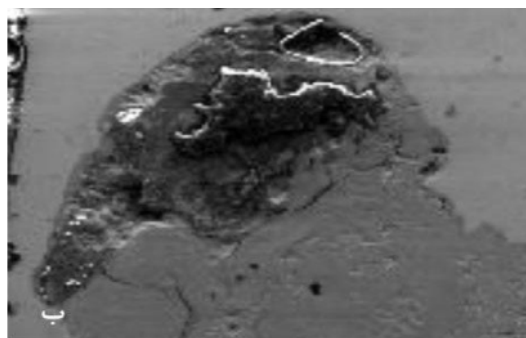
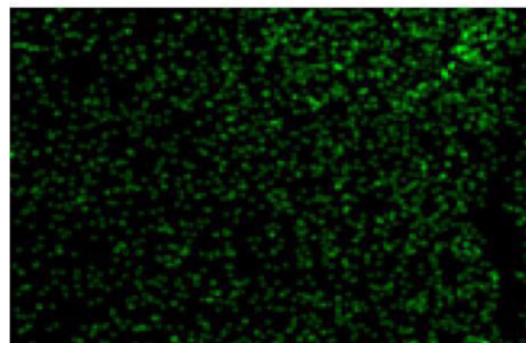


شکل ۶- تصاویر سطح مقطع تیوب A که دچار خوردگی از سطح داخلی شده است. مشاهده می‌گردد که خوردگی به سطح خارجی تیوب نفوذ کرده است.

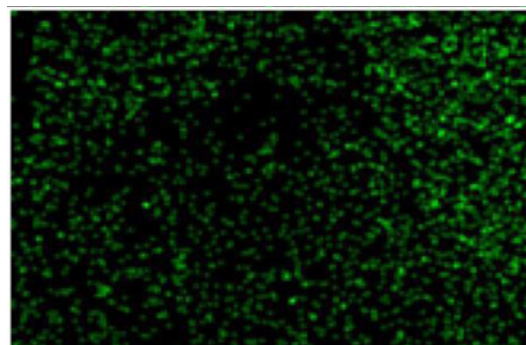
با توجه به اینکه وجود رسوب‌های از جنس سولفید آهن در نتایج آزمون XRD و XRF (نتایج جداول ۲ و ۳) تایید شد، به منظور بررسی نقش ترکیبات گوگرددار بر پیشروی خوردگی، بر روی سطح حفره خوردگی نشان داده شده در شکل ۴-الف،



(الف)



(ب)



شکل ۵- تصاویر حفره خوردگی ایجاد بر روی سطح داخلی تیوب A در اثر خوردگی که نقشه‌ی نحوه توزیع گوگرد در بخش‌های مختلف حفره، مشاهده می‌گردد.

از تشکیل سل غلظتی اکسیژن و یا تغلیط عوامل خوردنده مانند آمونیوم بی‌سولفاید موجود در سیال بوده است. یکی از شناخته شده‌ترین سل‌های غلظتی، سل غلظتی اکسیژن است. در این حالت غلظت اکسیژن در زیر رسوب‌ها و در نزدیکی سطح فلز که در حال خورده شدن است کم می‌شود. در واقع خوردگی در زیر رسوب منجر به مصرف اکسیژن در آن منطقه می‌گردد. از طرفی دیگر این رسوب مانع از نفوذ اکسیژن به نواحی در حال خورده شدن می‌شود و به این ترتیب سل غلظتی اکسیژن پایدار می‌گردد [۳]. از طرف دیگر، آب موجود در بالک سیال به دلیل حل کردن نمک‌های آمونیوم بی‌سولفاید و آمونیوم کلراید دارای عوامل خوردنده می‌باشد که تغلیط این عوامل خوردنده در زیر رسوب نیز می‌تواند منجر به خوردگی شده باشد.

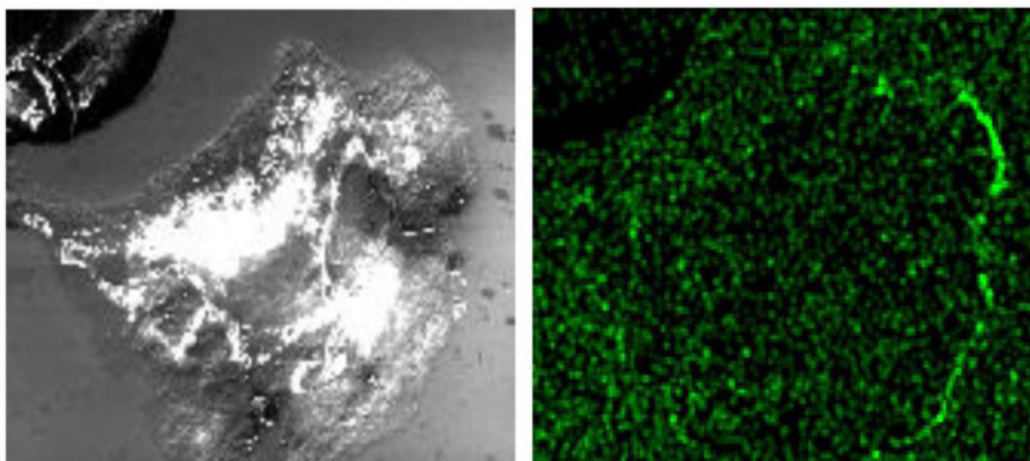
با توجه به بررسی‌های انجام شده و اینکه عامل اصلی بروز مشکلات خوردگی در تیوب A وجود رسوب اکسید آهن مگنتایت است، به نظر می‌رسد اولین اقدام موثر جهت کنترل مکانیزم خوردگی در تیوب‌های مشابه تیوب A، می‌تواند جلوگیری از تشکیل این رسوب با ضخامت زیاد باشد.

جهت تعیین ماهیت رسوب‌های موجود در منطقه خوردگی در سطح داخلی تیوب A که در شکل ۶-ب نشان داده شده است، به کمک پروب EDS آنالیز نقطه‌ای انجام شد که نتایج آن در جدول ۴ آورده شده است. همانطور که در جدول ۴ دیده می‌شود بیشتر محصولات خوردگی در این حفره نیز مانند حفره نشان داده شده در شکل ۴-الف، اکسید آهن است. بنابراین، به نظر می‌رسد که اکسیژن نقش فعالی در بروز این حفره خوردگی داشته باشد. بر روی حفره‌ی نشان داده در شکل ۸ نیز همانند حفره‌ی قبل نقشه‌ی توزیع گوگرد تهیه شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. مشاهده می‌گردد که بر خلاف حفره‌ی نشان داده شده در شکل ۶-الف، تجمع عنصر گوگرد در منطقه‌ی پیشروی خوردگی نسبت به سایر قسمت‌های رسوب وجود دارد. وجود گوگرد در منطقه‌ی پیشروی حفره‌ی خوردگی می‌تواند ناشی از نفوذ آب حاوی آمونیوم بی‌سولفاید و آمونیوم کلراید حل شده درون سیال باشد [۱].

به طور کلی، به نظر می‌رسد خوردگی اتفاق افتاده بر روی سطح داخلی تیوب در زیر لایه‌ی اکسید آهن مگنتایت ایجاد شده، ناشی

جدول ۴ - نتایج آنالیز EDS بر روی رسوب نشان داده شده در شکل ۸-ب

عنصر (wt%)	S	O	Fe	محل آنالیز
-	۰/۸۴	۲۴/۵۷	۷۵/۴۳	A
۰/۳۲	۰/۵۹	۳۶/۱۱	۵۵/۵۴	B
۰/۷۶	۰/۳۲	۲۶/۳۴	۷۶/۶۰	C
۰/۵۹	۰/۷۶	۳۲/۷۴	۶۲/۴۷	D
۰/۷۶	۰/۷۶	۳۱/۷۸	۶۱/۲۹	E



شکل ۷ - تصاویر یکی از حفره‌های خوردگی ایجاد بر روی سطح داخلی تیوب A و نقشه‌ی نحوه توزیع گوگرد در بخش‌های مختلف حفره، وجود مقدار قابل ملاحظه‌ای از گوگرد در منطقه‌ی پیشروی حفره ثبت شده است.

مکانیزم خوردگی و تخریب اتفاق افتاده درون تیوب‌های B و C متفاوت از تیوب A است. نتایج آنالیزهای XRD و XRF انجام شده بر روی رسوب‌های نمونه برداری شده از هر دو تیوب در جدول‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود همانند تیوب A یکی از محصولات خوردگی اصلی موجود در رسوب‌ها اکسید آهن مگنتایت می‌باشد.

نتایج آنالیزهای انجام شده بر روی رسوب تیوب C (جدول ۵) نشان می‌دهد که بخشی از رسوب‌ها از جنس اکسید آهن هماتیت بوده و مقداری رسوب کلسیمی نیز در آن مشاهده می‌شود که می‌تواند ناشی از فرایند شستشوی انجام شده بر روی تیوب به منظور رسوب‌زدایی باشد.

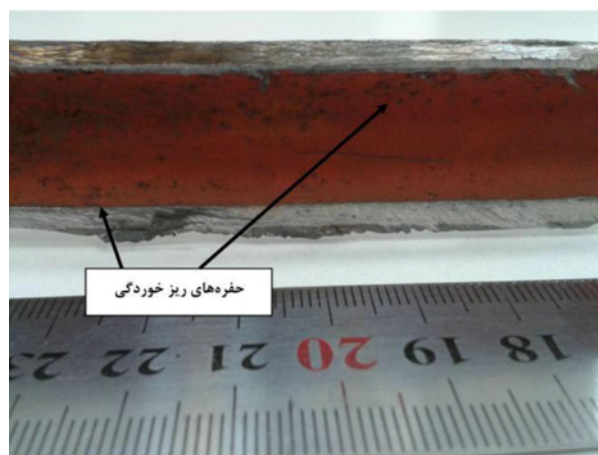
بنابراین، با بررسی ظاهری این دو قسمت موجود از تیوب‌ها و عدم

تیوب‌های B و C

تصاویر سطوح داخلی تیوب‌های B و C به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ مشاهده می‌گردد. در بررسی‌های چشمی انجام شده بر روی سطح داخلی تیوب‌های B و C مشخص شد که از نظر مورفولوژی خوردگی عمومی، هر دو تیوب شرایط مشابهی دارند. به طوریکه یک لایه نازک از محصولات خوردگی بر روی سطح آن‌ها تشکیل شده و حفره‌های خوردگی کم عمق به صورت پراکنده در بخش‌های مختلف سطح داخلی تیوب‌ها به چشم می‌خورد. با توجه به شرایط ظاهری سطح داخلی تیوب C در منطقه‌ی سوراخ شده که آثار ناشی از فرسایش در آن نمایان است، به نظر می‌رسد که کاهش ضخامت در اثر خوردگی سایشی می‌باشد. بر اساس مشاهدات ظاهری صورت گرفته، به نظر می‌رسد



شکل ۹ - تصویر سطح داخلی تیوب C که در اثر کاهش ضخامت ناشی از خوردگی موضعی سوراخ شده است.



شکل ۸ - تصویر سطح داخلی تیوب B. لایه‌ی محصولات خوردگی قرمز رنگ بر روی سطح مشاهده می‌گردد که در زیر آن رسوب سیاه‌رنگ وجود دارد.

جدول ۵ - نتایج آنالیز XRD بر روی نمونه‌ای از رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب‌های B و C

سایر فازها با مقدار کمتر		فازهای اصلی شناسایی شده		نمونه
پیریت (FeS_2)		گوتیت ($\text{FeO}(\text{OH})$)	مگنتایت (Fe_3O_4)	رسوب تیوب B
گیسوم ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	پیریت (FeS_2)	هماتیت (Fe_2O_3)	مگنتایت (Fe_3O_4)	رسوب تیوب C

جدول ۶ - نتایج آنالیز XRF بر روی نمونه‌ای از رسوب تشکیل شده بر روی سطح داخلی تیوب‌های B و C

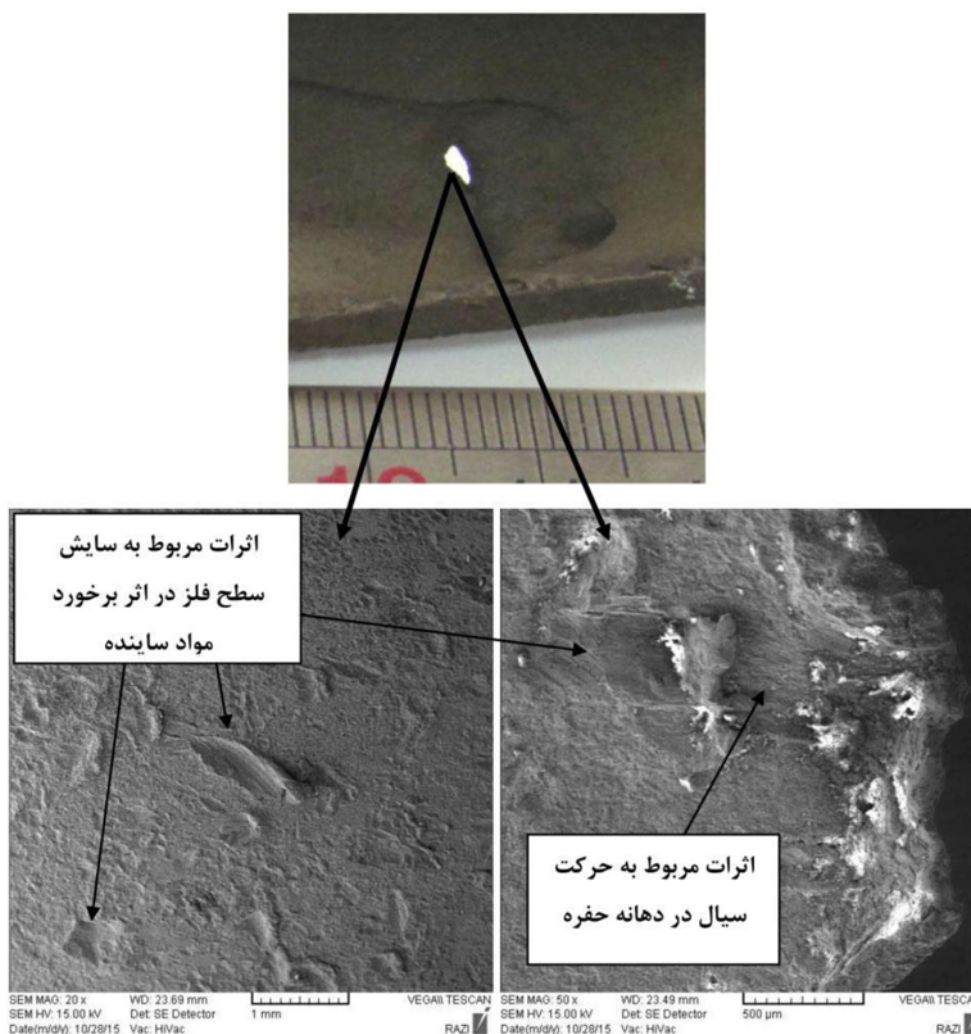
L.O.I	S	P ₂ O ₅	MnO	TiO ₂	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	SiO ₂	نمونه
۵/۱۱	۲/۹۹	۰/۰۰۹	۰/۲۶۹	۰/۰۹۶	۰/۰۳	۰/۱۴	۰/۰۱	۰/۸۵	۸۹/۷۴	۲/۱۵	۱/۶۹	رسوب تیوب B
۰/۰۲	۲/۳۱	۰/۱۲۴	۰/۴۲۲	۰/۰۱۸	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۲	۰/۰۴	۹۵/۹۶	۰/۲۶	۰/۵۱	رسوب تیوب C

پدیده‌ی خوردگی نیز بر روی سطح داخلی تیوب مذکور فعال بوده است، می‌توان بیان کرد که علت سوراخ شدگی تیوب C خوردگی فرسایشی^۱ بوده است [۸].

نتایج بررسی‌های انجام شده بر روی تیوب‌های B و C نشان داد که دو مکانیزم فعال خوردگی زیر رسوبی (تیوب A) و خوردگی فرسایشی (تیوب C) در تیوب باندل مورد بررسی منجر به سوراخ شدن تیوب‌ها شده است. از آنجا که سرعت سیال یکی از عوامل تاثیر گذار بر خوردگی فولاد کربنی در محیط آمونیوم بی سولفاید است [۲] و با توجه به اینکه معمولاً خوردگی زیر رسوبی در سرعت‌های پایین سیال و خوردگی فرسایشی در سرعت‌های بالای سیال اتفاق می‌افتد [۸]، می‌توان نتیجه گرفت که سرعت سیال درون تیوب‌های تیوب‌باندل مورد مطالعه متفاوت بوده است. اختلاف سرعت می‌تواند ناشی از سه احتمال باشد. ۱- به دلیل مسافت کم

وجود حفره بر روی آن‌ها می‌توان نتیجه‌گیری نمود که بر خلاف تیوب A مشکل خوردگی درون تیوب‌های B و C از نوع خوردگی حفره‌ای نبوده است. با توجه به اینکه خوردگی قابل توجهی بر روی تیوب B مشاهده نشد، تمرکز بررسی‌ها بر روی تیوب C که بر اثر کاهش ضخامت موضعی شدید سوراخ شده بود، قرار گرفت. به منظور بررسی پدیده خوردگی فرسایشی در تیوب C ابتدا سطح تیوب توسط محلول اسیدشویی رسوب‌زدایی شد و سپس از محل سوراخ به وجود آمده بر روی تیوب، قطعه‌ای برش داده شده و تحت بررسی توسط SEM قرار گرفت. تصویر تهیه شده توسط SEM از نمونه در شکل ۱۰ نشان داده شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی‌های SEM که در شکل ۱۰ نشان داده شد، می‌توان پدیده‌ی فرسایش را به عنوان یکی از عوامل موثر در سوراخ شدن تیوب C عنوان کرد. با توجه به اینکه



شکل ۱۰- تصاویر سطح داخلی تیوب C در محل سوراخ شده. اثرات مربوط به حرکت سیال و فرسایش ناشی از برخورد ذرات ساینده به سطح آلیاژ مشاهده می‌گردد.

زیر رسوبی اتفاق افتاده تاثیرگذار بوده است. لازم به ذکر است در مدارک طراحی واحد اشاره شده است که آب تزریقی به سیستم باید عاری از اکسیژن باشد و حتی تجهیزات مورد نیاز جهت تزریق مواد شیمیایی حذف کننده اکسیژن نیز به تانک ذخیره سازی آب قبل از ورود به تجهیز، در نظر گرفته شده است. همچنین حجم بالای رسوب‌های اکسید آهن مگنتایت در تیوب A نشان می‌دهد که احتمالاً علاوه بر اکسیداسیون سطح داخلی تیوب‌ها، منبع دیگر تامین کننده یون آهن نیز وجود دارد که این منبع می‌تواند آب تزریقی به تجهیز باشد.

تزریق آب در بالاسری تیوب‌باندل تا مسیر تقسیم سیال جهت ورود به هدرباکس، اختلاط کافی بین آب و فاز هیدروکربن ایجاد نشده باشد و بنابراین توزیع این دو فاز در تیوب‌ها به صورت نامناسب انجام گردد؛ ۲- به دلیل گرفتگی برخی از تیوب‌ها، سرعت سیال در سایر تیوب‌ها افزایش یافته و منجر به تخریب آن‌ها شده است؛ ۳- به دلیل عدم تقارن در خروجی کولرهای هوایی سرعت سیال درون آن‌ها متفاوت باشد. از طرفی دیگر، بررسی‌ها نشان داد که وجود اکسیژن در خوردگی

۴- نتیجه گیری

نتایج بررسی‌های انجام شده در رابطه با دلایل تخریب تیوب‌های یک کولر هوایی واحد آیزوماکس به صورت خلاصه در ادامه آورده شده است:

- دو مکانیزم فعال تخریب، منجر به سوراخ شدن تیوب‌ها شده است. در یکی از تیوب‌ها تجمع رسوب بر روی سطح داخلی و بروز خوردگی زیر رسوبی منجر به وقوع خوردگی موضعی شدید بر روی سطح داخلی آلیاژ و در نهایت سوراخ شدن آن شده است. در تیوب دیگر، بروز پدیده‌ی خوردگی فرسایشی منجر به تخریب تیوب گردیده است.
- وجود دو مکانیزم تخریب نشان می‌دهد که سرعت حرکت سیال درون تیوب‌ها یکسان نبوده است.
- رسوب موجود بر روی سطح داخلی تیوب عمدتاً از جنس اکسید آهن مگنتایت می‌باشد که یکی از عوامل اصلی وجود آن می‌تواند ورود اکسیژن بیش از حد مجاز و همچنین یون آهن به درون تجهیز باشد.
- آنالیز رسوب‌ها در محل پیشروی خوردگی نشان داد که اکسیژن و ترکیبات گوگردار (مانند آمونیوم بی‌سولفاید) نقش فعالی در بروز خوردگی داشته است.

مراجع

- [1] سعید میرفندرسکی، پروژه‌ی پژوهشی بررسی رفتار گازهای خورنده همراه با هیدروژن و آنالیز شکست تیوب‌ها در کولرهای هوایی واحد آیزوماکس پالایشگاه بندرعباس، پژوهشگاه صنعت نفت، ۱۳۸۸.
- [2] R. J. Horvath, M. S. Cayrad, Russel. D. Kane, Prediction and assessment of ammonium bisulfide corrosion under refinery sour water service conditions, NACE international conference division, 2006.
- [3] H. M. Herro and R. D. port, The nalco guide to cooling water system failure analysis, 1993.
- [4] "Crude distillation unit—distillation tower overhead system corrosion", Technical committee report, NACE international publication, Item No. 24240.
- [5] H. M. Herro and R. D. port, The nalco guide to boiler failure analysis, 1991.
- [6] J. Huang, Mechanistic study of under deposit corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solution, Russ college of engineering and technology, Ohio university, 2013.
- [7] ASTM G1-03, "Standard practice for preparing, Cleaning, and evaluating corrosion test specimens", ASTM international, 2009.
- [8] M. G. Fontana, Corrosion engineering, Third edition, 1910.
- [9] Corrosion prevention manual, Chevron research and technology company richmond, CA, December 1997.