Archive of SID

چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی
تهران، ۲۹ خرداد ۱۳۹۳ مجری: هم اندیشان انرژی کیمیا
www.Koureh.ir تلفن تهران: ۸۸۶۷۱۶۷۶

بررسی منشا خوردگی تیوب‌های Water Wall بویلر در صنایع پتروشیمی

محسن روحی سعدآباد[۱]
۱- گروه خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت
rouhim@ripi.ir

چکیده

بویلرها و سایر انواع تجهیزات بخار در معرض محدوده وسیعی از انواع تخریب با مکانیزم‌های مختلف قرار دارند. مهمترین عامل بروز تخریب در این سیستم‌ها عمدتاً پدیده خوردگی بوده که شامل خوردگی قلیایی، خوردگی اکسیژنی، خوردگی حفره‌ای، خوردگی سایشی، خوردگی تنشیSCC و تخریب هیدروژنی است. چنین تخریب‌هایی در بویلرها معمولاً به دلیل طراحی اولیه، عیوب ساخت، انتخاب نادرست مواد، بهره‌برداری نادرست، عدم انجام عملیات صحیح شرایط‌سازی و کنترل آب و غیره است. حال آنکه بهره‌برداری نادرست از بویلرها در هنگام سرویس، سهم عمده‌ای در ایجاد تخریب در چنین تجهیزاتی داشته و معمولاً در اثر پدیده فراگرمادهی(Over Heating)، اکسیژن زدایی ناقص، تصفیه آب (Water Treatment) به‌صورت نامطلوب و عیوب ساخت ایجاد می‌شود. در این میان، تصفیه نامطلوب آب به‌شدت بر روی عملکرد بویلر تاثیر دارد. در تحقیق پیش‌رو علل تخریب خوردگی تیوب‌های Water Wall در صنایع پتروشیمی بررسی شده است. این تحقیق شامل مشاهدات ظاهری، تصاویر میکروسکوپ نوری، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، بررسی ترکیب شیمیایی رسوب‌های سیستم بویلر توسط آنالیز XRD، اندازه‌گیری دانسیته سطحی رسوب‌ها (وزن رسوب موجود بر واحد سطح) و آنالیز عناصر موجود در آب بویلر است. سپس با توجه به بررسی‌های انجام شده، به عوامل موثر در پیدایش تخریب بویلر پرداخته شده است. جهت پیشگیری از ایجاد تخریب و خوردگی در بویلر راهکارهایی عنوان شده که از آن جمله این است که کیفیت آب DM تحویلی بایستی بهبود یافته، به نحوی که تغییرات زیاد pH آب ورودی به بویلرها و حضور یون کلر در آن رفع شود. همچنین عملیات شرایط‌سازی آب مصرفی در بویلرها که با افزودن مخلوطی از مواد معدنی (عمدتاً ترکیبات فسفات دار) و مواد آلی است بایستی تغییر یافته و رژیم مواد شیمیایی مصرفی کاملاً به مواد آلی پیشنهادی تغییر یابد. در انتها لازم به ذکر است که جهت جلوگیری از تخریب‌های ایجاد شده در بویلر بایستی برنامه‌ای مدون جهت بازرسی به موقع سیستم(داخلی و خارجی) بر اساس استاندارد، طرح ریزی شده که در این راستا عملیات شستشوی شیمیایی دوره‌ای یکی از مهمترین راهکارهای پیشنهادی جهت جلوگیری از تخریب‌های آتی است.

کلمات کلیدی: بویلر، خوردگی، رسوب، یون کلر، شستشوی شیمیایی.

---

[۱] پژوهنده ارشد.گروه خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

www.SID.ir

Archive of SID

مقدمه

خوردگی یکی از عمده ترین دلایل کاهش کارایی سیستم‌های تولید بخار می‌باشد. بنابر اطلاعات موجود هزینه خوردگی در صنایعی که بویلر نقش عمده‌ای در آن دارد بطور قابل توجهی نسبت به کل هزینه‌های تعمیرات سیستم بالاست. البته بیشترین موارد خوردگی در گرمترین قسمت‌های بویلر اتفاق می‌افتد که شامل تیوب‌های Water Wall، Screen و Super Heater می‌باشد. در قسمتهای اکسیژن‌زدا(Deaerator) و تیوب‌های Feed Water Heater و اکونومایزر(Economizer) پدیده خوردگی کمتر دیده می‌شود.

نحوه کنترل خوردگی بسته به نوع خوردگی ایجاد شده تفاوت دارد. بنابراین لازم است که شرایط محیطی طبق دستورالعملی مشابه موارد ذیل کنترل گردد:

الف- تثبیت pH مناسب و حد قلیائیت آب تزریقی بویلر

ب- کنترل مقدار اکسیژن و جلوگیری از ورود آلودگی به آب بویلر

ج- کاهش تنش‌های مکانیکی درساختار متالورژیکی

د- زمان کارکرد و سرویس دهی در محدوده طراحی با توجه به شرایط دما و فشار بویلر

ه- اعمال دستورالعمل‌های لازم و مناسب در هنگام راه اندازی و خاموش کردن بویلر

و- پایش(Monitoring) سیستم بطور موثر و کنترل آن

تمایل اجزای مختلف بویلر به خوردگی

بیشتر اجزای بویلر از فولاد ساده کربنی ساخته شده است و در مواردی قسمت‌هایی از آن نظیر Feed Water Heater ، Economizer و Deaerator از آلیاژهای مس و فولادهای زنگ نزن استفاده شده است[1]. نوع و مقدار آلودگی‌های موثر بر خوردگی نیز باید مورد توجه بیشتری قرار گیرد. به بیان دیگر مقادیر عوامل موثر بر خوردگی مانند اکسیژن کمتر از ppb ۷ ، آهن کمتر از ppb ۲۰ و مس کمتر از ppb ۱۵ در بویلری با فشار Psig ۹۰۰ باید برقرار باشد[2,3]. باید در نظر داشت که در این سیستم برای کنترل خوردگی بایستی pH بین مقادیر ۸/۵ تا ۹/۵ تنظیم شود[4]. از این رو حضور اکسیژن، pH نامناسب و عوامل سایش در سمت تیوب (Tube Side) و سمت شل (Shell Side) را می توان از دلایل عمده ایجاد خوردگی در قسمت‌های مختلف بویلر عنوان نمود[5]. به علت افزایش دما در اطراف گرم کن ها (Heater)، اکسیدهای فلزی موجود در آب بویلر بر روی گرم‌کن ها رسوب می‌کند و سپس در مراحل مختلف بر اثر فشار بخار و همچنین عملیات شیمیائی آب آزاد می‌شوند و موجب پدیده سایش بیشتر در قسمت‌های شل(Shell Side) می‌گردند. این تخریب به علت جریان شدید ذرات و برخورد(Impingement) بخار روی تیوب ها و بافل‌ها(Baffle) حاصل می‌گردد[6].

مشکلات خوردگی با طراحی مناسب (کاهش سایش)، شستشوی شیمیایی سیستم در زمانهای مشخص، تنظیم و کنترل میزان اکسیژن، تنظیم و کنترل مقدار pH و استفاده از آب تغذیه با کیفیت بالا (که سبب رویین شدن سطح فلز تیوب‌ها شده) بطور قابل توجهی کاهش می‌یابد [7].

www.SID.ir

Archive of SID

روش تحقیق

به منظور تجزیه و تحلیل علل وقوع تخریب، پس از نمونه‌گیری از تیوب‌های تخریب شده(Water Wall) بویلرهای واحد بخار بررسی‌های ظاهری و ریزساختار آلیاژ توسط میکروسکوپ نوری و میکروسکوپ الکترونی روبشی(SEM) انجام شد. همچنین آنالیز شناسایی عنصری به روش EDS و شناسایی ترکیب رسوب‌ها به روش پراش اشعه X(XRD) انجام شد. در ادامه آنالیز شیمیایی نمونه‌های آب ورودی به بویلرها صورت گرفت و دانسیته رسوب تیوب‌ها بر اساس استاندارد ASTM D3483-05 اندازه‌گیری شد[8]. در بازدید از بویلر A(در این تحقیق از تیوب‌های سه بویلر A, B, C استفاده شده است.) مشخص شد که یکی از تیوب‌های WaterWall در ارتفاع حدود ۳۰ سانتیمتری از کف بویلر به دلیل خوردگی سطح داخلی دچار تخریب شده است (شکل۱-الف). در شکل۱-ب نازک‌شدگی جدار تیوب Water Wall ناشی از خوردگی داخلی این تیوب نشان داده شده است.

(ب) (الف)

شکل۱- (الف) تخریب به‌وجود آمده در تیوبWater Wall بویلر A و (ب) نازک‌شدگی جدار تیوب Water Wall ناشی از خوردگی داخلی

پس از بررسی‌های ظاهری در سطح داخلی تیوب‌ها همانگونه که در شکل ۲ الف مشاهده می‌شود در نیمه‌ای از تیوب Water Wall که در ناحیه رو به شعله قرار دارد، رسوب و خوردگی به صورت ترجیحی و منطقه‌ای دیده می‌شود. این رسوب دارای رنگ قهوه‌ای سوخته بوده و بسیار سخت و چسبنده است. مقدار رسوب در ناحیه ۵۰-۳۰ cm از بالای Mud Drum که در مسیر گازهای داغ قرار داشته زیاد بوده و وقوع خوردگی در ناحیه زیر رسوب‌ها آشکار است. شکل۲ ب نیمه تخریب شده یکی از تیوب‌های water wall بویلر A را نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود در این ناحیه نیز سطح داخلی تیوب دارای رسوب سخت وچسبنده بوده و خوردگی در زیر رسوب جریان داشته و سبب نازک شدن تیوب و تخریب آن در این ناحیه گردیده است.

www.SID.ir

Archive of SID

(ب) (الف)

شکل ۲-(الف) رسوب و خوردگی به صورت ترجیحی و منطقه‌ای در ناحیه رو به شعله تیوب Water Wall و (ب) تخریب در ناحیه رو به شعله تیوب Water Wall

بر اساس استاندارد ASTM D3483 طول ۶ cm از تیوب به عنوان شاهد انتخاب شده [8] و پس از اندازه گیری وزن، مساحت جداره داخلی بدقت اندازه‌گیری شد. پس از تهیه محلول اسید شویی مطابق استاندارد، نمونه‌های مورد نظر از تیوب‌ها در داخل محلول با دمای ۷۰ درجه سانتیگراد قرار گرفته و زمان کافی به آن‌ها داده شد تا رسوب از روی تیوب‌ها جدا گردد. سپس مجددا تیوب‌ها توزین شده و اختلاف وزن اولیه و نهایی آن‌ها تعیین گردید. به این ترتیب نسبت اختلاف وزن به مساحت سطح داخلی تیوب که استانداردهای مختلف آن را معیار سنجش نیاز به بازرسی و اسیدشویی کامل تیوب‌های بویلر می‌دانند به دست آمد. نتایج اندازه گیری دانسیته رسوب مربوط به هر کدام از تیوب‌ها در جدول ۱ آمده است.

جدول۱- نتایج اندازه‌گیری دانسیته رسوب مربوط به هر کدام از تیوب‌ها

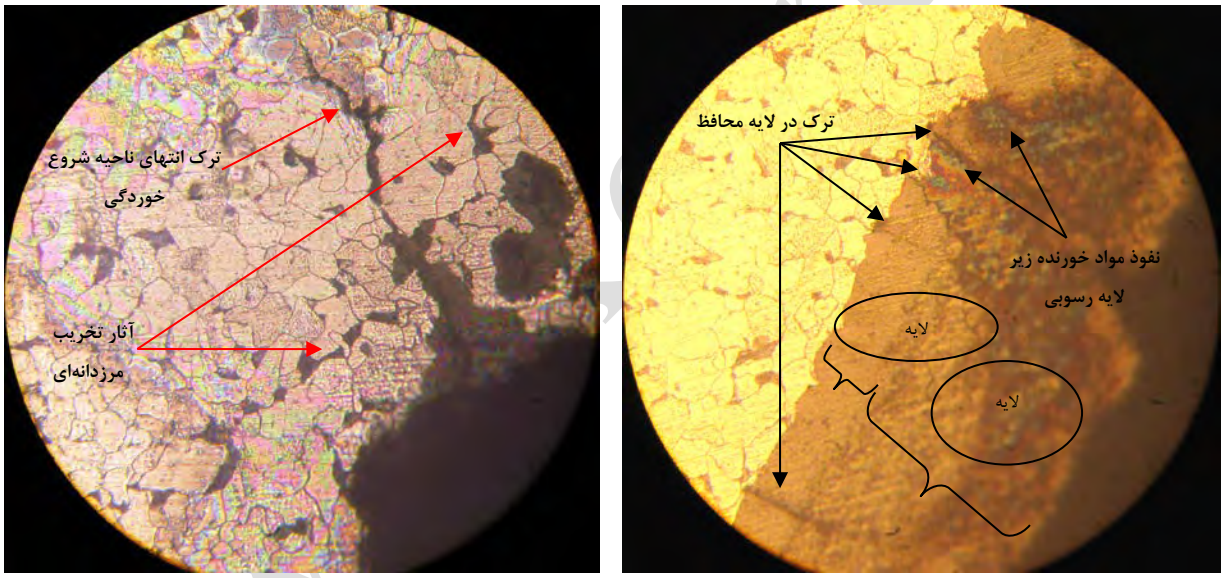
Deposit Density (mg/cm2)	Sample
114.83	Water Wall Tube Boiler A (Flame Front side)
168.82	Water Wall Tube Boiler C (Flame Front Side)

با توجه جدول ۱ و نظر به معیار استاندارد ASTM D3483 دانسیته رسوب هر دو نمونه بسیار بیشتر از معیار حداکثر دانسیته رسوب در استاندارد(<40mg/cm2) است[8]. لذا هر دو نمونه تیوب در طبقه‌بندی بسیار کثیف مطابق استاندارد قرار دارند.

www.SID.ir

Archive of SID

جهت بررسی مورفولوژی لایه رسوبی و نیز بررسی ریزساختار آلیاژ تیوب در محدوده خوردگی، نمونه‌ای که دارای خوردگی با رسوب چسبنده و سخت بوده انتخاب گردید. پس از انجام آماده سازی، پولیش و اچ، ریزساختار آن به کمک میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی روبشی(SEM) مورد بررسی قرار گرفت. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که اولا سطح خارجی فاقد لایه اکسیدی محافظ بوده ولی سطح داخلی دارای یک لایه نازک اکسیدی به همراه یک لایه رسوب متخلخل است.(شکل۳ الف) همانگونه که در شکل۳ الف نشان داده شده است ترک‌های متعددی در لایه اکسیدی وجود داشته که باعث عدم چسبندگی این لایه به سطح آلیاژ و عدم حفاظت آن از خوردگی می‌شود. به‌دلیل تخلخل لایه رسوبی و ترک‌دار بودن لایه اکسیدی مواد خورنده به داخل این لایه‌ها نفوذ کرده و باعث خوردگی سطح آلیاژ تیوب می‌شود. شکل۳ ب که از ناحیه‌ای در حدود ۱۰cm دورتر از ناحیه تخریب شده تهیه شده است وجود یک لایه رسوب محافظ در سطح داخلی تیوب را نشان می‌دهد. همانگونه که در شکل نشان داده شده است این لایه دچار ترک‌های متعددی گردیده که از مسیر همین ترک‌ها عوامل خورنده همراه با آب در زیر لایه رسوبی نفوذ نموده و باعث پیشرفت خوردگی موضعی گردیده است. ریزساختار زمینه از نوع فریت-پرلیت بوده و آثاری از لایه‌ای بودن ساختار در آن مشاهده نمی‌شود.



(الف) (ب)

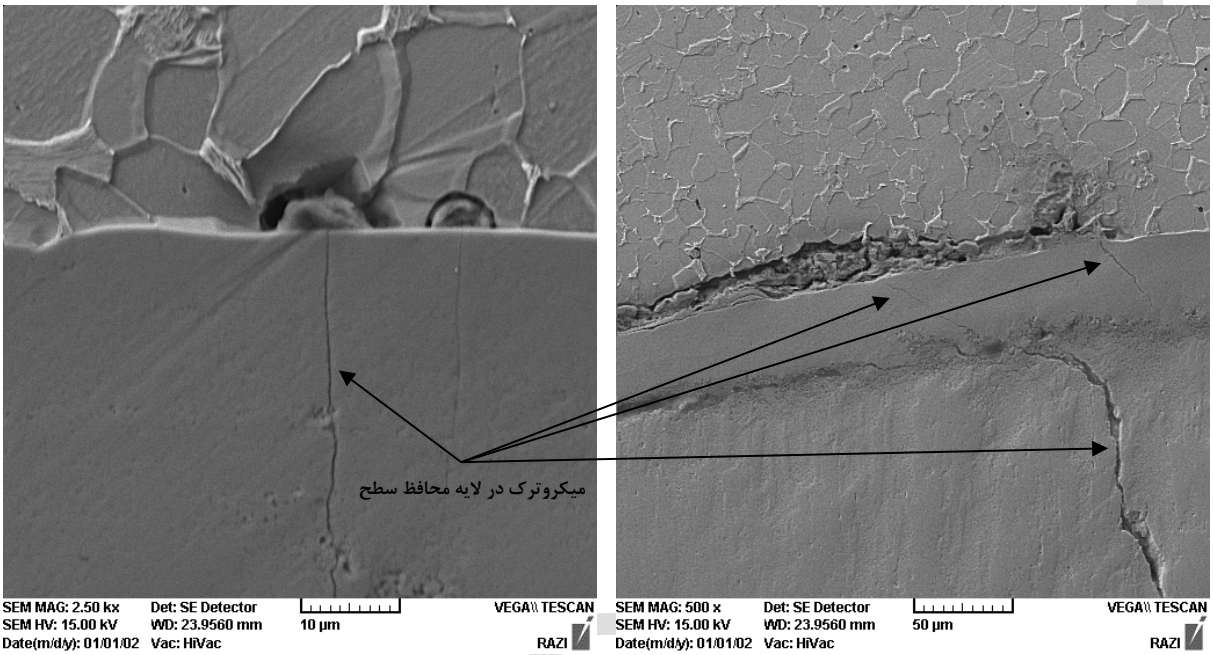
شکل-۳ (الف) لایه اکسیدی ترک‌دار و لایه رسوبی متخلخل در سطح داخلی تیوب Water Wall (ب) وجود ترک‌های متعدد و نفوذ مواد خورنده در لایه رسوبی و محافظ سطح داخلی تیوب Water Wall

شکل۴ الف مقطع تیوب Water Wall در ناحیه دچار تخریب را نشان می‌دهد. دیده می‌شود که لایه اکسیدی در مناطقی دچار شکست شده است. همانطور که قبلاً نشان داده شده است، چنین مسیرهایی جهت تسریع نفوذ عوامل خورنده به سطح آلیاژ تیوب بکار می‌رود. در شکل ۴ ب شروع خوردگی در فصل مشترک لایه محافظ و سطح آلیاژ تیوب با بزرگنمایی بالاتر نشان داده شده

www.SID.ir

Archive of SID

است. مشاهده می‌شود که شروع خوردگی در سطح منبق بر انتهای ترک در لایه محافظ است که به عنوان کانالی جهت هدایت عوامل خورنده به سطح عمل می‌کند. همانگونه که در تصاویر شکل ۴ الف و ب نشان داده شده است نفوذ عوامل خورنده از سطح داخلی به فصل مشترک لایه اکسیدی و آلیاژ تیوب از مسیر ترک‌های موجود در این لایه باعث ایجاد خوردگی در این نواحی شده است.



(ب) (الف)

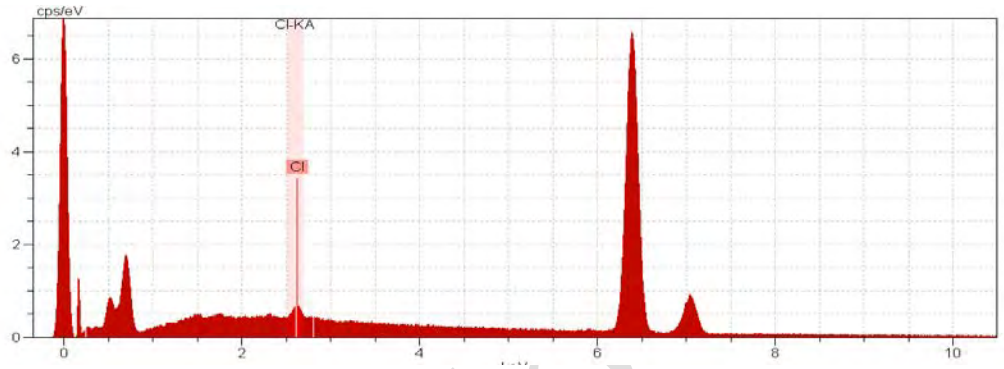
شکل۳ (الف) مقطع تیوب Water Wall در ناحیه دچار تخریب به همراه ترک‌های موجود (ب) شروع خوردگی در فصل مشترک لایه محافظ و سطح آلیاژ تیوب در انتهای ترک در لایه محافظ

شکل ۵ Map عنصری کلر و جوانه‌زنی خوردگی زیر لایه محافظ در این ناحیه را نشان می دهد. تصاویر موجود در Map کلر در این ناحیه حاکی از تجمع این یون در انتهای ترک ها و فصل مشترک بین فلز و لایه اکسیدی بوده و باعث جوانه زنی خوردگی موضعی در این ناحیه است.

www.SID.ir

Archive of SID

Cl-Kα



شکل۵- Map عنصری کلر و تجمع آن زیر لایه اکسیدی و جوانه‌زنی خوردگی در فصل مشترک لایه محافظ و سطح آلیاژ تیوب

در جدول ۲ آنالیز ۴ نمونه آب مورد استفاده در بویلرهای مورد بررسی که شامل آب DM ورودی به واحد، کندانس واحد الفین، کندانس واحدهای پلیمری و آب Mud Drum هستند آورده شده است.

www.SID.ir

Archive of SID

جدول ۲-آنالیز آب مورد استفاده بویلرها به همراه آب Mud Drum

پارامتر / نمونه آب	DM ورودی به واحد	کندانس واحد الفین	کندانس واحدهای پلیمری	Mud Drum	روش آزمایش
pH(at 25°C)	4.80	7.17	5.22	6.66	ASTM D1293
TDS(mg/lit)(at 25°C)	2.19	7.53	3.30	16.1	St.Method 2540C
Conductivity(µs/cm) (at 25°C)	4.32	14.22	6.48	30.5	St.Method 2510B
کلسیم(Ca) (mg/lit)	0.1	1.1	0.3	<0.1	St.Method 2340C
منیزیم(Mg)(mg/lit)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	St.Method 2340C
قلیاییت (mg/lit as $CaCO_3$)	2	1.5	3	5	St.Method 2320B
کلراید (mg/lit as Cl^-)	2	2	2	4	St.Method 4500Cl-E
فسفات (mg/lit as PO_4^{3-})	----	----	----	5.3	ASTM D515
سیلیکات (mg/lit)	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	ASTM D859
سدیم(Na) (mg/lit)	<0.05	<0.05	<0.05	3.2	St.Method 3111 B
روی(Zn) (mg/lit)	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	St.Method 3111 B

مطابق جدول۲، اطلاعات به دست آمده از قبیل pH و غلظت یون کلر در نواحی مختلف در مقایسه با مقادیر پیشنهادی سازنده(Manual) تفاوت‌های زیادی دارد[9]. که این مساله می‌تواند مهمترین دلیل ایجاد خوردگی زیررسوبی در آلیاژ این تیوب‌ها باشد.

علاوه بر رسوب‌های موجود در داخل تیوب‌های Water Wall در داخل درام‌های بویلرهای مورد بررسی نیز مقادیر زیادی رسوب وجود دارد که مقداری از این رسوب‌ها جمع‌آوری شده و مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز کیفی ترکیب‌های موجود در رسوب جمع آوری شده از Steam Drum بویلر C در جدول ۳ نشان داده شده است.

جدول۳- آنالیز کیفی ترکیب‌های موجود در رسوب جمع آوری شده از Steam Drum بویلر C

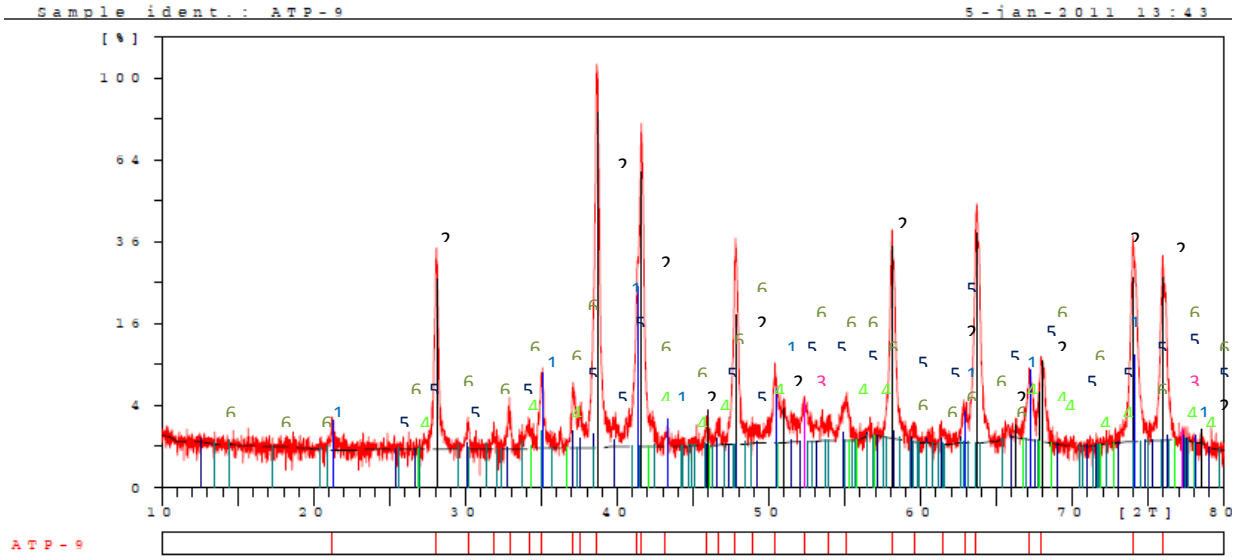
Number	Name	Chemical Composition

www.SID.ir

Archive of SID

1	Magnetite	Fe_3O_4
2	Hematite	Fe_2O_3
3	Iron	Fe
4	Calcite	$CaCO_3$
5	Hydroxylfluoroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3(OH)$
6	Wollastonite	$CaSiO_3$

همچنین در شکل ۶ گراف XRD مربوط به رسوب جمع آوری شده از Steam Drum بویلرC که تا حدودی نشان دهنده مقدار ترکیب‌های موجود در این رسوب است نشان داده شده است.



شکل ۶- گراف XRD مربوط به رسوب جمع آوری شده از Steam Drum بویلرC

نتیجه گیری و پیشنهاد

بررسی‌های ظاهری سطوح داخلی و خارجی تیوب‌های Water wall نشان می دهد که به دلیل وجود رسوبات در سطح داخلی، خوردگی در نواحی زیر رسوبات ایجاد شده و باعث کاهش ضخامت و تخریب تیوب‌های مذکور در این نواحی گردیده است. با اندازه گیری دانسیته رسوب از سطح داخلی مطابق استاندارد ASTM D3483 مقدار رسوبات در واحد سطح تیوب‌های Water Wall بالاتر از حد استاندارد تشخیص داده شده و این تیوب‌ها با توجه به استاندارد مذکور در زمره بسیار کثیف (Very Dirty) قرار دارند. بررسی‌های میکروسکوپ نوری و الکترونی از مقاطع سطوح داخل تیوب‌ها وجود ترک‌هایی در لایه محافظ را نشان می‌دهد. با وجود

www.SID.ir

Archive of SID

رسوبات و تغلیظ عوامل خورنده زیر این لایه، نفوذ این عوامل از ترک‌های لایه محافظ به سطح فلز، باعث شروع خوردگی و ادامه آن در نواحی زیر رسوبات شده است. همچنین Map عنصری کلر در تصاویر SEM تهیه شده از سطوح داخلی تیوب‌ها نشان دهنده تجمع این عنصر در فصل مشترک بین فلز و لایه محافظ سطح داخلی است. غلظت بالای کلر در این ناحیه باعث شروع و پیشروی خوردگی موضعی گردیده است. آنالیز چند نمونه آب بویلر در مقایسه با دستورالعمل پیشنهادی سازنده مغایرت‌هایی را نشان می‌دهد[9]. از جمله غلظت یون کلر که یکی از عوامل خورنده است، تا حدود ۱۰۰ برابر مقدار مجاز اندازه‌گیری شده است. همچنین مقدار pH در مقایسه با مقادیر پیشنهادی سازنده تفاوت‌های زیادی دارد. نتایج مربوط به XRD از رسوبات سطح داخلی تیوب‌های Water wall نشان دهنده وجود ترکیبات کمپلکس فسفات و کلسیم در آنهاست. که این امر ناشی از استفاده از فسفات به عنوان بازدارنده خوردگی (Corrosion Inhibitor) در بویلر می‌باشد.

جهت پیشگیری از ایجاد تخریب و خوردگی در سیستم بویلر پیشنهادهایی به قرار ذیل ارایه می گردد:

- بازرسی منظم و مستمر داخلی و خارجی بویلر، تیوب‌ها و تجهیزات جانبی
- اسیدشویی تیوب‌های بویلر(زدودن رسوب‌های داخل تیوب‌ها)
- برقراری شرایط لازم برای تشکیل و پایداری لایه محافظ Fe_3O_4 بر روی سطوح داخلی تیوب‌ها و درام‌ها
- افزایش کنترل و حساسیت بیشتر نسبت به اکسیژن موجود در آب تغذیه بویلر ویون‌های مهاجمی چون کلر
- جایگزینی ترکیبات پایه آلی به جای ترکیبات پایه معدنی جهت شرایط سازی آب ورودی به بویلر

مراجع

[1] Port R.D. and Herro H.M., The NALCO Guide to Boiler Failure Analysis, McGraw-Hill Publication, 1991.
[2] Islam M., Alkaline-Type Boiler Tube Failures Induced by Phosphate Water Treatment, Ed. Esaklul K.A., Handbook of Case Histories in Failure Analysis Volume 2, ASM International, 1993.
[3] Cotton I.J. , Refinery Boiler Feed Water Systems: Corrosion and Control, Materials Performance , 2000 , June, P. 46.
[4] Herro H.M. and Banweg A., Phosphate Corrosion in High Pressrure Boilers, Materials Performance, 1995, December, P. 49.
[5] DE Romero M.F., Perez O., and Navarro A., Phosphate Attack as Caustic Corrosion in High Pressure Boiler Tubes , Materials Performance, 1999, March, P. 72.
[6] Hargrave R.E., Boiler Tube Failures: Case Histories of Steam Blanketing and Underdeposit Corrosion, Materials Performance, 1994, August, P.51.
[7] Betz Laboratories Inc,"Betz Handbook of Industrial Water Conditioning", 9th Edition, Trevose, PA, 1991
[8] ASTM D 3483, Standard Test Methods for Accumulated Deposition in a Steam Generator Tube
[9] AzarAB Industries Co, Instruction Manual of Package Boiler.

www.SID.ir