

بررسی علت و عوامل خوردگی تیوبهای مبدل مورد استفاده در پالایشگاه نفت

محسن روحی^۱، علیرضا رحیمی زیناب^۲

۱- گروه خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- گروه الکتروشیمی و مواد بازدارنده، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

rouhim@ripi.ir

چکیده:

در این تحقیق به بررسی علت و عوامل خوردگی تیوبهای مبدل از جنس SS 316 مورد استفاده در پالایشگاه نفت پرداخته شده است. دو قطعه بعنوان نمونه از تیوبهای مبدل مربوط به یک تیوب و از قسمت‌های خورده شده (نمونه ۱) و سالم (نمونه ۲) آن تهیه شده و جهت بررسی علت خوردگی مورد استفاده قرار گرفتند. جهت انجام مطالعات، از تصاویر استریوگراف مربوط به سطح نمونه‌ها، بررسی‌های متالوگرافی، آنالیز شیمیایی، تصاویر و آنالیز SEM و EDX و همچنین آنالیز XRF استفاده شد. بررسی‌های چشمی حفره‌های متعددی را در سطح نمونه ۱ نشان دادند و در نمونه دوم خوردگی خاص یا آثار تخریب مکانیکی بر روی سطح آن به صورت چشمی مشاهده نشد. همچنین در بازرسی چشمی به عمل آمده معلوم گردید که ظاهراً هیچ‌گونه خوردگی در سطح داخلی تیوب‌ها وجود ندارد. ولی در بررسی به وسیله استریو میکروسکوپ مشاهده گردید که در این نواحی از تیوب خوردگی به صورت حفره‌ای بوده و گاهاً حفره‌های عمیق مشاهده شد. بررسی‌های متالوگرافی نشان دادند که ریز ساختار آلیاژ آستنیتی بوده و فاقد حساسیت می‌باشد. بررسی‌های SEM بر روی نمونه خورده شده خراشهایی را در سطح نمونه نشان دادند که نقاط مستعدی برای شروع خوردگی‌های موضعی در نظر گرفته شدند. آنالیز XRF انجام شده بر روی رسوبات جمع آوری شده از روی سطح نمونه‌ها وجود سولفور عنصری (S) به مقدار زیاد و یون کلر (Cl) به مقدار کم را در این رسوبات نشان داد. در نهایت پیشنهادات مناسب برای کاهش میزان خوردگی این سیستم‌ها ارائه شدند.

واژه‌های کلیدی: خوردگی، مبدل حرارتی، SEM، XRD، XRF، آنالیز شیمیایی

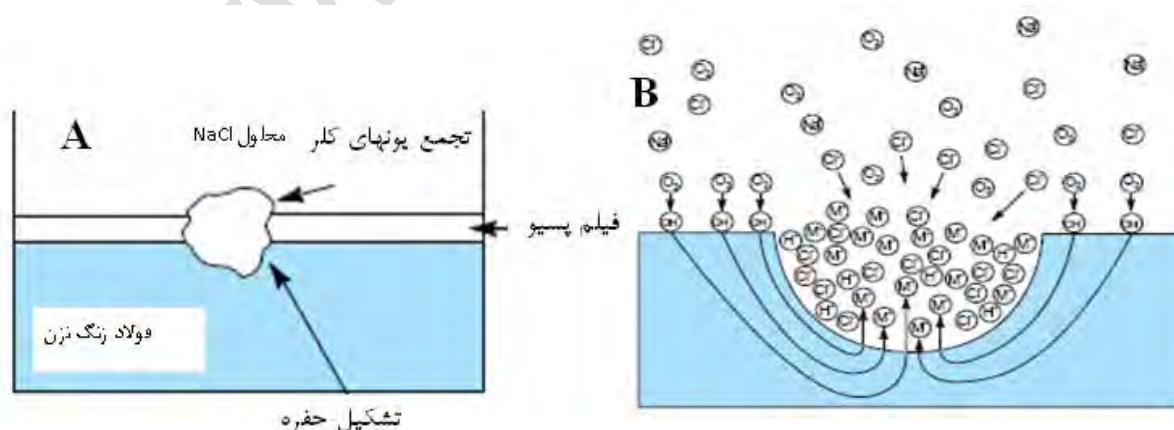
^۱ پژوهنده. خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

^۲ پژوهنده. گروه الکتروشیمی و مواد بازدارنده، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

۱. مقدمه:

انتقال انرژی حرارتی از یک سیال به سیالی دیگر در صنعت توسط دستگاهی بنام مبدل حرارتی صورت می‌گیرد. در مبدل‌های حرارتی دو سیال با دماهای متفاوت وجود دارند تا تبادل گرما میان دو سیال برقرار شود. معمولاً مبدل‌های حرارتی به منظور خنک کردن سیال گرم و یا گرم کردن سیال با دمای پایین‌تر و یا هر دو، مورد استفاده قرار می‌گیرند. مبدل‌های حرارتی در صنایع مختلف از جمله نیروگاه‌های برق، پالایشگاه‌ها، صنایع پتروشیمی، صنایع غذایی و دارویی، صنایع ذوب فلز و در دستگاه‌های مختلف نظیر دیگ بخار، مولد بخار، مبرد، تبخیر کننده‌ها، برج خنک کننده، پیش گرم کننده فن کویل، خنک کننده و گرم کننده روغن، رادیاتورها، کوره‌ها و... کاربرد فراوان دارند. متداولترین نوع مبدل‌های حرارتی مورد استفاده در صنعت مبدل‌های حرارتی لوله- پوسته می‌باشند که برای کاربردهای مختلف و در اندازه‌های گوناگون طراحی و ساخته می‌شوند. اجزای تشکیل دهنده یک مبدل حرارتی لوله- پوسته عبارتند از: لوله، صفحه لوله، پوسته، درپوش جلویی، درپوش انتهایی و صفحات نگهدارنده. از مهمترین مشکلات موجود در مبدلهای حرارتی مساله خوردگی می‌باشد. با توجه به هزینه گزافی که جهت ترمیم قسمت‌های خورده شده و تخریب شده به مصرف کنندگان تحمیل می‌شود و این نکته که خوردگی لوله‌های مبدل خنک کننده و لوله‌های آب باعث وقفه در انجام تعمیرات میگردد، کنترل خوردگی این سیستم‌ها در واحدهای صنعتی امری ضروری و لازم است.

حفره‌دار شدن نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز می‌گردد. این سوراخ‌ها ممکن است قطره‌های مختلفی داشته باشند، اما در اکثر موارد قطر آن‌ها کوچک است. معمولاً در صورتی که قطر دهانه محل خورده شده تقریباً مساوی یا کمتر از عمق آن باشد شکل حاصل را حفره (Pit) می‌نامند. اکثر حفره‌ها روی سطوح افقی به وجود آمده و به پائین رشد می‌کنند. دوره شروع حفره‌دار شدن معمولاً طولانی است و بسته به فلز و محیط خورنده، این دوره‌ها بین چندین ماه یا سال طول می‌کشد ولی پس از تشکیل به سرعت رشد می‌کنند. حفره‌ها در هنگام رشد تمایل به خالی کردن زیر سطح فلز دارند و با سرعت دائماً فزاینده‌ای به داخل نفوذ می‌کنند. در شکل ۱ شماتیکی از تشکیل حفره در فولاد زنگ نزن و واکنشهای اتوکاتالیتیک در خوردگی حفره‌ای نشان داده شده است.



شکل ۱. شماتیکی از تشکیل حفره در فولاد زنگ نزن (A) و واکنشهای اتوکاتالیتیک در خوردگی حفره‌ای (B)

مطالعات زیادی روی اثر شرایط محیطی و شرایط کاری در خوردگی و تخریب مبدلهای حرارتی انجام شده است. [1-6]

Vasauskas و همکارش نشان دادند که تخریب میکروساختار فلز همراه با تشکیل حفرات ناشی از خوردگی در سطح و داخل آلیاژ است. [7]. دین و همکارانش اثر خوردگی حفره ای بر تخریب صفحات مبدل حرارتی از جنس استیل ۳۱۶ را مورد بررسی قرار داده و در این بررسی از روشهای الکتروشیمیایی، آنالیز شیمیایی و متالورژیکی استفاده کردند. نتایج نشان دادند که محتوی کلر آب سیستم با بروز مشکلات خوردگی حفره ای جدی می شود. [8]

هدف از این مقاله مطالعه بررسی علت خوردگی تیوبهای مبدل مورد استفاده در واحدهای غلظت شکن پالایشگاه نفت می باشد.

۲. روش تحقیق

در پالایشگاه به منظور افزایش دمای هیدروکربن خارج شده از انتهای برج تقطیر در خلا به منظور استفاده های بعدی از مبدلهای حرارتی در واحد غلظت شکن استفاده می شود. هیدروکربن خارج شده از انتهای برج تقطیر در خلا پس از عبور از پوسته مبدل از دمای ۳۴۰ فارنهایت به حدود ۶۳۰ فارنهایت می رسد. هیدروکربن گرم کننده با دمای ۷۰۰ فارنهایت وارد تیوب مبدل شده و با عبور از آن با دمای ۵۲۰ فارنهایت خارج می شود.

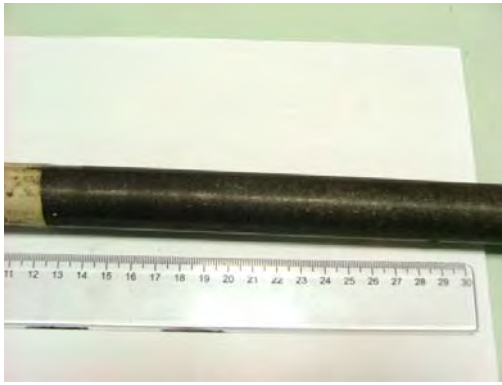
مبدلی که در این تحقیق از آن استفاده شده است دارای شرایط کارکرد عملیاتی مطابق جدول ۱ می باشد. لازم به ذکر است که تیوبهای این مبدل از جنس 316 بوده و فقط به مدت حدود چهار سال در سرویس قرار داشته اند.

جدول ۱- اطلاعات فنی مربوط به شرایط عملیاتی مبدل مورد استفاده در این تحقیق

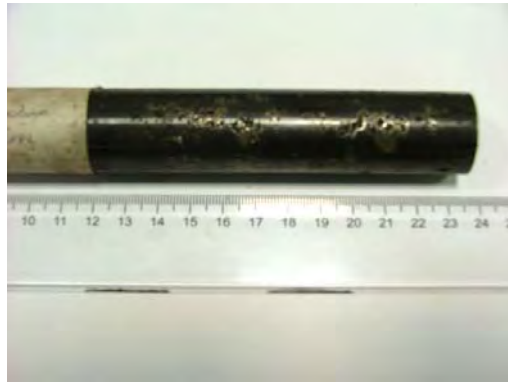
ناحیه	سیال	فشار طراحی (Psig)	دمای طراحی (°F)	دمای عملیاتی (°F)	فشار عملیاتی (Psig)	Total Sulfur(%wt)
Shell	Vacuum Bottom	۶۷۶	۷۰۰	۵۹۰	۲۶۰	۳/۵
Tube	TAR	۴۵۱	۷۷۰	۷۰۰	۳۲۵	۳/۴

۱-۲. مشاهدات ظاهری

دو قطعه نمونه از تیوبهای مبدل که هر دو مربوط به یک تیوب و از قسمت های خورده شده و سالم آن تهیه شده بودند جهت بررسی علت خوردگی انتخاب شد. پس از انجام بررسی های اولیه روی دو قطعه انتخابی مشخص گردید که بر روی یکی از نمونه ها خوردگی های موضعی، عمدتاً بصورت حفره های متعددی وجود داشته (شکل ۲-ا) و نمونه دیگر از لحاظ ظاهری سالم بوده و ظاهراً خوردگی خاص یا آثار تخریب مکانیکی بر روی سطح آن به صورت چشمی مشاهده نشد. (شکل ۲-ب)



(b)



(a)

شکل ۲- آثار خوردگی‌های موضعی در سطح خارجی تیوب (a) و سطح ظاهری سالم در ناحیه دیگری از همان تیوب

در نواحی از قطعه نسبتاً سالم آثار تخریب مکانیکی به فرم سندبلاست مشاهده شد. (شکل ۳-ا) این محدوده از تیوب تا حدودی حالت براق داشته و به نظر می‌رسد به نوعی عملیات تمیزکاری مانند سندبلاست یا جت آب روی سطح تیوب در این ناحیه انجام شده است. همچنین در بازرسی چشمی به عمل آمده معلوم گردید که ظاهراً هیچ‌گونه خوردگی در سطح داخلی تیوب وجود ندارد. (شکل ۳-ب)



(b)



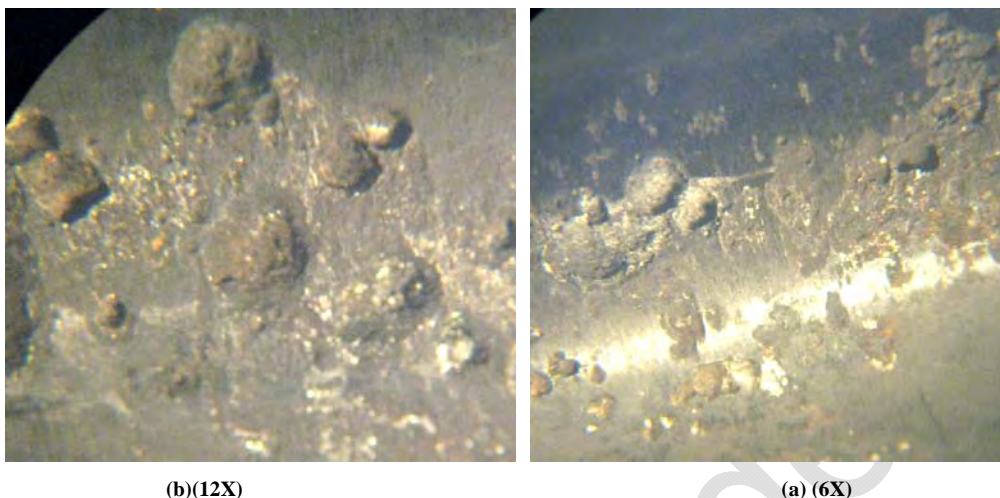
(a)

شکل ۳- نواحی از تیوب که به نظر می‌رسد نوعی عملیات تمیزکاری سطحی بر روی آن انجام شده است (a) سطح داخلی قسمتی از تیوب که ظاهراً فاقد خوردگی می‌باشد.

۲-۲. تصاویر استریوگراف مربوط به سطح نمونه‌ها

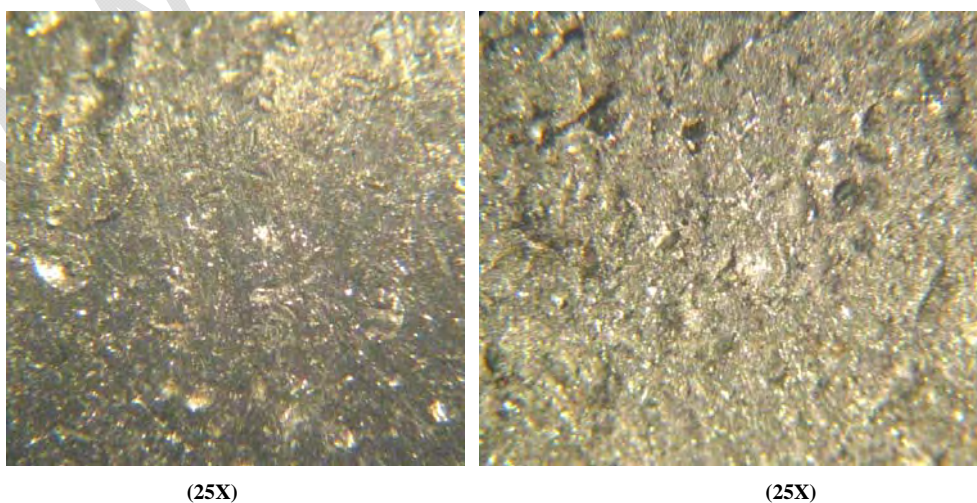
پس از انجام بررسی‌های چشمی بر روی نمونه‌ها به بررسی سطوح آن‌ها توسط میکروسکوپ استریوگراف پرداخته و سطح خارجی و داخلی آن‌ها مورد بررسی دقیق‌تر قرار گرفت. این بررسی‌ها نشان می‌دهد که بر روی سطح علاوه بر خوردگی‌های متعدد حفره‌ای و وجود سایش (شکل ۴-ا و b) گاهی کوبیدگی‌هایی نیز (شکل ۴-ا و b) مشهود می‌باشد. همچنین حفرات

متعدد با اشکال مختلفی همچون کاسه‌ای، ستاره‌ای و بشقابی در تصاویر مشهود هستند. همانگونه که در شکل ۳- a و b مشهود است تجمع حفره‌های کاسه‌ای بیشتر از سایر انواع حفره‌ها می‌باشد.



شکل ۴- تصاویر استریوگراف از سطح نمونه خورده شده با بزرگنمایی 6X (a) و بزرگنمایی 12X (b)

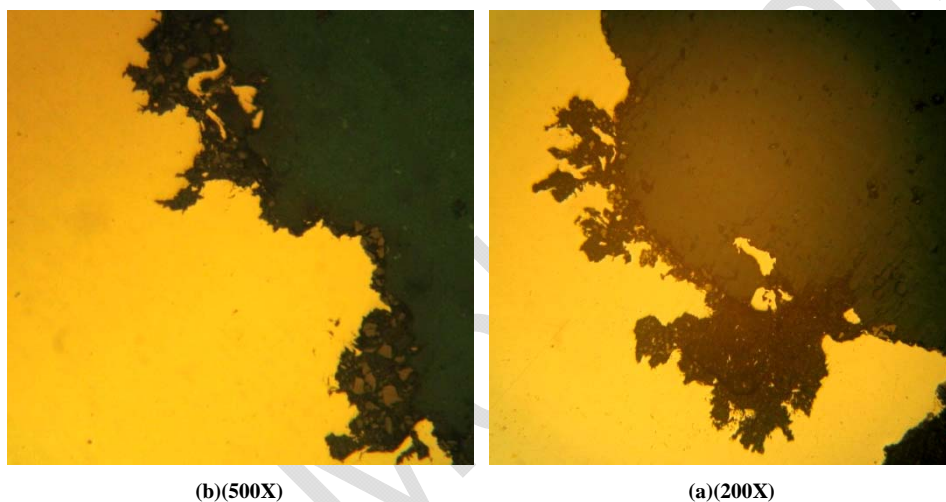
همچنین در شکل ۵ می‌توان سطح خورده نشده را مشاهده نمود. همانطوریکه پیش از این ذکر شد سطح خارجی این قطعه از تیوب در مشاهدات چشمی دارای خوردگی نبوده ولی در بررسی به وسیله استریو میکروسکوپ مشاهده گردید که در این نواحی از تیوب خوردگی به صورت حفره‌ای بوده و گاهی حفره‌های عمیق مشاهده شد. همانگونه که شکل ۵ نشان می‌دهد علی‌رغم عدم رویت خوردگی به صورت چشمی در سطح این نمونه، در تصاویر استریوگراف ناهمواریهای سطحی (آثار کوبیدگی و سایش) بر روی این نمونه و نقاط شروع احتمالی خوردگی‌های موضعی بر روی آن مشاهده می‌گردد که می‌تواند در طول زمان با رشد این ناهمواریها به نقاطی با خوردگی‌های موضعی تبدیل گردد. (همانند آنچه در نمونه دارای خوردگی حفره‌ای وجود دارد).



شکل ۵- تصاویر استریوگراف از سطح نمونه ظاهراً خورده نشده با بزرگنمایی 25X

۲-۳. بررسی‌های متالوگرافی

جهت بررسی‌های متالوگرافی تعدادی نمونه در جهات عرضی و طولی از تیوب‌ها بریده شده و سپس مانت شدند. بعد از انجام صیقل کاری، پرداخت مکانیکی و الکترواچ نمونه‌ها مطابق ASTM E-407 در محلول اسیداکزالیک (Oxalic Acid) ریز ساختار آلیاژ نمونه‌ها مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر شکل ۶ a,b که مربوط است به مقاطع خورده شده نمونه قبل از اچ، از سطح خارجی نمونه بوده و همانگونه که در تصاویر مشهود است از کف این حفره‌ها خوردگی‌های متعددی بروز نموده که عمدتاً نوک تیز بوده و در بعضی نواحی تعدادی از آن‌ها به صورت میکروتترک دیده می‌شوند. وجود این نواحی نوک تیز پیشرفت خوردگی در انتهای حفره‌ها از جهت تخریب ناگهانی قطعات می‌تواند بسیار خطرآفرین باشد.



شکل ۶- مقاطع خورده شده نمونه قبل از اچ، از سطح خارجی و وجود نواحی نوک تیز پیشرفت خوردگی در آن‌ها

همانطور که در تصاویر میکروسکوپی (شکل ۶ a,b) مشاهده می‌شود خوردگی‌های ترجیحی برخی نقاط سطح باعث انهدام سریعتر آن نقاط نسبت به نقاط اطراف خود شده و همین امر باعث تشکیل یک حفره کوچک در آن جا می‌گردد. پس از آن چون خوردگی حفره‌ای یک فرآیند اتوکاتالیتیک است حفره با سرعت زیادی رشد کرده و توسعه می‌یابد. بدین ترتیب پس از مدتی با خوردگی‌های موضعی شدید و حفرات بزرگ در سطح تیوب چنانچه مشاهده می‌گردد مواجه خواهیم بود.

آنالیز شیمیایی نمونه‌های تیوب

با توجه به خوردگی شدید در سطح یکی از نمونه‌های ارسالی شک و وجود عیب متریاال در این نمونه‌ها قوت گرفت ولی با توجه به جدول ۳ a,b و انجام آنالیز شیمیایی و مقایسه آن با استاندارد ASTM A-213 [11] معلوم گردید که جنس آلیاژ تیوب مذکور همان SS 316 است.

جدول ۳- ترکیب شیمیایی دو نمونه از تیوب ارسالی

(a) نتایج کوانتومتری نمونه خورده شده از تیوب ارسالی

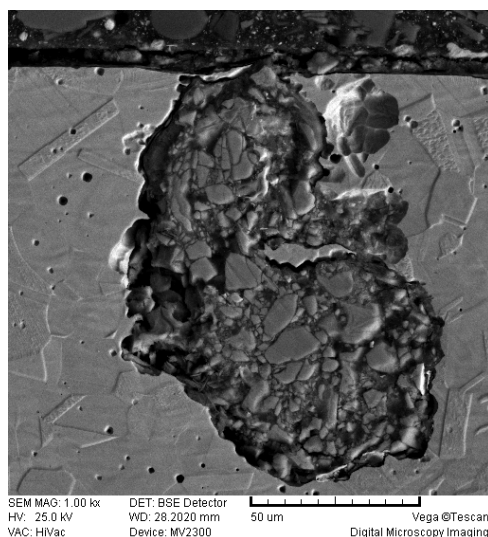
W	V	Ti	Nb	Cu	Co	Al	Ni	Mo	Cr	S	P	Mn	Si	C	Fe	Element
.۰۵	.۰۳۴۷	.۰۲۵۴	.۰۱	.۲۴۸	.۰۹۲۸	.۰۱۲۲	۱۱/۶	۱/۹۹	۱۸/۹	.۰۷	.۰۹۶۷	۱/۸۷	.۴۶	.۰۷۳۴	۶۴/۳	Average Analysis(% Wt)

(b) نتایج کوانتومتری نمونه ظاهرا خورده نشده از تیوب ارسالی

W	V	Ti	Nb	Cu	Co	Al	Ni	Mo	Cr	S	P	Mn	Si	C	Fe	Element
.۰۵	.۰۴۱۴	.۰۳۱۸	.۰۱	.۲۴۱	.۱۰۷	.۰۱۶۹	۱۱/۹	۲/۱۲	۱۸/۵	.۰۶۱۴	.۰۸۹۶	۱/۷۹	.۴۸۵	.۰۴۸۲	۶۴/۴	Average Analysis(% Wt)

۲-۴. بررسی‌های SEM بر روی نمونه خورده شده

با توجه به حساسیت کار و همچنین لزوم تعیین دقیق آنالیز محصولات خوردگی در نواحی خورده شده روی سطح تیوب و انتهای حفرات، لازم بود تا بررسی‌های دقیق با میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM انجام شود. در ادامه نتایج مربوط به عکسبرداری و آنالیز یکی از نقاط شروع خوردگی و همچنین محصولات خوردگی داخل حفره آورده شده است. همانگونه که شکل a-۷ نشان می‌دهد حفره‌ها در سطح تیوب دارای شکل منظمی نبوده و به نظر می‌رسد عوامل خورنده در جهات خاصی پیشروی نموده‌اند. در شکل b-۷ یکی از نقاط جوانه‌زنی و شروع خوردگی حفره‌ای با بزرگنمایی 500X نشان داده شده است. این تصویر و آنالیز مربوطه وجود عوامل مخربی مانند گوگرد (wt/۰.۱۳) و کلر (wt/۰.۱) در محصولات خوردگی درون حفره را نشان می‌دهد. وجود یون کلر می‌تواند به عنوان یکی از مهمترین عوامل شکست لایه پسیو و ایجاد حفره در این ناحیه از تیوب مطرح باشد.



(b)(1000X)

(a)(500X)

شکل ۷- پیشروی نامنظم عوامل خورنده در سطح تیوب (a) و یکی از نقاط جوانه زنی و شروع خوردگی حفره‌ای در سطح (b)

۲-۵. آنالیز XRF , XRD

مقدار کمی نمونه به صورت پودر از روی سطح خارجی هر دو نمونه سالم و خورده شده تهیه گردیده و برای بررسی دقیقتر ترکیبات و عناصر خورنده موجود به آزمایشگاه اشعه X ارسال شدند. پس از انجام آزمایش های XRF, XRD به دلیل اینکه هیچ گونه پیکری در آزمایش XRF گرفته نشد، بنابراین هیچ ترکیب کریستالی در نمونه موجود نبوده و بنابراین ترکیبات موجود بر روی سطح غالباً از نوع آمورف هستند. همچنین پس از انجام آزمایش XRF برای شناسایی عناصر موجود بر روی سطح تیوب، نتایجی به دست آمد که این نتایج به صورت کیفی در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴- شناسایی عناصر موجود (Elemental Analysis) بر روی سطح تیوب به روش XRF

S	K	Ca	Ti	Cu	Zn	Mo	Ni	Cr	Fe	عناصر موجود به مقدار زیاد
-	-	-	-	-	-	-	As	Cl	Si	عناصر موجود به مقدار کم

همانگونه که داده‌های جدول ۴ نشان می‌دهد و انتظار می‌رفت عنصر گوگرد به مقدار زیاد و یون کلر به مقدار کم (که جزء عوامل خورنده و ایجاد حفره‌های خوردگی در سطح تیوب هستند) در ترکیبات موجود بر روی سطوح تیوب‌ها وجود دارند. (آنالیزهای SEM نیز موید این مطلب هستند).

۳. بحث و نتیجه گیری

با توجه به آزمایشات انجام شده بر روی تیوب نمونه‌های ارسالی نتایج زیر به دست آمد:

خوردگی حفره ای حتی با چشم غیر مسلح بر روی سطح خارجی نمونه تیوب ارسالی کاملاً مشخص و نمایان است. آنالیز XRF انجام شده بر روی رسوبات جمع آوری شده از روی سطح دو نمونه تیوب ارسالی وجود سولفور عنصری (S) به مقدار زیاد و یون کلر (Cl⁻) به مقدار کم را در این رسوبات نشان می‌دهد. وجود این عناصر تاثیر بسیار زیادی در افزایش سرعت خوردگی به خصوص در دماهای بالا به دلیل حمله موضعی به لایه پسیو تشکیل شده بر روی سطح دارد. با توجه به انجام کوانتومتری بر روی دو نمونه جداگانه از تیوب ارسالی و مقایسه آنالیز به دست آمده با استاندارد ASTM A-213 مشخص گردید که جنس نمونه ارسالی از نوع Stainless Steel 316 است. بنابراین ابهام وجود عیب مترپال در تیوب‌های ارسالی منتفی است. همانگونه که در تصاویر SEM تهیه شده نشان داده شده است، محدوده‌ای وسیع از حفره‌ها بر روی سطح خارجی تیوب ایجاد شده‌اند. با توجه به آنالیزهای SEM به عمل آمده از درون حفره‌ها، درصد سولفور (S) نیز در این نواحی بالا است. همین امر نشان دهنده مقدار بالای گوگرد در ترکیب محیط خورنده است. در آنالیز محصولات خوردگی در برخی حفره‌ها (Pit) مقادیری یون کلر (Cl⁻) به دست آمده است. این امر نشان دهنده وجود و حمله یون کلر (Cl⁻) در این نواحی به لایه محافظ (Passive) سطح در این فولاد و تغلیظ آن در داخل حفرات است. در بررسی نمونه‌های میکروسکوپ نوری مشاهده شد که نقاط شروع خوردگی حفره‌ای در سطح تیوب وجود داشته و از کف این حفره‌ها خوردگی‌های متعددی بروز نموده که عمدتاً نوک‌تیز بوده و در بعضی نواحی تعدادی از آن‌ها به صورت میکروترک دیده می‌شوند. وجود این نواحی نوک‌تیز پیشرفت خوردگی در انتهای حفره‌ها از جهت تخریب ناگهانی قطعات می‌تواند بسیار خطرآفرین بوده و باعث تخریب ناگهانی قطعه شود. یون‌های هالید به خصوص یون کلر (Cl⁻)، گوگرد عنصری (S) و سولفید هیدروژن (H₂S) از جمله عوامل موثر در تخریب لایه‌های پسیو و ایجاد خوردگی حفره‌ای در فولادها و فولادهای زنگ نزن می‌باشند. لذا با توجه به دمای بالای عملیات در مبدل‌ها باید مقدار این عوامل خورنده در سیستم را به حداقل ممکن رساند.

عیوب موجود در آلیاژ از قبیل آخال‌ها، رسوب فازهای ثانوی، سطوح لغزشی سطحی حاصل از حرکت نابجایی‌ها و خراش‌های مکانیکی موجود بر روی سطح به دلیل داشتن سطح انرژی بالا می‌توانند نقاط مستعدی برای شروع حفره‌ها باشند. بنابراین باید برای کم کردن اثرات این عیوب در خوردگی حفره‌ای از آلیاژهایی با حداقل عیوب سطحی استفاده گردد.

با توجه به اینکه محیط ساکن باعث تسریع در پدیده حفره دار شدن می‌گردد، بنابراین امکان تشکیل و باقی ماندن رسوب در تیوب‌های قسمت میانی تیوب باندل و خوردگی موضعی آلیاژ در زیر این رسوبات افزایش می‌یابد. لذا توصیه می‌شود تمهیدات بیشتری نسبت به تمیزکاری و زدودن رسوبات موجود از سطح تیوب‌ها مخصوصاً آن‌هایی که خارج از محدوده دید بوده و در قسمت میانی تیوب باندل قرار دارند در دوره‌های تعمیرات اساسی لحاظ گردد.

مراجع:

- [1] C. Deuerling, J. Maguhn¹, H. Nordsieck, B. Benker, R. Zimmermann and R. Warnecke, ECI Symposium Series, Proceedings of 7th International Conference on Heat Exchanger Fouling and Cleaning - Challenges and Opportunities, Portugal, 2007
- [2] Industrial Heat Exchanger, Corrosion, Online @ <http://www.deltathx.com/uploadsDocs/Corrosion.pdf>
- [3] M. M. Awad, Fouling of Heat Transfer Surfaces, ONLINE @ www.intechopen.com

- [4] S. Y. Sawant, Mr. Sagar, E. More, IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering (IOSR-JMCE), 2011, 34, 52-57
- [5] M. Spiegel, Corrosion of Heat Exchanger Materials, GTT-Technologies, 10th Annual Workshop 2008
- [6] T. K. Ross, British Corrosion Journal, 1967, 2, 131-142
- [7] V. Vasauskas, S. Baskutis, Mechanika, 2006, 5, 24-31
- [8] K.M. Deen, M.A. Virk, C.I. Haque, R. Ahmad, I.H. Khan, Engineering Failure Analysis, 2010, 17, 886-893

www.Mobadel.ir