

## بررسی علل تخریب خوردگی تیوب بویلر از جنس فولاد کربنی A178 Gr A در یک پالایشگاه نفت

سید محمد حامد حسینی<sup>1\*</sup>، محسن روحی سعدآباد<sup>2</sup>، امیر پاشا<sup>3</sup>

<sup>1</sup> استادیار، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

<sup>2</sup> کارشناس خوردگی، سازمان منطقه ویژه اقتصادی پارس، عسلویه

<sup>3</sup> استادیار، گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران

نوع مقاله: پژوهشی

دریافت: 1398/03/04 پذیرش: 1398/09/10

### چکیده

بویلرها و سایر تجهیزات مورد استفاده برای تولید بخار، در معرض محدوده وسیعی از مکانیسم‌های تخریب خصوصاً تخریب‌های متالورژیکی مانند خزش، گرافیت‌شدن، نرم شدن (کروی شدن) و یا انواع خوردگی، قرار دارند. در این پژوهش، علل خوردگی و تخریب زود هنگام یکی از تیوب‌های فولادی بویلر از نوع بنک تیوب مربوط به یکی از پالایشگاه نفت کشور است، با روش‌های مختلف میکروسکوپی و آنالیزی مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که علت اصلی تخریب تیوب، خوردگی موضعی بوده که در اثر تشکیل رسوبات سیلیکاتی بر سطح داخلی تیوب و خوردگی قلیایی به وجود آمده است. در نهایت پیشنهادهایی جهت کاهش این احتمال این نوع تخریب در تیوب‌ها ارائه شده است.

**کلمات کلیدی:** آنالیز تخریب، خوردگی قلیایی، فولاد کربنی، تیوب بویلر

## مقدمه

بویلرها و سایر تجهیزات مورد استفاده برای تولید بخار، در معرض محدوده وسیعی از مکانیسم‌های تخریب قرار دارند [1]. این مکانیسم‌ها بیش‌تر از نوع متالورژیکی مانند خزش 1، تنش پارگی 2، گرافیت‌شدن 3، نرم شدن 4 (کروی شدن) 5 یا خوردگی، شامل خوردگی حفره‌ای، خوردگی سایشی، خوردگی تنشی 6 و تخریب هیدروژنی است [2,3]. به طور معمول پدیده‌های خوردگی مربوط به عدم انجام عملیات به‌سازی مناسب بر روی آب مورد استفاده در سیستم بویلر بوده و پدیده‌های متالورژیکی مربوط به شرایط بهره‌برداری از بویلر است.

علل مهم بروز تخریب معمولاً به عیوب طراحی، عیوب ساخت، انتخاب نادرست مواد، بهره‌برداری نادرست، عدم انجام عملیات صحیح کنترل آب و غیره تقسیم‌بندی می‌گردد. در این میان، بهره‌برداری نادرست شامل پدیده فراگرماهی 7، اکسیژن‌زدایی ناقص آب مورد استفاده، تصفیه آب به‌صورت نامطلوب و عیوب ساخت بیش‌ترین سهم از علل تخریب‌ها را شامل می‌شوند [4]. به طور کلی می‌توان بروز عیوب و تخریب‌های مربوط به سیستم بویلر را طبق جدول 1 طبقه‌بندی نمود [5].

بویلرهای با فشار کم (فشار کم‌تر از 20 بار)، عمدتاً از آب خام یا آب نرم شده به‌عنوان آب ورودی بدون هوازدايي استفاده می‌کنند. این امر باعث می‌شود این بویلرها به بروز مشکلات ناشی از سختی بالای آب و ایجاد رسوبات سیلیکاتی مستعد شوند. همچنین این بویلرها در برابر خوردگی‌های ناشی از اکسیژن حل شده<sup>8</sup> و دی‌اکسید کربن نیز مقاومت نخواهند داشت. بویلرهای با فشار متوسط (فشار کاری بین 20 تا 75 بار) به طور معمول از آب هوازدايي شده و بدون املاح به عنوان آب ورودی استفاده می‌نمایند. البته با توجه به دما و فشار کاری بالای این بویلرها، وجود ناخالصی‌های اندک نیز می‌تواند باعث بروز مشکلات ناشی از خوردگی به‌خصوص خوردگی ناشی از ایجاد اکسید فلزی در آن‌ها گردد. برای جلوگیری از بروز این موارد باید عملیات بهسازی آب به‌خوبی مدیریت و کنترل گردد. معمولاً عملیات بهسازی آب به دو بخش مکانیکی (خارجی) و شیمیایی (داخلی) تقسیم می‌شود. در بخش مکانیکی ناخالصی‌های موجود در آب با استفاده از روش‌های مختلف مانند کلوخه‌سازی<sup>9</sup>، ته‌نشینی<sup>10</sup>، فیلتر کردن، تبادل یون‌ها و هوازدايي به مقدار قابل قبول تقلیل می‌یابد. برای بهسازی شیمیایی باید سه بخش جداگانه آب ورودی، میعانات و بویلر را در نظر گرفت. بهسازی شیمیایی آب ورودی و خط لوله میعانات جهت جلوگیری از خوردگی انجام می‌شود. معمولاً در این موارد با افزودن مواد گیرانداز اکسیژن<sup>11</sup> و بازدارنده خوردگی<sup>12</sup> سعی بر آن است تا خوردگی به حداقل ممکن کاهش یابد. برای بویلر و متعلقات آن نیز استفاده از مواد جاذب اکسیژن و پخش‌کننده رسوبات و یا سایر مواد شیمیایی استفاده می‌شود. در حقیقت این مواد باعث می‌شوند تا هم خوردگی رخ ندهد و هم مواد جامد به صورت

- 
- 1- Creep
  - 2- Stress Rupture
  - 3- Graphitization
  - 4- Softening
  - 5- Spherodizing
  - 6- SCC
  - 7- Overheating
  - 8- Dissolved Oxygen Induced Corrosion
  - 9- Coagulation
  - 10- Sedimentation
  - 11- Oxygen Scavenger
  - 12- Corrosion Inhibitor

رسوب بر روی تجهیزات قرار نگیرد. البته همیشه باید توجه داشت که اکسیژن به یکی از سه روش زیر می‌تواند وارد سیستم گردد [5]:

الف- در طول عملیات، هوا می‌تواند وارد مناطقی از سیستم بسته شده که فشار داخلی آن‌ها کم‌تر از فشار اتمسفر است.

ب- معمولاً هوا در طول تعمیر یا تمیزکاری وارد سیستم می‌شود.

ج- اکسیژن آزاد به عنوان محصول تجزیه مولکول‌های آب تولید می‌شود.

برای بهبود کیفیت آب در بویلرهای با فشار متوسط، در گذشته تنها از روش بهسازی با قلیا استفاده می‌کردند. در این سیستم معمولاً pH سیستم در حدود 10/5 تا 11/0 و مقدار یون فسفات به ازای هر لیتر آب بین 10 تا 20 نگه داشته می‌شد. بررسی‌های به عمل آمده بر روی بویلرها نشان داد با افزایش فشار بویلرها، علی‌رغم بهسازی آب صورت پذیرفته، خوردگی همچنان وجود دارد. بررسی‌ها نشان داد که خوردگی به دلیل تغلیظ قلیا بر روی سطوح انتقال حرارت دلیل بروز خوردگی است و به همین دلیل از فسفات سدیم برای بهسازی آب استفاده شد. این ماده به ندرت باعث آزاد شدن هیدروکسید قلیایی آزاد در محیط بویلر می‌شود [5].

#### جدول 1. مشکلات قابل بروز در کارکرد سیستم‌های بویلر و علت بروز آن‌ها [5].

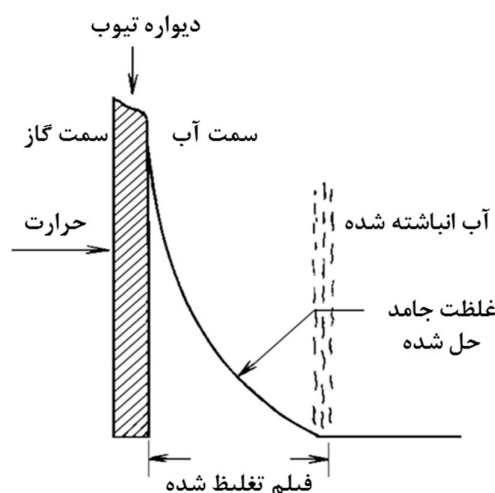
نوع مشکل	توضیح مشکل ایجادشده	دلیل بروز مشکل
رسوب‌گذاری <sup>۱۳</sup>	کاهش بازدهی بویلر به وسیله چسبندگی سختی آب یا رسوب سیلیکاتی؛ انبساط یا سوختگی تیوب‌های تبخیر به دلیل رسوبات بسیار ضخیم	نشستی سختی یا سیلیکا از مراحل نرم‌سازی <sup>۱۴</sup> یا املاح‌زدایی <sup>۱۵</sup> آب؛ عدم کنترل کیفیت مناسب بر روی بهسازی آب ورودی یا آب بویلر؛ استفاده از روش‌های نامناسب بهسازی آب
خوردگی	تخریب‌های ناشی از خوردگی در سیستم لوله‌کشی آب ورودی و میعانات، تیوب‌های تبخیر و غیره می‌تواند به دلیل وجود اکسیژن یا دی‌اکسید کربن رخ دهد؛ خوردگی در تیوب‌های تبخیر می‌تواند به دلیل رسوب اکسید فلزی نیز روی دهد	هوازدایی ناکافی آب ورودی؛ کاهش pH آب بویلر یا میعانات؛ آلودگی آب ورودی به آهن توسط خط لوله میعانات؛ ورود اکسیژن به سیستم در زمان عدم کارکرد آن

ایجاد رسوب، باعث خوردگی با مکانیسم‌های مختلفی شده و راندمان کار بویلر را کاهش می‌دهند که در نهایت باعث انهدام اجزای بویلر (بخصوص تیوب‌ها) می‌شود. بیش‌تر رسوب‌ها، بر اثر خوردگی قسمت‌های دیگر و ورود محصولات خوردگی به بویلر به وجود می‌آید. معمولاً رسوب‌ها متخلخل بوده (برعکس لایه رویین<sup>۱۶</sup> روی سطح فولاد  $Fe_3O_4$ ) و محلی برای تجمع گونه‌های خورنده مثل قلیا، کلریدها و سولفات‌ها است. خوردگی در تیوب‌های حاوی بخار نیز بر اثر ورود همین آلودگی‌ها (باز، کلریدها و سولفات‌ها) به وجود می‌آید. شکل 1 مکانیسم تشکیل رسوب در اثر تبخیر آب را نشان می‌دهد. به طور کلی منشأ رسوب در بویلرها می‌تواند ناشی از موارد زیر باشد [5]:

- املاح موجود در آب

- مواد شیمیایی که جهت تصفیه آب بکار می‌روند
- محصولات ناشی از خوردگی
- آلودگی‌ها

همان طور که ملاحظه می‌شود، مواد و املاح موجود در آب، در نزدیکی سطوح انتقال حرارت دارای غلظت بالاتری هستند که این امر، امکان رسوب‌دهی آن‌ها را افزایش می‌دهد. بنابراین می‌توان دریافت که افزایش حرارت در نقطه و مکانی ثابت مثل تيوب‌های موجود در انتهای دیواره روبروی مشعل‌ها باعث افزایش تبخیر و در نتیجه، افزایش رسوب‌دهی می‌شود.



شکل 1. مدلی از وضعیت غلظت مواد محلول در نزدیکی سطوح انتقال حرارت [5].

از خسارات ناشی از رسوب‌دهی می‌توان به تأثیر قلیا (خوردگی شیری قلیایی<sup>۷</sup>)، خوردگی به علت pH کم و نیز حرارت بیش از حد اشاره کرد. عوامل مختلف نظیر pH قلیایی ( $pH > 13$ ) موجب عدم تشکیل لایه‌های محافظ اکسیدی می‌شوند [5]. رسوبات به دلیل هدایت حرارتی بسیار پایین‌تر از فلزات باعث کارکرد غیر مناسب بویلر و بروز مشکلات بعدی می‌شوند [5]. در حالت کلی برای جلوگیری از مشکلات مربوط به تشکیل رسوب باید دو کار مختلف انجام پذیرد. در مرحله اول باید از ورود هرگونه ناخالصی به درون سیستم جلوگیری نمود و در مرحله دوم زمان دقیق تمیزکاری شیمیایی سیستم بویلر باید تعیین شود [6].

در این پژوهش، علل خوردگی و تخریب زودهنگام یکی از تیوب‌های بویلر از نوع بنک تیوب<sup>۸</sup> و از جنس فولاد کربنی مربوط به یکی از پالایشگاه‌های نفت کشور است. در این پژوهش از بررسی ریزساختاری و سطح تخریب توسط میکروسکوپ‌های نوری و الکترونی و آشکارساز طیف‌سنجی تفکیک انرژی مرتبط با آن و همچنین بررسی رسوب‌ها توسط پراش اشعه ایکس و طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس علاوه بر بررسی‌های ظاهری، استفاده شده و نتایج مورد تحلیل و بحث قرار گرفته‌اند و در انتها پیشنهادهایی برای جلوگیری و کاهش احتمال چنین رویدادهایی ارائه گردیده است.

17- Caustic Crevice Corrosion

18- Bank Tube

## روش تحقیق

نمونه تخریب شده از تیوب یکی از بویلرهای نصب شده در یکی از پالایشگاه‌های نفت کشور جدا گردید. تیوب مورد بررسی از نوع جوش‌دار و از جنس فولاد ساده کربنی A178 Gr A با قطر بیرونی 63/5 میلی‌متر و ضخامت 3/2 میلی‌متر بود. برخی از شرایط عملیاتی مبدل حرارتی مورد بررسی در جدول 2 ارائه شده است. تیوب مورد بررسی در واقع از نوع بنک تیوب بوده که درام پایینی و بالایی بویلر را به یکدیگر متصل می‌کنند و فاز بخار از طریق این تیوب‌ها منتقل می‌شود. لازم به ذکر است که بخار آب به صورت طبیعی و بودن هیچ‌گونه اعمال فشار یا مکش در این تیوب‌ها جریان دارد.

### جدول 2. شرایط عملیاتی تیوب بویلر مورد بررسی.

نوع تیوب	(Bank Tube) تیوب بویلر
حداکثر فشار مجاز	750 psig
فشار عملیاتی	662 psig
دمای طراحی	371 °C
دمای عملیاتی	340 °C
مدت زمان کارکرد	270000 ساعت

### بررسی ظاهری و ترکیب شیمیایی تیوب

پس از تصویربرداری از سطح خارجی تیوب توسط دوربین دیجیتال، به منظور بررسی دقیق‌تر سطوح داخلی، جهت اسید شویی و بررسی بیش‌تر خوردگی در سطوح داخلی، تیوب در جهت محوری به دو نیم تقسیم شد. همچنین به منظور بررسی خوردگی در زیر رسوبات، سطح داخلی قسمت آسیب دیده با اسیدکلریدریک 7% همراه با بازدارنده خوردگی اسیدشویی شده و سپس تصاویری از سطح آن توسط دوربین دیجیتال و میکروسکوپ استریوگراف تهیه گردید.

برای حصول اطمینان از انطباق ترکیب شیمیایی تیوب مورد بررسی با استاندارد مربوطه (ASTM A178)، ترکیب شیمیایی آلیاژ تیوب از طریق کوانتومتری اندازه‌گیری شد.

### بررسی‌های میکروسکوپی

به منظور بررسی ریزساختار تیوب و حصول اطمینان از عدم وجود نقص از قبیل آخال‌های غیرفلزی و تخلخل در ریزساختار آن و همچنین بررسی احتمال تشکیل حفرات خوردگی در یک فاز مشخص از ریزساختار تیوب، سطح مقطع تیوب در ناحیه تخریب شده و نواحی اطراف آن مورد بررسی‌های متالوگرافی قرار گرفتند. بدین منظور این نمونه‌های برش داده شده از تیوب، بعد از پرداخت مکانیکی، با محلول نایتال 2% (محلول 98% الکل اتیلیک و 2% اسید نیتریک) طبق استاندارد ASTM E 407، حکاکی شیمیایی گردیدند. این نمونه‌ها سپس توسط میکروسکوپ نوری مورد بررسی قرار گرفته و تصاویری از آن‌ها در بزرگ‌نمایی‌های مختلف تهیه گردید. همچنین به منظور شناسایی و بررسی سطح تخریب شده تیوب و رسوبات چسبیده به سطح داخلی از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>19</sup> (SEM)

مجهز به (FEG) Field Emission Gun و آشکارساز طیف‌سنجی تفکیک انرژی اشعه ایکس<sup>20</sup> (EDS) مرتبط با آن استفاده گردید.

### آنالیز رسوب‌ها

شناسایی کیفی ترکیبات موجود در رسوبات تشکیل شده بر روی سطوح داخلی و خارجی تیوب توسط آزمون پراش اشعه ایکس<sup>21</sup> (XRD) بر اساس استاندارد مرجع آزمون BS EN 13925-1: 2003 و با استفاده از یک دستگاه GNR MPD3000 انجام شد. بدین منظور مقداری از هر یک رسوب‌های تشکیل شده بر سطح داخلی و خارجی تیوب جدا شده و توسط دستگاه با استفاده از اشعه  $Cu K\alpha$  در محدوده  $2\theta: 4 - 70^\circ$  و با سرعت 0/02 درجه بر ثانیه اسکن گردید. ولتاژ و جریان کاری دستگاه برای این آزمایش‌ها به ترتیب 40 kV و 30 mA بود. درصد ترکیب شیمیایی رسوبات سطح خارجی تیوب به کمک طیف‌سنجی فلورسانس اشعه ایکس<sup>22</sup> (XRF) و با استفاده از یک دستگاه ARL 8410 XRF Analyzer و بر اساس استاندارد مرجع آزمون ASTM C982-03 مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است به دلیل کم بودن مقدار رسوبات در سطح داخلی تیوب امکان انجام آزمایش XRF بر روی آن‌ها مقدور نبود.

### سختی سنجی

به منظور بررسی تغییرات احتمالی در سختی در نواحی تخریب شده تیوب، پروفایل سختی از نواحی تخریب نشده تا نواحی تخریب شده تهیه گردید. با توجه به کاهش ضخامت تیوب در نواحی تخریب شده و در نتیجه عدم امکان انجام آزمون سختی ماکرو، از آزمون میکروسختی استفاده شد. سنجش‌های میکروسختی با روش ویکرز و بار 300 گرم و بر روی سه سطح مقطع مختلف انجام گرفت.

### نتایج و بحث

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون کوانتومتری که در جدول 3 ارائه شده است، آلیاژ تیوب مورد بررسی از نظر ترکیب شیمیایی مطابق با استاندارد مربوطه بوده و مشکلی از این لحاظ ندارد. تصویر سطح خارجی تیوب تخریب شده در شکل 2 نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود سطح خارجی تیوب عمدتاً پوشیده از رسوب‌های به رنگ قهوه‌ای کم‌رنگ بوده که در برخی مناطق، رسوب ضخامت بیش‌تری داشته و در زیر آن رسوب سبز رنگی نیز مشاهده می‌شود.

جدول 3. نتایج آزمایش کوانتومتری تیوب تخریب شده به همراه محدوده پذیرش در استاندارد (درصد وزنی).

عنصر	C	Si	Mn	P	S	Fe
تیوب تخریب شده	0/14	0/03	0/47	0/015	0/009	عنصر پایه
ASTM A178 Gr.A	0/06 - 0/18	-	0/27 - 0/63	حداکثر 0/035	حداکثر 0/035	عنصر پایه

20- Energy dispersive X-ray spectroscopy

21- X-ray diffraction

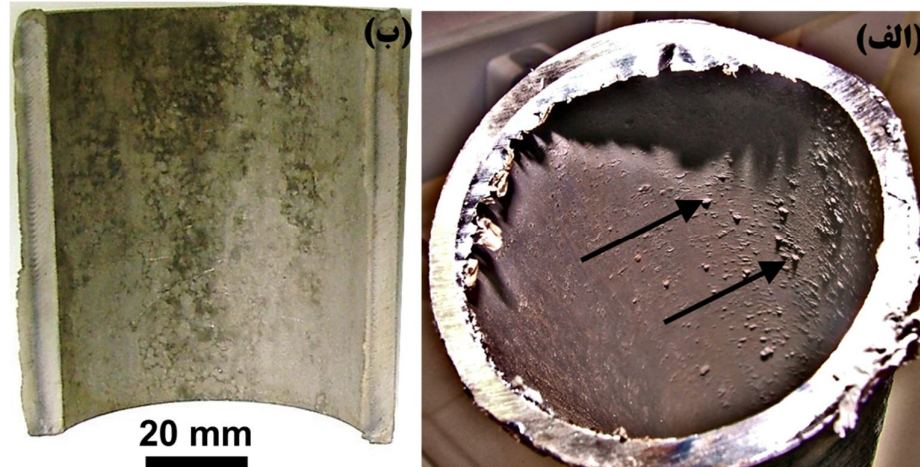
22- X-ray fluorescence



شکل 2. تصویر سطح خارجی تیوب تخریب شده.

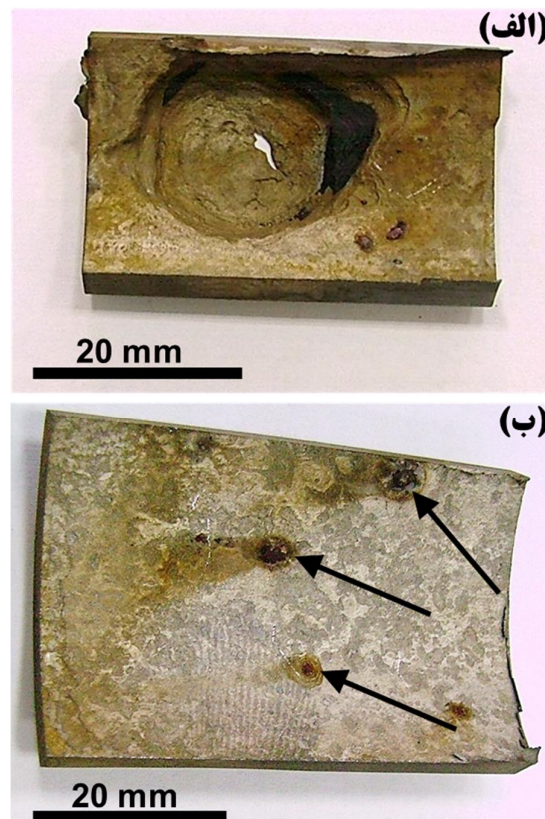
همچنین سطح داخلی نمونه تیوب، قبل و پس از اسیدشویی در شکل 3 نشان داده شده است. همان گونه که ملاحظه می شود میزان رسوب تشکیل شده بر روی سطح خارجی تیوب بسیار بیش تر از مقدار آن در سطح داخلی است. همچنین ذرات ریزی بر روی سطح داخلی تیوب مشاهده شدند که در ادامه به بررسی آن ها پرداخته شده است. با وجود بروز خوردگی داغ شدید بر روی سطح خارجی تیوب، عامل اصلی تخریب این مورد نبوده است. سطح داخلی تیوب، نشان دهنده وقوع خوردگی موضعی در زیر رسوب های مشاهده شده در شکل 3 (الف) است. همان طور که در شکل 3 دیده می شود، عامل اصلی تخریب تیوب، حفرات داخلی ایجاد شده بر روی سطح داخلی قطعه می باشد. شکل 4 وضعیت سطوح داخلی تیوب را پس از فرآیند اسیدشویی در ناحیه تخریب شده و سایر نواحی اطراف نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود، سطح داخلی تیوب در ناحیه تخریب شده دچار خوردگی موضعی و کاهش ضخامت زیادی شده است. همچنین در زیر رسوبات نواحی متعدد شروع خوردگی موضعی به وضوح قابل مشاهده است (تصویر 4 ب).





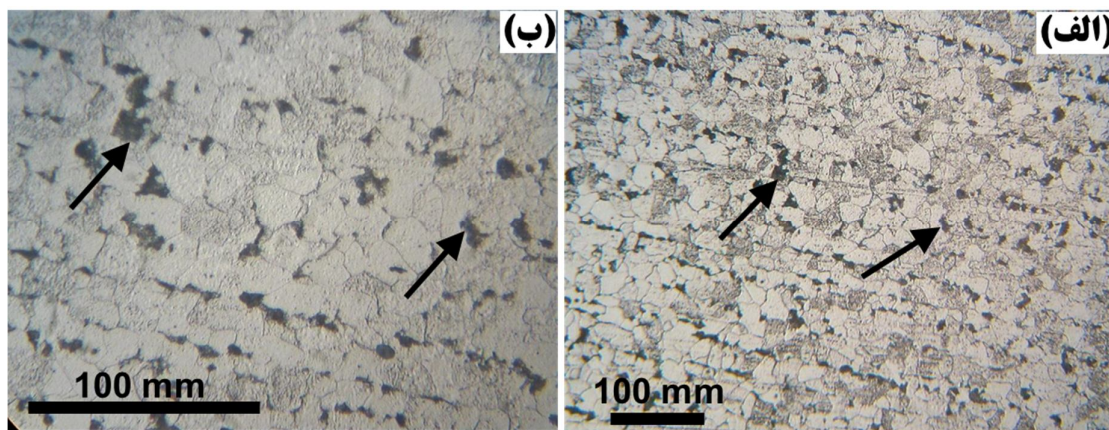
شکل 3. تصاویر تهیه شده با دوربین دیجیتال از سطح داخلی تیوب (الف) قبل و (ب) پس از بین بردن رسوبات توسط اسیدشویی. پیکان‌ها ذرات تشکیل شده بر روی سطح داخلی را نشان می‌دهند.

بررسی تصاویر میکروسکوپ نوری از نمونه‌های حکاکی شده (شکل 5) نشان می‌دهند که آلیاژ تیوب دارای یک ساختار فریت-پرلیتی است که در آن نواحی پرلیتی که به رنگ تیره نمایان شده‌اند در زمینه فریتی به صورت یکنواخت پراکنده شده‌اند. در ضمن، هیچ‌گونه آثار ترک یا بی‌نظمی در ساختار کریستالی و عیوب متالورژیکی در این تصاویر مشاهده نمی‌شود.



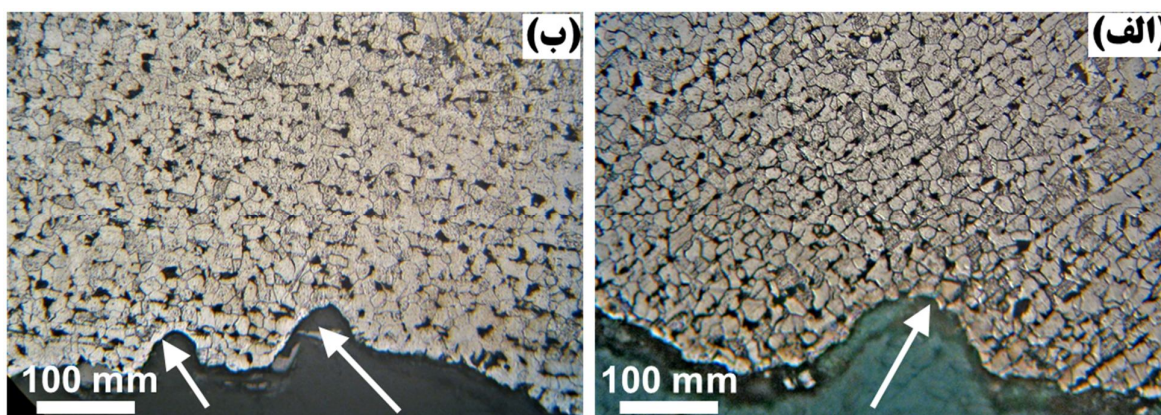
شکل 4. سطح داخلی تیوب مورد بررسی (الف) در ناحیه تخریب شده و (ب) نواحی اطراف آن پس از فرایند اسیدشویی و زدودن رسوبات؛ پیکان‌ها نواحی شروع خوردگی موضعی در زیر رسوبات را نشان می‌دهند.





شکل 5. تصویر ریزساختار تیوب تخریب شده تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری در بزرگنمایی (الف)  $\times 200$  و (ب)  $\times 500$ ؛ پیکان‌ها مناطق پرلیتی پراکنده شده در زمینه فریتی را نشان می‌دهند.

در شکل 6 تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری از ناحیه تخریب شده از زاویه عمود بر سطح مقطع را نشان می‌دهد. در لبه‌های این نواحی، نشانه‌های شروع خوردگی موضعی (Pit Initiation) به وضوح قابل مشاهده است. از تصاویر به دست آمده از ریزساختار می‌توان نتیجه گرفت که ریزساختار در لبه‌ها تفاوت عمده‌ای با سایر قسمت‌ها ندارد. بنابراین می‌توان گفت در نواحی تخریب شده تغییرات ریزساختاری ایجاد نشده است. همچنین از این منظر نقصی در تیوب مورد بررسی وجود نداشته است.



شکل 6. تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ نوری مناطق شروع خوردگی موضعی در تیوب (پیکان‌ها) را نشان می‌دهند.

در جدول 4 درصد عناصر موجود در رسوب‌های تشکیل شده در سطح خارجی تیوب (که توسط XRF اندازه‌گیری شده) ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود میزان قابل توجهی از عناصر گوگرد و وانادیوم در این رسوب‌ها وجود دارد. درصد بالای گوگرد و وانادیم در رسوب‌های سطح خارجی و شواهد و تصاویر موجود از سطح خارجی تیوب نشان دهنده وجود خوردگی و کاهش ضخامت در سطح خارجی تیوب است. در حقیقت می‌توان بیان نمود که با وجود آنکه عامل اصلی تخریب قطعه حفرات ایجاد شده در سطح داخلی آن است، اما سطح خارجی تیوب نیز دچار خوردگی داغ شده است [7]. لذا توصیه می‌شود نسبت به کنترل ترکیب سوخت مورد استفاده در بویلر و مقدار گوگرد آن توجه بیش‌تری صورت گیرد.

جدول 4. درصد وزنی عناصر موجود در رسوب‌های جمع‌آوری شده از سطح خارجی تیوب، اندازه‌گیری شده به وسیله آزمایش XRF.

عنصر	Ni	V	Na	Ca	Fe	S	Si	K
درصد وزنی	2/9	12/0	13/9	2/0	3/8	16/2	1/4	1/9

نتایج آزمایش XRD برای بررسی نوع ترکیبات شیمیایی موجود در رسوب‌های سطح خارجی تیوب در جدول 5 نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً ذکر شد نتایج این آزمون کیفی بوده و میزان این ترکیبات در رسوب را اندازه‌گیری نمی‌کند.

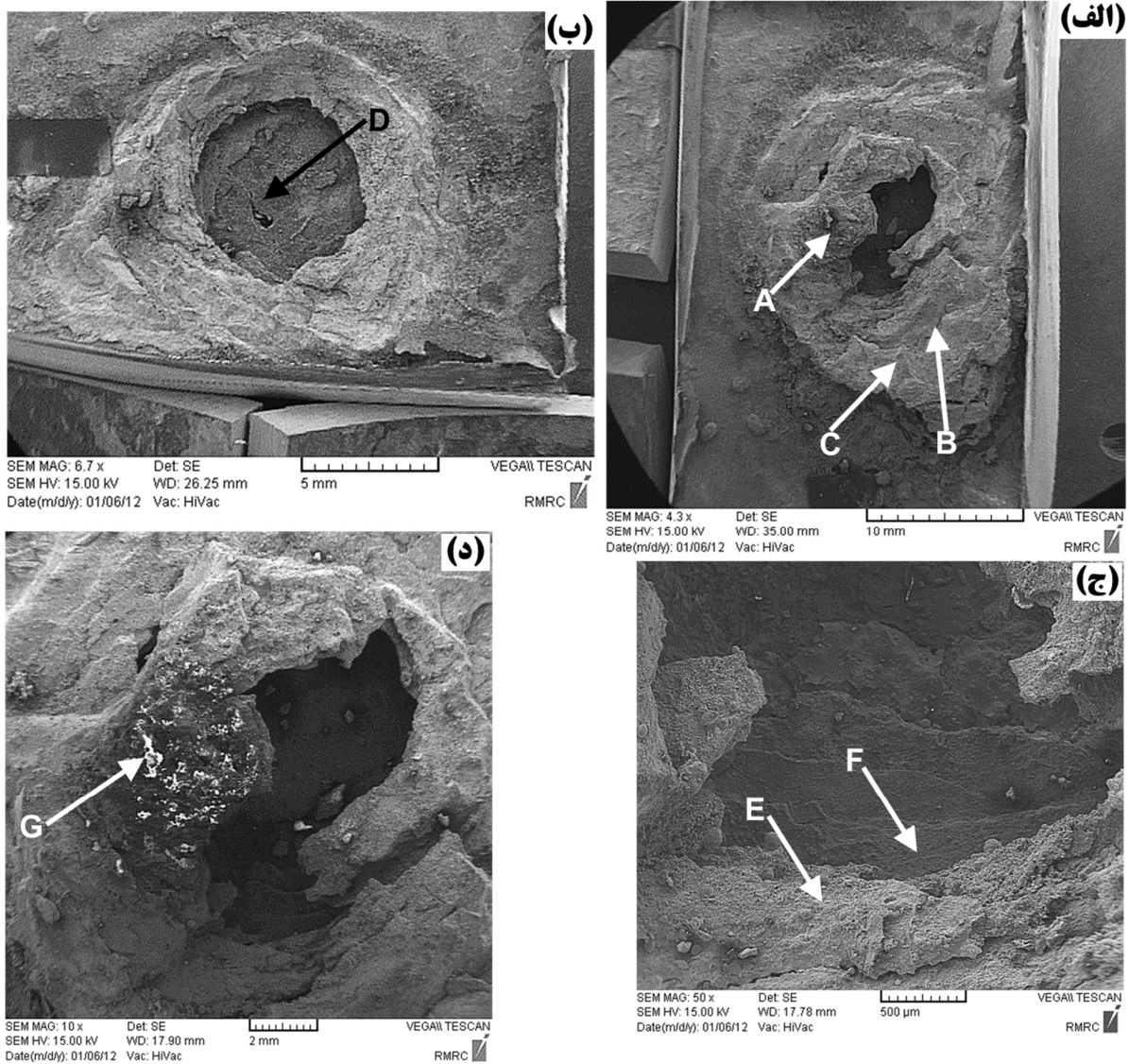
جدول 5. نتایج ترکیبات موجود در رسوب تشکیل شده بر روی سطوح خارجی و داخلی تیوب توسط XRD.

رسوب سطح خارجی	
نام ترکیب	فرمول شیمیایی ترکیب
Sodium Vanadium Oxide	$\text{NaV}_6\text{O}_{15}$
Potassium Vanadium Sulfate	$\text{K}_4\text{VO}(\text{SO}_4)_3$
Sodium Iron Sulfate	$\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$
Potassium Sodium Sulfate	$\text{KNaS}_2\text{O}_7$
Sodium Aluminum Silicate	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Calcium Vanadium Oxide	$\text{Ca}_{0.17}\text{V}_2\text{O}_5$
Sodium Vanadium Oxide	$\text{Na}_{12}\text{V}_6\text{O}_{19}$
Potassium Nickel Sulfide(Minor)	$\text{K}_2\text{Ni}_3\text{S}_4$
رسوب سطح داخلی	
Magnetite	$\text{Fe}_3\text{O}_4$
Hematite	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

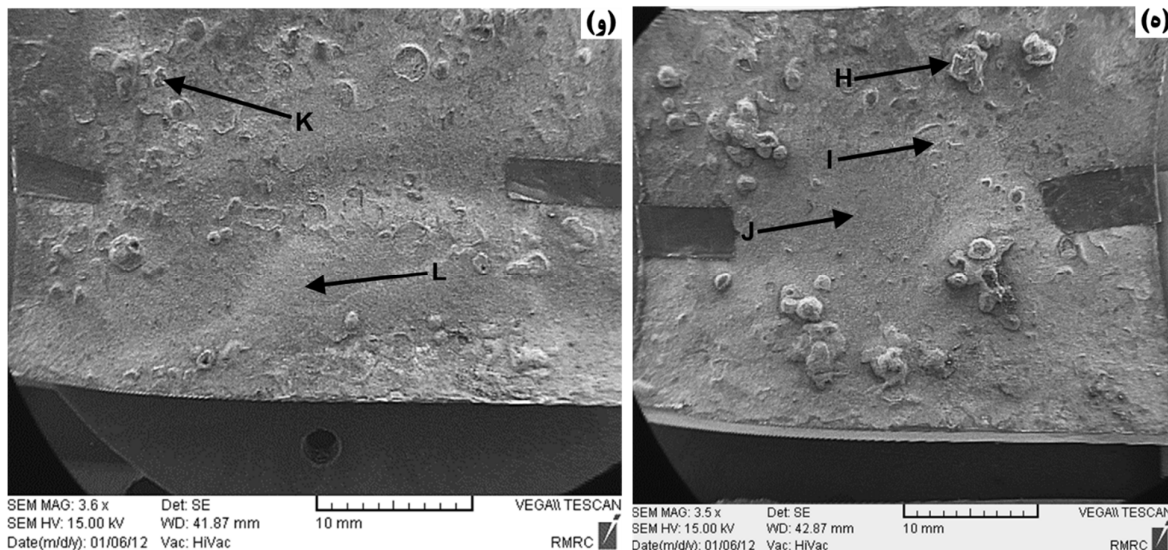
در شکل 7 تصاویر SEM از نواحی مختلف تیوب مورد بررسی در بزرگ‌نمایی‌های مختلف و نقاطی که توسط EDS آنالیز شیمیایی شده‌اند و همچنین قسمتی از سطح داخلی تیوب در ناحیه تخریب شده نشان داده شده است. نتایج آنالیز شیمیایی نقاط نشان داده شده در تصاویر شکل 7 در جدول 6 خلاصه شده است.

شکل 7 (الف) رسوب‌های موجود بر روی سطح در مجاورت ناحیه تخریب شده و خود ناحیه تخریب شده را به وضوح نشان می‌دهد. در شکل 7 (ب) لایه‌های مختلفی از محصولات خوردگی در اطراف ناحیه تخریب شده در بزرگ‌نمایی بالاتر نشان داده شده است. در این شکل ناحیه D در سطح پایین‌تر و نزدیک‌تر به محل تخریب نسبت به ناحیه C (نشان داده شده در شکل 7 الف)، قرار دارد. شکل 7 (ج) لایه‌های مختلف رسوب تشکیل شده در اطراف ناحیه تخریب شده را نمایش می‌دهد. آنالیز شیمیایی این لایه‌ها در دو نقطه E و F توسط EDS بررسی شده و در جدول 6 ارائه شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در شکل 7 (د) رسوب‌های پراکنده و سفید رنگی نیز در اطراف ناحیه تخریب شده در برخی از نقاط تشکیل شده است اما آنالیز شیمیایی در این نقطه (نقطه G) تفاوت قابل ملاحظه‌ای نسبت به دیگر نقاط مشابه (نقاط E و F) نشان نمی‌دهد.





شکل 7. تصاویر SEM از (الف) سطح داخلی در ناحیه تخریب شده؛ (ب) ناحیه تخریب شده پس از زدایش رسوبات و محصولات خوردگی؛ (ج) لایه‌های مختلف محصولات خوردگی در اطراف ناحیه تخریب؛ (د) ناحیه تجمع محصولات خوردگی در اطراف ناحیه تخریب؛ (ه) سطح داخلی تیوب، دور از ناحیه تخریب؛ (و) سطح داخلی تیوب به همراه رسوبات تشکیل شده بر روی سطح.



شکل 7. ادامه

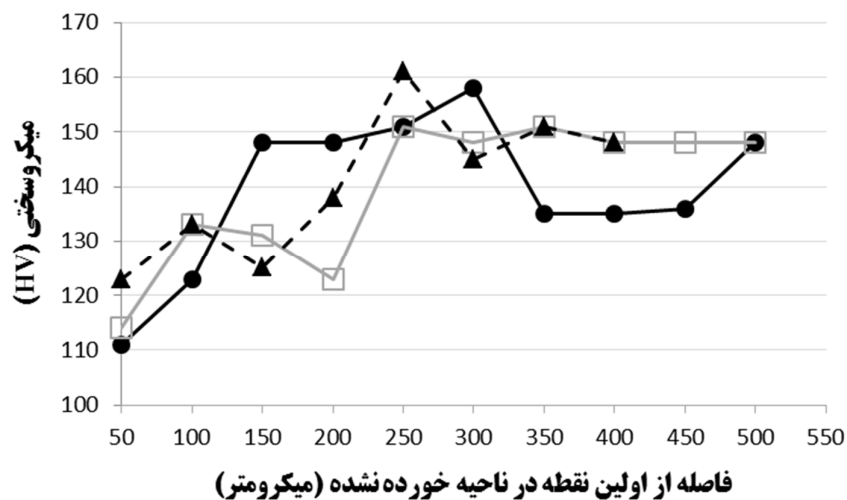
جدول 6. آنالیز شیمیایی به دست آمده توسط SEM-EDS در نقاط مختلف نشان داده شده در شکل 7 (درصد وزنی).

عنصر	نقطه A	نقطه B	نقطه C	نقطه D	نقطه E	نقطه F	نقطه G	نقطه H	نقطه I	نقطه J	نقطه K	نقطه L
اکسیژن	49/9	43/5	42/5	40/3	43/4	39/7	38/0	50/6	54/9	54/0	48/7	52/7
سدیم	0/4	1/1	1/8	0/1	0/3	0/7	-	1/8	1/3	0/6	0/6	0/4
سیلیکون	7/3	2/0	1/0	0/6	1/7	0/3	3/4	11/4	8/7	11/6	13/9	13/5
گوگرد	1/7	2/2	3/0	0/6	2/4	1/7	1/2	1/6	1/1	0/8	1/0	0/7
فسفر	0/4	-	-	-	-	-	-	0/4	-	0/3	0/3	0/2
منیزیم	11/0	-	-	-	-	-	6/0	16/6	13/2	16/6	19/4	19/3
آلومینیوم	2/4	0/7	0/3	0/3	0/4	-	0/9	3/8	2/9	3/6	4/0	4/1
کلسیم	2/8	4/4	2/3	0/6	2/6	1/4	0/6	2/5	0/6	2/2	1/2	1/0
منگنز	1/5	3/7	-	0/4	2/4	0/6	0/8	-	0/1	0/3	0/1	0/1
آهن	22/5	42/3	49/0	55/0	46/7	55/5	42/6	10/6	15/4	10/0	9/8	7/9

شکل 7 (ه) ناحیه‌ای از سطح داخلی تیوب، دور از ناحیه تخریب را نشان می‌دهد. در سطح داخلی تیوب، رسوبات پراکنده و چسبنده‌ای وجود دارد که در اینجا سه ناحیه مختلف در آن مورد بررسی قرار گرفته است. ناحیه H که یکی از رسوبات شکل گرفته و چسبیده به سطح داخلی را نشان می‌دهد. در ناحیه I به نظر می‌رسد رسوبی در مرحله شروع شکل‌گیری و رشد خود بوده و هنوز به یک رسوب کامل تبدیل نشده است. ناحیه L در واقع سطح داخلی تیوب عاری از رسوب است.

شکل 7 (و) نیز ناحیه دیگری از سطح داخلی تیوب دور از ناحیه تخریب شده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این شکل نشان داده شده است در اینجا نیز در سطح داخلی تیوب رسوبات پراکنده‌ای وجود دارد. در اینجا نیز دو ناحیه K و J نشان داده شده در تصویر که به ترتیب رسوب چسبیده به سطح و سطح بدون رسوب هستند، مشخص و بررسی شده است. نتایج حاکی از وجود مقادیر زیادی سیلیکا در رسوب موجود بر روی سطح داخلی تیوب است که ذرات رسوب قابل مشاهده علاوه بر سیلیکا دارای منیزیم نیز می‌باشند (شکل 7 (ه)).

پروفایل‌های سختی میکرو در سه مقطع مختلف از تیوب در شکل 8 نشان داده شده است. همان‌طور که قبلاً بیان شد، با توجه به اینکه در نواحی که تیوب به صورت موضعی دچار خوردگی شده بود، ضخامت بسیار کم بود امکان سختی سنجی به صورت ماکرو وجود نداشت. بنابراین در ناحیه‌ای که آلیاژ دچار خوردگی نشده است و جایی که آلیاژ دچار خوردگی موضعی شده است در سه محل مختلف پروفایل سختی گرفته شد تا تغییرات احتمالی سختی در آلیاژ در قسمت خورده شده مشخص گردد. در این پروفایل‌ها سختی سنجی از نقطه‌ای در ناحیه خورده نشده شروع شده و با فواصل یکسان (50 میکرومتر) به سمت ناحیه خورده شده پیش رفته است. به عبارت دیگر این سه پروفایل سختی، تغییرات سختی از ناحیه خورده نشده به سمت ناحیه خورده شده را نشان می‌دهند. نتایج سختی سنجی نشان می‌دهد که به طور کلی، سختی تیوب با نزدیک شدن به نواحی تخریب شده قدری افزایش داشته است. این افزایش می‌تواند در نتیجه تشکیل لایه‌های اکسیدی بر روی سطح تیوب در نواحی خورده شده و تخریب شده باشد.



شکل 8. پروفایل سختی در سه مقطع تیوب از سمت ناحیه خورده نشده به طرف ناحیه خورده شده.

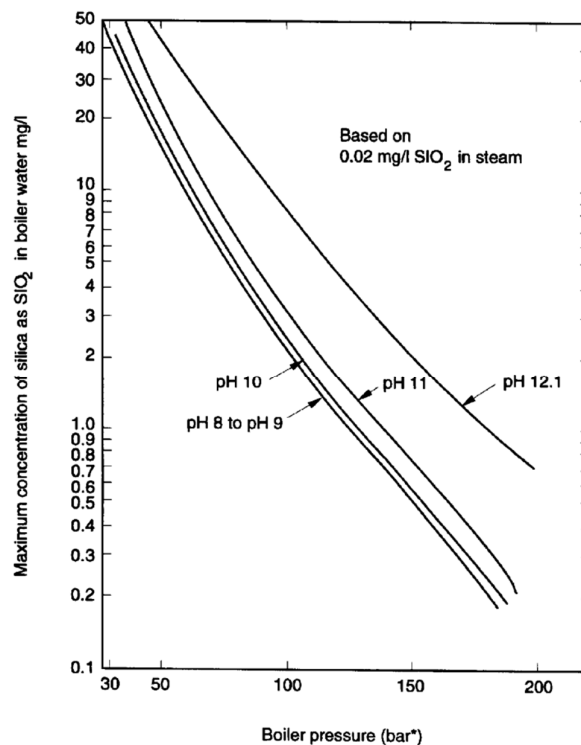
به طور کلی نتایج آنالیز شیمیایی، سختی سنجی و متالوگرافی تیوب نشان می‌دهد که آلیاژ تیوب با استاندارد مربوطه مطابقت داشته و تیوب از نظر ساختار دچار تغییرات عمده‌ای در حین کارکرد نشده است. محل تخریب شده‌ی تیوب در سطح داخلی پوشیده از محصولات خوردگی زیادی بود که به سختی به سطح داخلی تیوب چسبیده بودند (شکل 7). نتایج آنالیز XRD نشان می‌دهد که این رسوبات از نوع اکسیدهای آهن  $Fe_2O_3$  و  $Fe_3O_4$  می‌باشند. شواهد موجود در رابطه با سطح خورده شده که دارای ظاهر صافی نیز است، و همچنین وجود رسوبات سفید رنگ در محل‌های خورده شده (شکل 7 د)، نشان‌دهنده‌ی وقوع خوردگی قلیایی در سطح داخلی تیوب است [2, 4]. شروع خوردگی در زیر رسوبات با ایجاد ذرات سیلیکاتی آغاز شده و سپس خوردگی در سطح داخلی تیوب با مکانیسم خوردگی قلیایی پیش رفته است. در واقع این ذرات می‌توانند محل مناسبی جهت تغلیظ کاستیک و بروز خوردگی قلیایی به صورت موضعی در سطح داخلی تیوب باشند [4].

لازم به ذکر است که رسوبات سیلیکا در انواع مختلف سیلیکات منیزیم و سیلیس بی‌شکل پدیدار می‌شود. سیلیکات بی‌شکل به صورت لایه‌ی نازک و شیشه‌مانندی بر سطح داخلی تیوب بویلر تشکیل می‌شود که جداسازی آن بسیار دشوار است. معمولاً از آمونیوم‌بی‌فلوراید برای جدا نمودن لایه‌های سیلیکاتی استفاده می‌شود. رسوبات سیلیکات منیزیم دارای بافت ناهموار بوده و جداسازی آن از سطح دیگ بخار نسبت به سیلیس بی‌شکل راحت‌تر است. با توجه



به نتایج حاصل از بررسی‌های انجام شده توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، به نظر می‌رسد هر دو نوع رسوب سیلیکاتی در سطح داخلی تیوب تشکیل شده است. بنابراین ذرات ریز موجود بر روی سطح داخلی تیوب، احتمالاً ذرات رسوب کرده‌ی سیلیکاتی می‌باشند که باعث افزایش pH به صورت موضعی در اطراف خود و ایجاد خوردگی قلیایی شده‌اند [2, 8].

رسوبات سیلیکاتی معمولاً در سیستم دیگ‌های بخار با فشار پایین دیده می‌شود و معمولاً این نوع سیستم‌ها فقط مجهز به جداسازی کلسیم و منیزیم به وسیله‌ی زئولیت سدیم از آب می‌باشند. در پاره‌ای از موارد رسوبات سیلیکاتی در دیگ بخار با فشار بالا نیز رؤیت شده است که عمدتاً ناشی از نشت سیلیکا از واحدهای آنیونی بوده است. هر قدر که سیلیکات آب ورودی بیش‌تر و قلیایی بودن آب کم‌تر باشد، ترسیب لایه‌ی سیلیکاتی سریع‌تر صورت می‌پذیرد. خاصیت عایقی لایه‌ی سیلیکاتی به مراتب بیش‌تر از لایه‌های رسوبی کلسیم و منیزیم است و به همین دلیل باعث کاهش بازدهی بیش‌تری در دیگ‌های بخار می‌شود. بر اساس استاندارد BS 2486/1997، معمولاً برای جلوگیری از ترسیب سیلیکات‌ها در دیگ‌های بخار، نسبت قلیایی بودن NaOH به سیلیکای موجود در آب تغذیه باید در حد 2/5 به 1 حفظ شود. در شکل 9 مقدار مجاز سیلیکا در آب بویلر مربوط به توربین‌های بخار مدرن نشان داده شده است [9].



شکل 9. حداکثر غلظت مجاز سیلیکا در آب بویلر در فشارهای مختلف بویلر [9].

### نتیجه‌گیری و پیشنهادها

علل تخریب یک تیوب بویلر از نوع bank tube و از جنس فولاد کربنی ASTM A178 مربوط به یکی از پالایشگاه‌های نفت در جنوب کشور با روش‌های مختلف بررسی شده و نتایج ذیل حاصل گردید:

- 1- بررسی‌ها نشان داد علت اصلی تخریب تیوب مورد بررسی خوردگی‌های موضعی رخ داده روی سطح داخلی تیوب بوده است. بررسی‌های به عمل آمده وجود چندین حفره روی سطح داخلی تیوب را نشان داد. به نظر می‌رسد خوردگی‌های موضعی باعث به وجود آمدن حفرات و در نهایت تخریب تیوب شده است.
- 2- بررسی ترکیب شیمیایی رسوبات سطحی روی تیوب نشان دهنده‌ی وقوع خوردگی قلیایی به صورت موضعی روی سطح داخلی تیوب بوده و ایجاد رسوب سیلیکا روی سطح داخلی تیوب به عنوان عامل به وجود آمدن این پدیده تعیین شد.
- 3- با توجه به اینکه این رسوب روی سطح داخلی تشکیل شده است و این رسوب می‌تواند تا حدی از ادامه خوردگی جلوگیری نماید، اما احتمال وقوع خوردگی قلیایی به صورت موضعی همچنان در سیستم وجود دارد، پیشنهاد می‌گردد در مرحله‌ی اول، تیوب‌ها تحت فرآیند اسیدشویی [10] مناسب جهت حذف رسوبات سیلیکاتی قرار گرفته و سپس در حین کار سیستم، مقدار سیلیکا در حد مجاز در آب بویلر مطابق با استاندارد BS 2486/1997 نگه داشته شود تا از رسوب مجدد آن بر روی سطح داخلی تیوب ممانعت به عمل آید.
- 4- با توجه قلیایی بودن آب بویلر و افزایش pH در نواحی زیر رسوبات، باید pH آب بویلر در کم‌ترین مقدار محدوده مجاز [11] موجود در دستورالعمل استفاده از بویلر قرار گیرد.

#### منابع

- [1] Dhua S. K. Metallurgical investigation of failed boiler water-wall tubes received from a thermal power station, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 17, 2010, pp. 1572-1579.
- [2] API 571, *Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry*, American Petroleum Institute, Washington, DC, 2011.
- [3] Rahman M. M. Purbolaksono J. Ahmad J. Root cause failure analysis of a division wall superheater tube of a coal-fired power station, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 17, 2010, pp. 1490-1494.
- [4] Port R. D. and Herro H. M. *The Nalco Guide to Boiler Failure Analysis*, McGraw-Hill, Inc. New York, 1991.
- [5] Kurita Handbook of Water Treatment, 2nd ed. Kurita Water Industries Ltd. Japan, 1995.
- [6] Khajavi M.R. Abdolmaleki A.R. Adibi N. Mirfendereski S. Failure analysis of bank front boiler tubes, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 14, 2007, pp. 731-738.
- [7] Roberge P.R. *Handbook of Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Inc. New York, 2000.
- [8] Ranjbar K. Failure analysis of boiler cold and hot reheater tubes, *Engineering Failure Analysis*, Vol. 14, 2007, pp. 620-625.
- [9] BS 2486, *Recommendations for treatment of water for steam boilers and water heaters*, British Standards Institution, 1997.
- [10] اکرم نوری دلاور، محسن صبوری، مهدی جوانمردی، امیر پاشا، تجزیه و تحلیل علل خوردگی تیوب در اکونومایزر سیستم تولید بخار، فصلنامه تخصصی علمی ترویجی فرآیند نو/ زمستان 1393/ شماره 48.
- [11] روحی سعدآباد، محسن، بررسی منشأ خوردگی تیوب‌های Water Wall بویلر در صنایع پتروشیمی، چهارمین کنفرانس مشعل و کوره‌های صنعتی، 1393، تهران.