

بررسی عملکرد تجهیزات تصفیه آب و عوامل بروز رسوب گرفتگی در واحدهای الفین

فرهاد قدیانلو^۱، علی وطنی^{۲*}

^۱ مهندسی فرآیند/کنترل تولید پتروشیمی مروارید، منطقه ویژه اقتصادی پارس- فاز دوم پتروشیمی، عسلویه، بوشهر
^۲ انستیتو مهندسی نفت و انستیتو مهندسی گاز طبیعی مایع (LNG)، دانشکده مهندسی شیمی، پردیس
 دانشکده‌های فنی دانشگاه تهران، تهران
 دریافت: ۹۲/۲/۴ پذیرش: ۹۲/۶/۳

چکیده

ایجاد رسوب یا فولینگ در ناحیه تصفیه آب فرایندی در برج‌های خنک‌کننده و تجهیزات تولیدکننده بخار رقیق‌کننده منجر به کاهش بازدهی ناحیه و در نهایت کاهش انتقال حرارت و نرخ تولید بخار و افزایش مصرف نرخ بخار جبرانی به‌منظور تأمین بخار رقیق‌کننده مورد استفاده در کوره‌های پیرولیز می‌گردد. پارامترهای متعددی در این ناحیه باید مورد پایش قرار گیرند تا از بروز مشکلات جلوگیری به‌عمل آید. در این مقاله؛ عوامل مختلف تأثیر گذار بر عملکرد تجهیزات این ناحیه که عبارتند از دما، میزان مواد و ذرات حل شده در آب (سیلیس، ذرات آهن و...)، مقدار pH، میزان تزریق مواد شیمیایی بازدارنده و کنترل‌کننده شرایط مناسب آب و اکسیژن محلول در آب مورد بررسی قرار گرفته است.

براساس نتایج حاصل از این تحقیق؛ مشاهده می‌شود که نصب آنالایزر پایش آنلاین اکسیژن محلول در آب در جریان ورودی به مخزن تولید بخار رقیق‌کننده، سنجش اکسیژن محلول در آب را امکان‌پذیر نموده و می‌توان مقدار تزریق ماده اکسیژن زدا به همراه آمین خنثی‌کننده در ناحیه مذکور را تنظیم نمود. قابل ذکر است که در واحدهای الفین، آنالایزر پیشنهاد شده مذکور؛ تاکنون وجود نداشته است، که براساس این تحقیق نصب آن قویاً توصیه می‌گردد.

کلمات کلیدی: رسوب، فولینگ، مواد شیمیایی، خوردگی، بخار، واحد الفین

مقدمه

در واحدهای تولید اتیلن؛ چرخه‌های بسته آب و روغن خنک‌کننده^۱ به‌منظور خنک‌کردن گاز حاصل از کراکینگ در کوره‌های پیرولیز، قبل از فشرده‌سازی آن‌ها با کمپرسور به‌کار گرفته می‌شود. در این چرخه‌ها بخشی از آب ناحیه تحتانی برج خنک‌کننده در مبدل‌های حرارتی و کولرهای هوایی خنک شده و مجدداً از ناحیه فوقانی برج وارد برج می‌شود و عملیات خنک‌سازی، میعان بخار رقیق‌کننده،

* avatani@ut.ac.ir

^۱ Quench oil



جداسازی هیدروکربن‌های سنگین و ذرات کک از گاز ورودی به برج‌ها صورت می‌گیرد. هیدروکربن‌های سنگین و ذرات کک از گاز جدا شده و بر روی سینی‌ها یا پرکن‌های برج قرار می‌گیرند که نتیجه آن ایجاد رسوب^۱ در برج و کاهش انتقال حرارت، افزایش افت فشار، کاهش ظرفیت و بازدهی می‌باشد. مابقی آب ناحیه تحتانی برج خنک‌کننده؛ که به ناحیه تولید بخار رقیق‌کننده ارسال می‌شود و آب فرآیندی^۲ نام دارد؛ باید از تجهیزات تصفیه آب عبور کند. کیفیت خارج از طراحی این جریان، بازدهی تجهیزاتی که به منظور تصفیه آب فرآیندی مهیا شده است را تحت تأثیر قرار داده و به شدت بر عملکرد تجهیز تولیدکننده بخار رقیق‌کننده^۳ (مخزن یا برج) مؤثر است. به‌طور کلی عملکرد این برج‌ها و سامانه تصفیه در این ناحیه، سامانه تولید بخار رقیق‌کننده در واحد را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

برج خنک‌کننده / تجهیزات تصفیه آب

برج‌های خنک‌کننده^۴ در واحدهای تولید اتیلن وظیفه خنک‌کردن و به نوعی جداسازی گاز کراکینگ را به‌عهده دارد. خنک‌سازی در این برج‌ها با گردش مداوم میعان بخارات/ روغن در برج و با عبور این جریان در خارج از برج از یک مبدل صورت می‌گیرد.

در سامانه‌هایی که رسوب‌زایی^۵ وجود ندارد؛ ابزار متعددی را برای انتقال حرارت و جداسازی می‌توان به‌کار برد و معمولاً اولین انتخاب به‌علت هزینه کم، سینی می‌باشد. در سامانه‌های رسوب‌زا از سینی‌ها، پرکن‌های ساختاری و پرکن‌ها به‌طور نامنظم استفاده می‌شود. اما با توجه به این‌که اغلب ظرفیت زیاد می‌باشد، پرکن‌های ساختاری استفاده می‌شود. مشکل پرکن‌های نامنظم در سامانه‌ها این است که گرفتگی در آن‌ها بیشتر است. لذا پرکن‌های منظم در اکثر برج‌های خنک‌کننده عملکرد بسیار خوبی دارند.

ایجاد رسوب یا فولینگ به تجمع مواد نامطلوب بر روی سطوح تبادل حرارت در مبدل‌های حرارتی اطلاق می‌شود؛ این مواد نامطلوب^۶ شامل کریستال‌ها، رسوبات، پلیمرها، کک، نمک‌های غیرآلی، رشد بیولوژیکی، ذرات حاصل از خوردگی و مشابه آن است. پدیده رسوب‌گرفتگی که در سامانه آب خنک‌کننده یا تولید بخار رقیق‌کننده به تجربه دیده شده‌اند؛ عبارتند از:

الف- بروز رسوب جامد^۷ (در برج‌های خنک‌کننده به‌وسیله نفتالین^۸ ایجاد می‌شود. نفتالین یک ترکیب آروماتیکی می‌باشد و می‌تواند در دمایی پائین‌تر از دمای جوش خود کریستال جامد تشکیل دهد و باعث گرفتگی در سامانه خنک‌کننده شود).

¹ Fouling

² Process water

³ Dilution steam generator

⁴ Quench Towers

⁵ سامانه‌هایی رسوب‌زا شامل سیالاتی هستند که دارای ذرات جامدی مانند کک و دیگر ترکیباتی که میل به جامد شدن یا تشکیل پلیمر دارند.

⁶ Undesired material (Deposits)

⁷ Solid Fouling

⁸ Naphthalene

ب- تشکیل رسوب پلیمری^۱ (گرفتگی ناشی از پلیمر در سامانه خنک کننده به وسیله پلی استایرن در سامانه تولید بخار رقیق کننده)

ج- بروز رسوب ناشی از کک (اغلب بعد از عملیات کک زدایی کوره، مقادیر زیادی از این ذرات پشت شیرهای موتوردار که جریان را به برج برقرار می کنند، تجمع یافته و پس از برقرار کردن جریان کوره به سمت برج، این ذرات به برج خنک کننده منتقل می شوند. برای کاهش رسوب گرفتگی های ناشی از این ذرات در پائین دست باید از صافی های مناسب استفاده نمود.)

عموماً برج های خنک کننده با روغن^۲؛ دارای مشکلات ذیل می باشند:

- تشکیل پلیمر و رسوب در برج و مبدل های روغن خنک کننده
- افزایش گرانیوی مخلوط در پایین برج خنک کننده با روغن

در برج های خنک کننده با آب در صورت وجود رسوب؛ اغلب در نقطه سطح تماس گاز با مایع ایجاد می گردد. این رسوبات در پرکن ها یا کلاهدک فنجانکی متعلق به سینی ها عموماً ایجاد و منجر به کاهش انتقال حرارت می شود.

هیدروکربن هایی که در جریان ورودی به برج خنک کننده با روغن؛ که تمایل زیادی به پلیمر شدن دارند؛ عبارتند از استایرن، ایندین^۳، دی وینیل بنزن، ۱ و ۳- بوتادین و ایزوپرن. این مونومرهای فعال به سادگی در دمای زیاد با یک رادیکال آزاد پلیمریزاسیون به پلیمر تبدیل می شوند. آنالیز چندین رسوب از چند کارخانه تولید اتیلن نشان داده است که رسوبات به طور عمده پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد نظیر پلی استایرن، پلی دی وینیل بنزن و پلی ایندین و در برخی موارد نیز ترکیباتی از نفتالین می باشد.

واکنش های دیل-آلدر^۴ یک واکنش گرمایی کاتالیستی است که با کاهش دمای عملیاتی و کاهش غلظت دی الفین ها کنترل می شوند. بی فنیل^۵، وینیل نفتالین و ایزومرهای آن نتیجه واکنش مذکور هستند. باید توجه داشت که این مولکول های نسبتاً کوچک و غیرقطبی بخش عمده افزایش گرانیوی ماده سوخت نفتی نمی باشد و مولکول های سنگین هستند؛ که بخش اصلی افزایش گرانیوی ماده مذکور را به خود اختصاص می دهند.

وجود وینیل نفتالین، که در اثر واکنش گرمایی کاتالیستی استایرن با ۳ و ۱ بوتادین منجر به پلیمریزاسیون و شکل گیری پلیمرهایی با جرم مولکولی زیاد و افزایش گرانیوی مخلوط واکنش می شود. این واکنش کم صورت می گیرد و با استفاده از مواد شیمیایی ضد پلیمر به خوبی کنترل می گردد [۱، ۲، ۴، ۳، ۵، ۶، ۷ و ۸].

تجهیزات عمده ای که به منظور تصفیه و افزایش کیفیت آب فرآیندی برای تولید بخار در واحدهای الفین در نظر گرفته می شوند؛ عبارتند از:

¹ Polymer fouling

² Quench oil towers

³ Indene

⁴ Diels-Alder reactions

⁵ Biphenyl



الف- جداسازی ذرات جامد در جداکننده براساس نیروی ثقل (عوامل مؤثر بر این نوع جداسازی عبارتند از گرانیروی جریان مایع، اختلاف چگالی بین ذرات و مایع و اندازه ذرات)
ب- جداکننده روغن (هیدروکربن) از آب (در این نوع جداکننده‌ها زمان ماندکافی به سیال داده می‌شود تا با توجه به تفاوت چگالی به کمک نیروی ثقل جداسازی صورت گیرد)
ج- ائتلاف‌گر^۱ (به‌طور کلی در جریان آرام کارایی بیشتری دارند و به دلایلی نظیر تجمع قطرات برروی سیم‌ها/ فیبرها و سرعت زیاد جریان کشش سطحی بین المنت‌ها و جریان را کاهش می‌دهند) [۹، ۱۰، ۱۱، ۱۶، ۱۵ و ۱۷].

عوامل بروز رسوب و خوردگی در سامانه تولید بخار رقیق‌کننده

عوامل متعددی بر تشکیل رسوب مؤثر می‌باشد؛ که عبارتند از مقدار pH، دما، ذرات جامد حل‌شده در آب^۲، مواد موجود در آب^۳ و...
این پارامترها به شدت برروی حلالیت نمک‌های رسوب‌زا تأثیر می‌گذارند. مثلاً به‌خوبی مشهود است که حلالیت نمک‌های رسوب‌زا نظیر کربنات کلسیم، فسفات کلسیم و سولفات کلسیم نسبت به دمای محلول رابطه عکس دارد. مشکلاتی که در اثر بروز رسوب به‌وجود می‌آید؛ عبارتند از:

الف) کاهش انتقال حرارت

ب) خوردگی

ج) کاهش جریان سیال و گرفتگی

در زیر برخی از این پارامترها بررسی شده است:

۱- تأثیر pH جریان

این پارامتر برروی عملکرد مواد شیمیایی کنترل‌کننده شرایط مناسب آب مستقیماً تأثیر می‌گذارد. مثلاً بازدهی فسفونات‌ها در pH برابر ۹-۵ بیشترین مقدار خود را دارد. افزایش یون هیدروژن در آب منجر به کاهش مقدار pH و جایگزینی با یون آهن در فلز شده و باعث صدمه دیدن فلز می‌گردد. اگر pH در حد مطلوب کنترل نشود؛ این رسوبات را در سامانه تولید بخار رقیق‌کننده به وفور خواهید داشت. (امولسیون تشکیل می‌شود و استایرن و دیگر هیدروکربن‌ها توسط آب به پایین دست منتقل می‌شود).

۲- وجود ذرات آهن

آهن به دو صورت محلول و نامحلول (ذرات و کلوئیدی) می‌تواند در آب فرآیندی ورودی به سامانه تولید بخار رقیق‌کننده موجود باشد که در طی کاهش موقت pH جریان یا وجود اکسیژن در آب در تجهیزات / خطوط لوله و غیره بروز می‌کند. آهن محلول در آب با اکسایش توسط اکسیژن موجود در آب به آهن نامحلول در آب و در نهایت به رسوب آهن تبدیل می‌شود و منجر به بروز خوردگی

¹ Coalescer

² Total dissolved solid

³ Water contaminants

خاصی به نام "خوردگی زیر رسوب"^۱ و مشکلات بیش گرمایشی^۲ را تحمیل می کند. رسوبات آهن بسیار سخت، چگال و متخلخل می باشد. تخلخل رسوبات اجازه شکل گیری پدیده "جوشش فتیله ای"^۳ می شود و این پدیده شرایط تغلیظ و گیرافتادن^۴ مواد شیمیایی نظیر سود سوزآور، اسید فسفات ها، سولفات ها و .. در داخل رسوب را مهیا و به لوله های مبدل حرارتی صدمه می رساند.

۳- مقدار تزریق مواد بازدارنده و کنترل کننده شرایط آب

در شرایط قلیایی آب و دمای بالا بر روی سطح فلز؛ لایه محافظ اکسید مگنتیت^۵ تشکیل شده و سطح فلز را از شرایط خوردگی حفظ می کند (در pH بالاتر از ۶). این مکانیسم طی واکنش شیکور^۶ طی مراحل زیر انجام می گردد:



تزریق بیش از حد یا کاهش بیش از حد مواد شیمیایی به آب، منجر به انحلال لایه محافظ مگنتیت شده و شرایط را برای خوردگی فراهم می نماید. برای مثال؛ مواد پلیمری آنیونی به منظور پراکنده نگه داشتن آهن در آب و عدم تشکیل رسوب به کار می روند و در مقدار pH زیاد بازدهی خوبی دارند. لکن مقادیر یون های آهن خروجی در بخش تحتانی سامانه تولید بخار رقیق کننده باید سنجیده شود تا نرخ تزریق بهینه به دست آید. افزایش تزریق بیش از حد مواد شیمیایی پلیمری مذکور می تواند باعث افزایش خوردگی شود.

هرچند که سنجش مقدار کل آهن^۷ در تنظیم شرایط تصفیه آب معیار مناسبی است لکن باید توجه توجه داشت که با سنجش مقدار این پارامتر در ورودی به برج و درام تولید بخار رقیق کننده ذرات اکسید

آهن و خوردگی فعال متفاوت دیده نمی شود. در شکل ۱ می توان ارتباط بین آهن محلول و آهن کل را در جریان خروجی بخش تحتانی یک بویلر با توجه به مقدار تزریق ماده پراکنده ساز مشاهده کرد.

¹ Under-deposit corrosion

² Overheating

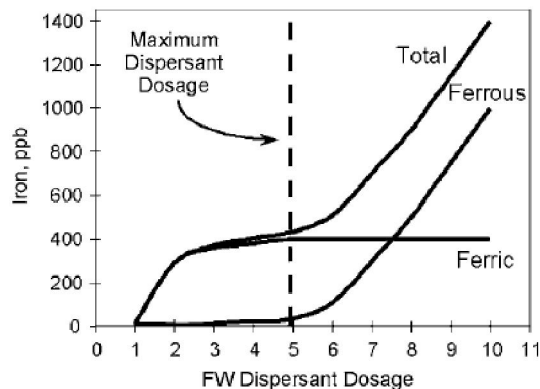
³ Wick boiling

⁴ Trapping

⁵ Fe₃O₄

⁶ Schikorr

⁷ Total Iron



شکل ۱. مقدار تزریق ماده بازدارنده و مقادیر آهن در خروجی بخش تحتانی یک بویلر [۱۱]

۴- امولسیون

امولسیون هنگامی به وجود می‌آید که مواد آلی انحلال‌ناپذیر در تماس با آب قرار می‌گیرند. این پدیده ممکن است به دو صورت امولسیون آب در هیدروکربن نظیر آن‌چه در فرآیندهای استخراج و جداسازی نفت وجود دارد یا امولسیون هیدروکربن در آب مانند آن‌چه در واحدهای الفین با آن مواجه می‌شویم؛ باشد. امولسیون از لحاظ کیفی متأثر از پارامترهای زیر می‌باشد:

- نسبت روغن به آب (غیرقطبی به قطبی)
- خواص ماده شیمیایی اضافه شده به سامانه و غلظت آن
- دما
- مواد شیمیایی پایدار کننده
- اندازه ذرات و...

۵- اکسیژن محلول در آب^۱

خوردگی ناشی از حملات اکسیژن به سطح فلز^۲، که از نوع خوردگی محلی می‌باشد؛ به خوردگی حفره‌ای^۳ معروف است که مکانیسم بروز این پدیده و نمایی از آن در معادلات ذیل و شکل ۲ آمده است. این نوع خوردگی می‌تواند منجر به ایجاد رسوب توسط ذرات آهن بر روی سطح انتقال حرارت و حتی بیش حرارت^۴ نیز گردد.

خوردگی توسط اکسیژن یک واکنش الکتروشیمیایی می‌باشد. ذرات آهن در آب نقش آند (الکترون‌دهنده) و اکسیژن نیز نقش کاتد را بازی می‌کند.

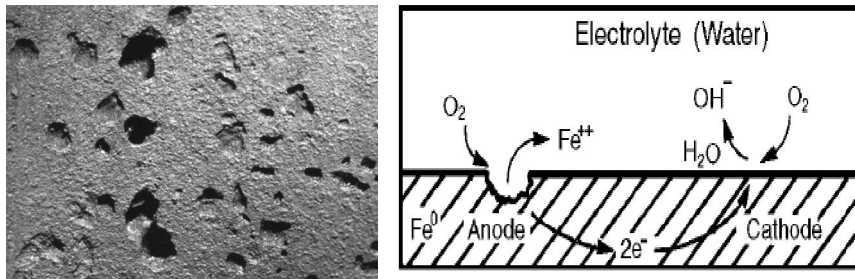


^۱ Dissolved O₂

^۲ O₂ Attack

^۳ Pitting

^۴ Overheating



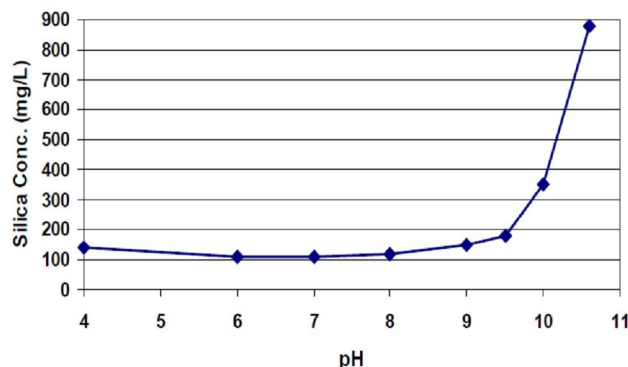
شکل ۲. نمایی از نحوه ایجاد خوردگی حفره‌ای (مکانیسم واکنش - عکس از خوردگی حفره‌ای) [۱۹]
 قابل توجه است به ازای هر ۳۰ درجه فارنهایت افزایش دما، نرخ خوردگی در فلز دو برابر خواهد شد. برای مثال نرخ خوردگی توسط اکسیژن در یک بویلر که دارای فشار و دمای عملیاتی به ترتیب ۴۰۰ psig و ۴۴۴ درجه فارنهایت می‌باشد، ۲۵۶ برابر خوردگی آن در دمای محیط می‌باشد.

۶- وجود سیلیس در آب

رسوبات سیلیس در آب‌های صنعتی به دو دسته رسوب در اثر نشست^۱ و رسوب به‌صورت تکه یا ذره‌ای^۲ تقسیم‌بندی می‌شود. دسته نخست در هنگامی که سیلیس مونومری (یا اسید سیلیسیک^۳) پلیمر می‌شود؛ بر روی سطوح مبدل و دسته دوم ناشی از تجمع کلونیدها است که طی پلیمریزاسیون بر روی سطوح تجهیزات می‌نشیند.

کنترل مناسب سیلیس در آب در گرو درک مناسب از ترکیبات سیلیسی موجود در آب است. حلالیت سیلیس در آب وابسته به چندعامل شامل pH، دما، یون‌های دیگر موجود در آب و اشکال مختلف موجود در آب از سیلیس می‌باشد. در شکل ۳ حلالیت سیلیس؛ براساس تابعی از pH محلول نشان داده شده است.

همان‌طور که در این شکل مشاهده می‌شود؛ مقدار سیلیس با افزایش pH از میزان ۹/۵ تا ۱۰/۵ افزایش می‌یابد.



شکل ۳. حلالیت سیلیکات براساس مقدار pH [۱۴]

¹ Precipitation fouling

² Particulate fouling

³ H₄SiO₄



حلالیت نمک‌های سیلیکات نظیر سیلیکات منیزیم با افزایش دما کاهش می‌یابد و این درحالی است که حلالیت سیلیس با افزایش دما افزایش می‌یابد.

در صورت وجود غلظت زیاد یون‌های منیزیم (Mg^{2+})، کلسیم، کربنات و فسفات در سامانه‌های عملیاتی در pH بالغ بر ۸/۵ امکان تشکیل رسوبات سیلیکات منیزیم وجود دارد.

پتانسیل تشکیل رسوب سیلیس زمانی که مقدار سیلیس در سامانه بیش از ۱۴۰ ppm افزایش می‌یابد. هنگامی که غلظت سیلیس در آب بیش از مقدار ذکر شده باشد؛ اسید سیلیسیک شکل گرفته و طی واکنش پلیمریزاسیون، رسوبات کلئوئیدی پلی‌سیلیسیک بر روی سطوح انتقال حرارت تجمع می‌یابد. به‌طور کلی رسوبات سیلیس بر روی سطوح انتقال حرارت طی سه روند تشکیل می‌شود:

الف) چگالش و انباشتگی اسید مونومریک سیلیسیک^۱ بر روی سطح جامد در تماس با گروه OH (ب) اسید سیلیسیک پلیمر شده یا رسوب کلئوئیدی

ج) سیلیس آمورف بیوژنیک^۲ با زندگی موجودات زنده (ارگانسیم)

در صورت وجود یون‌های چند ظرفیتی فلزی یا ذرات ناشی از خوردگی در جریان آب، نرخ رسوب گرفتگی نوع مذکور تشدید می‌گردد. امجد و یورک^۳ در مطالعات خود به این نتیجه رسیدند که مواد شیمیایی پلیمری بر پایه کولپلیم‌های کاتیونی، بازدارنده‌های مناسب ضد پلیمریزاسیون سیلیس محسوب می‌شوند [۱۰، ۱۱، ۱۸ و ۱۹].

کاهش بروز رسوب و خوردگی

۱- کلیات

دو روش کلی برای جلوگیری یا کاهش رسوب و فولینگ ناشی از ذرات آهن وجود دارد:

الف) روش مکانیکی-کنترل سیکل تغلیظ، فیلتراسیون و...

ب) روش شیمیایی-استفاده از مواد شیمیایی ضد خوردگی^۴ و پراکنده‌سازها^۵

اغلب موادی که در روش مذکور به کار می‌روند؛ عبارتند از:

- مواد ضد رسوب: پلی فسفات‌ها، فسفونات‌ها، آکریل اسید و... (پلی فسفات‌ها برای کنترل

خوردگی و تشکیل رسوبات کربنات کلسیم و فسفونات‌ها برای کنترل تشکیل رسوبات

کربنات کلسیم، سولفات باریم، سولفات کلسیم و غیره به کار می‌روند)

- مواد ضد خوردگی: مولبیدات، اورتوفسفات، پلی فسفات، بنزوتیازول^۶ و...

- پراکنده‌سازها: اکریلیک پلیمری و...

راهکارهای دیگر کاهش امولسیون؛ عبارتند از:

¹ Monomeric silicic acid

² Biogenic

³ Amjad and Yorke

⁴ Corrosion inhibitors

⁵ Dispersants

⁶ Benzotriazole

الف - تنظیم pH

ب- جداسازی بر اساس ثقل یا نیروی گریز از مرکز

ج- ائتلاف گره‌های صافی دار

د- ائتلاف گره‌های الکترواستاتیک

ی- فرآیندهای غشایی و ...

مواد معلق و کلوئیدی باعث افزایش کدورت^۱ آب می‌شود. نوع، اندازه و غلظت ذرات بر روی رفتار سامانه‌های خنک‌کننده گاز کراکینگ، تجهیزات تصفیه آب فرایندی و تولید بخار رقیق‌کننده می‌گردد. این نوع ذرات به دسته‌های زیر تقسیم‌بندی می‌شوند:

- مواد غیر آلی؛ نظیر رسوبات غیرآلی، ذرات حاصل از خوردگی^۲ و..

- مواد منعقدکننده بر پایه آلومینیوم و آهن

- مواد آلی

حفظ اکسیدهای آهن به صورت محلول در آب و به فرم پراکنده^۳ می‌تواند منجر به عدم ایجاد رسوب در مبدل‌های حرارتی گردد. معمولاً اکسیدهای آهن موجود در سامانه‌های فوق‌الذکر؛ مگنتیت (Fe_3O_4) و هماتیت (Fe_2O_3) می‌باشد که منجر به ایجاد رسوب می‌گردد.

چهار روش برای کنترل اکسیدهای آهن وجود دارد؛ که عبارتست از:

- تزریق مواد شیمیایی ضد خوردگی^۴

- تثبیت یون‌های Fe(II) و Fe(III) در آب

- جداسازی اکسیدهای آهن از سامانه‌ها (فیلتراسیون)

- استفاده از ماده یا مواد پراکنده‌ساز اکسیدهای آهن^۵

خوردگی توسط اکسیژن محلول در آب را می‌توان توسط مواد شیمیایی به نام اکسیژن‌زدا^۶ کاهش داد. این مواد را قبل از ورود آب به بویلر به آب اضافه می‌کنند. نظر به این که در سامانه تولید بخار در واحدهای الفین امکان وجود اکسیژن وجود دارد؛ اغلب سازنده‌های واحدهای الفین توصیه می‌نمایند که به همراه ماده خنثی‌کننده یک ماده اکسیژن‌زدا مورد استفاده واقع شود و آن هم به این دلیل است که به دلیل عدم امکان حذف مکانیکی اکسیژن در سامانه آب خنک‌کننده و آب فرایندی تنها راه موجود تصفیه به کمک مواد شیمیایی می‌باشد. اکسیژن می‌تواند توسط بخار ورودی به کارخانه از سامانه فشار شکن^۷ وارد سامانه تولید بخار رقیق‌کننده شود و با افزایش دما در بخارسازها (مخزن/برج) توسط ریبولرها در سامانه رها و خوردگی ایجاد نمایند.

¹ Turbidity

² Corrosion products

³ Dispersed

⁴ Corrosion inhibitors

⁵ Iron oxide dispersant

⁶ O₂ Scavenger

⁷ Let Down

مشهورترین ماده اکسیژن‌زدا مورد استفاده در بویلرها هیدرازین و دی‌اتیل هیدرواکسیل آمین می‌باشد. واکنش هیدرازین با اکسیژن محلول در آب به شرح ذیل است:



در محاسبات تئوری، مقدار هیدرازین لازم برای زدایش اکسیژن به صورت یک به یک می‌باشد.

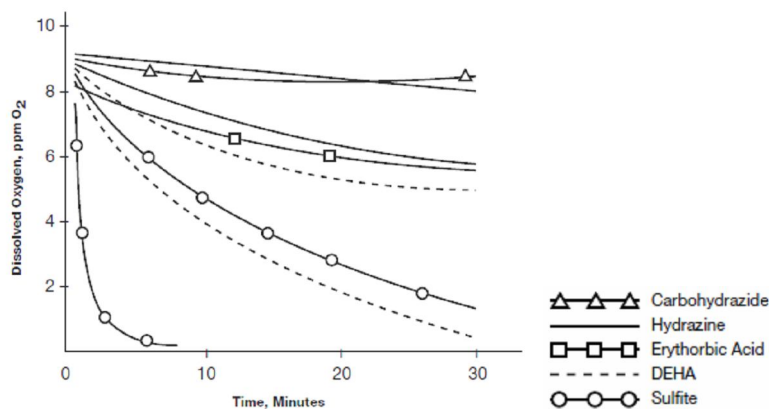
$$\frac{32 \frac{g}{mol} \text{Hydrazine}}{32 \frac{g}{mol} \text{Oxygen}} = 1 \quad (۷)$$

در عمل برای زدایش مناسب اکسیژن یک واحد بیشتر هیدرازین به سامانه اضافه می‌شود؛ به گونه‌ای که معمولاً برای تصفیه مناسب باید در بلودان بویلر حداقل ۱ ppm از ماده مذکور وجود داشته باشد. این ماده می‌تواند بازدهی خوبی در حذف اکسیژن در آب خنک‌کننده و آب فرایند در واحدهای الفین داشته باشد و خوردگی در اثر وجود اکسیژن در بخارسازها را حذف کند.

ماده دی‌اتیل هیدرواکسیل آمین علاوه بر این که یک اکسیژن‌زدای فرار می‌باشد؛ مانند یک غیرفعال کننده فلز^۲ نیز عمل می‌نماید. این ماده به صورت زیر با اکسیژن محلول در آب واکنش می‌دهد.



به صورت تئوری ۱/۴ واحد از ماده دی‌اتیل هیدرواکسیل آمین با یک واحد اکسیژن واکنش می‌دهد. لکن در عمل نسبت تزریق ۱:۳ در نظر گرفته می‌شود. همان‌طور که در شکل زیر مشخص است این ماده در آبی با pH=۸/۵ و دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد، مقدار اکسیژن محلول در آب را از ۹ ppm طی ۱۰ دقیقه به ۴ ppm می‌رساند و نسبت به خیلی از مواد اکسیژن‌زدا در دمای پایین نرخ واکنش زیادی با اکسیژن را دارا می‌باشد.



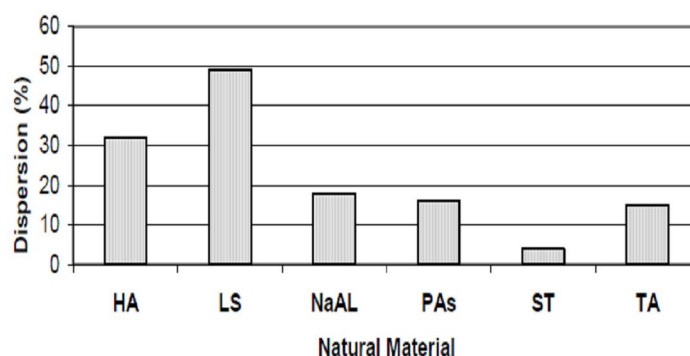
شکل ۴. واکنش چند نمونه اکسیژن‌زدا در آبی با pH=۸/۵ و دمای ۲۱ درجه سانتی‌گراد [۱۸]

¹ DEHA

² Metal passivator

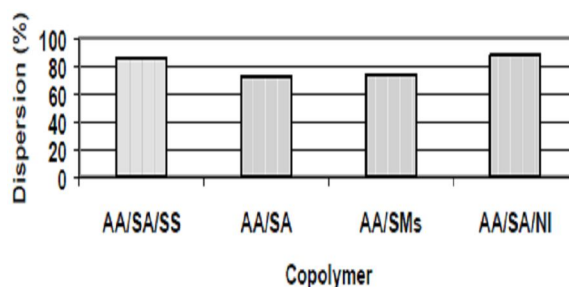
۲-۴ مواد پراکنده‌ساز^۱

این مواد به دو دسته پلیمرهای طبیعی و مصنوعی قابل استفاده می‌گردد. استفاده از پلیمرهای طبیعی پراکنده‌ساز در قرن نوزدهم مرسوم گردید. این مواد برای کنترل رسوبات در سطوح بویلر، با موادی آلكالی نظیر هیدروکسید سدیم/ پتاسیم یا کربنات سدیم مخلوط و مورد استفاده واقع شدند. مواد طبیعی توانایی متوسط در پراکنده‌سازی دارند و منجر به برخی زیان‌ها از قبیل تغییر کیفیت آب، پایداری و رنگ و در برخی موارد با تزریق بیش از حد آن رسوبات صمغ مانند تشکیل می‌شوند و در دمای زیاد فعالیت خود را از دست می‌دهند. در شکل زیر میزان توانایی پراکنده‌سازی اکسیدهای آهن توسط چند نوع ماده پراکنده‌ساز آورده شده است.



شکل ۵. پراکنده‌سازی اکسیدهای آهن توسط مواد پراکنده‌سازهای طبیعی در دمای محیط [۱۳]

استفاده از مواد پلیمر مصنوعی پراکنده‌ساز (نظیر پلی کریلات‌ها^۲، متاکریلات‌ها^۳، پلی‌اکریل آمید هیدرولیز شده، کوپلیمرهای اسید اکریلیک/ اکریل آمید) نیز در دهه ۱۹۵۰ رونق یافت. در شکل ۶، درصد پراکنده‌سازی چند نمونه از مواد شیمیایی کوپلیمر پراکنده‌ساز آورده شده است. پلیمرهای مصنوعی مورد استفاده در آن زمان هموپلیمرهای آکریلیک با جرم مولکولی زیادی ($M_w > 100,000$) بودند که با گذشت زمان پلی‌آکریلات‌ها با جرم مولکولی کم ($M_w < 10,000$) و نیز پلی‌متاکریلات‌ها با عملکرد بهتر مورد استفاده قرار گرفتند.

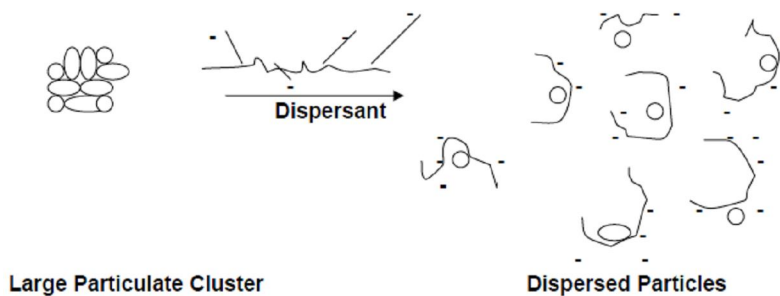


شکل ۶. پراکنده‌سازی اکسیدهای آهن توسط کوپلیمرها [۱۳]

¹ Dispersant

² Polyacrylates

³ Methacrylates



شکل ۷. نحوه پراکنده نمودن توده ذرات توسط ماده پراکنده ساز [۱۳]

نحوه پراکنده سازی توده ذرات توسط مواد شیمیایی پراکنده ساز در شکل ۷ آمده است. قابل ذکر است که مقدار و ماهیت ناخالصی های موجود در آب؛ بر روی عملکرد مواد شیمیایی پراکنده ساز تأثیر می گذارد [۱۲، ۱۱، ۱۳، ۱۸، ۱۴، ۱۹].

نتیجه گیری

کاهش رسوب گرفتگی در ناحیه مورد بررسی با حفظ بازدهی تجهیزات تصفیه، برج های خنک کننده و شرایط مناسب آب از طریق کنترل و پایش موارد مهم و مؤثر بر عملکرد ناحیه تصفیه آب و تجهیزات تولید بخار رقیق کننده نظیر تنظیم pH آب، مقدار تزریق مواد شیمیایی و مقدار اکسیژن و... میسر می گردد، که به تفضیل در این تحقیق آورده شده است. براساس نتایج حاصل از این تحقیق مشاهده می شود که یکی از مهمترین و مؤثرترین روش های کاهش رسوب گرفتگی در ناحیه مذکور؛ نصب آنالایزر پایش آنلاین اکسیژن محلول در آب در جریان ورودی به مخزن/برج تولید بخار رقیق کننده می باشد. سنجش اکسیژن محلول در آب را با این وسیله ممکن و می توان مقدار تزریق ماده اکسیژن زدا و ماده شیمیایی خنثی کننده در ناحیه مذکور را تنظیم نمود. قابل ذکر است که در واحدهای الفین، این آنالایزر پیشنهادی؛ تاکنون وجود نداشته است.

کلمات اختصاری

HA: humic acid

LS: lignosulfonate

NaAL: sodium alginate

PAs: polyaspartic acid

ST: starch

TA: tannic acid

AA/SA/SS: Poly (acrylic acid: sulfonic acid: sulfonated styrene) or acrylate terpolymer

AA/SA: Poly (acrylic acid: sulfonic acid) or acrylate copolymer

AA/SMs: Poly (acrylic acid: sulfonated monomers) – competitive copolymer

AA/SA/NI: Poly (acrylic acid: sulfonic acid: nonionic) or Poly (AA: SA: NI) – competitive terpolymer

منابع

۱. فرهاد قدیانلو، شاپور تقی پور، راهکارهای کاهش فولینگ در نواحی مختلف واحدهای الفین، ماهنامه بین المللی نفت، گاز و انرژی، سال دوم، شماره ۱۰، دی ۱۳۹۰
۲. فرهاد قدیانلو، مسعود قنواتی، حسن شاه قلی-بررسی پدیده فولینگ در مبدل‌های تولید بخار رقیق‌سازی واحدهای الفین-اولین همایش ملی توسعه در صنایع نفت، گاز و پتروشیمی-اردیبهشت ۱۳۹۰
3. Timothy M.Zygula,Randall A.Sommefeldt “Troubleshooting an ethylene quench water column”, AIChE national meeting, pp. 3-6, 2005.
4. Zygula T, Sommer feldt R, Sprague M, Darbonne T, “Troubleshooting An Ethylene Quench water column”, AIChE, National meeting, Spring-April 1, pp. 2-3, 2005.
5. Tan peck luan, “Quench oil tower fouling”, 6th regional olefins producers technical committee meeting, 2001, pp. 2-4.
6. Timothy M.Zygula, Randy sommerfeldt, ”Revising an Ethylene feed Saturator for Increased reliability, ALChE”, National Meeting, Louisiana, spring 2003.
7. S. De Hann, B. stancoto, B. Sullivan “The impact of fouling & corrosion on ethylene plant efficiency “, 21st, Ethylene producers' conference, AIChE, New York, spring 2009, pp. 832-844
8. P. Lucas, F. Hisbergues, J.H. Kim, Y.W. Park, J. Tedesco, K, Venkatanath, Preventing Fouling in Oil Quench Towers, Mar 2009 ,GE Water and Process technology, pp. 2-5. (www.ge.com/water)
9. V. Mulyandasari, Separator vessel selection and sizing-Practical Engineering Guidelines for Processing Plant Solutions, KLM Technology Group, Malaysia, Jan 2011, pp. 8-20. (www.klmtechgroup.com)
10. H. Kenneh E. Boiler Operator's Handbook, Fairmont Press, Inc, 2005, pp. 167-186.
11. F. Colin, Boiler Water Treatment, Principles and Practice, Volumes I-II, 2002, pp. 385-430, Chemical Publishing Company Inc.
12. A. Ezzati, E. Gorouhi, T. Mohammadi, Separation of water in oil emulsion using microfiltration, Desalination 185, 2005, pp. 371-382.
13. Z. Amjad, R. W. Zuhl, P.E. The Influence of Water System Impurities on the Performance of Deposit Control Polymers as Particulate Dispersants, Association of Water Technologies, Inc., Annual Convention, 9 to 13 October 2001, Dallas, TX, pp. 3-17, (www.carbosperse.com)
14. Z. Amjad ,R. W. Zuhl, Silica Control in Industrial Water Systems with a New Polymeric Dispersant, Association of Water Technologies, Inc., Annual Convention & Exposition. The Westin Diplomat, Hollywood, Florida, August 26 - 29, 2009, pp. 2-12, (www.carbosperse.com)
15. K. S. Mohr, How oil-water separators work and how to use them, pp. 1-10, www.oilandwaterseparator.com
16. Phasesep A/S series liquid/liquid coalescers, pp. 1-4, www.pall.com
17. Liquid-Liquid coalesce design manual, pp. 1-3, and www.acsseparations.com
18. Oxygen Scavengers, Arkema Company, pp. 1-4, www.eorganicchemicals.com
19. Oxygen Scavengers –questions and answers, pp. 2-3, www.nalco.com