

بررسی خوردگی در برج احیا آمین پالایشگاه دوم پارس جنوبی با استفاده از شبیه ساز فرآیندی در واحد شیرین سازی گاز و کاهش نرخ خوردگی به کمک کنترل متغیرهای فرآیندی

رضا قربانی^{۱*}، اسماعیل جعفری^۲

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۴/۱۹، ش.ص: ۱۰۴-۹۱، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۵/۱۳)

چکیده

پدیده مخرب خوردگی به عنوان یکی از معضلات مهم در واحدهای شیرین سازی پالایشگاههای گاز کشور شناخته شده است که اغلب، در برج احیاء آمین و نواحی تشکیل میعان فازهای بخار غنی از دی اکسیدکربن رخ می دهد. یکی از مهم ترین علل فرآیندی این معضل، کاهش دمای آمین ورودی به پایین تر از دمای بازه ایمن عملیاتی است. مطابق با شبیه سازی فرآیندی انجام شده با استفاده از نرم افزار پرومکس، در صورت افت دمای آمین ورودی به برج احیاء، انجام عمل دفع گازهای اسیدی، عمدتاً در پایین برج و همچنین جوش آورنده مربوطه صورت می گیرد که با توجه به جنس بدنه (فولاد کربنی ۵۱۶)، بروز مکانیزمهای تخریب ناشی از دی اکسیدکربن محتمل خواهد بود. بررسی کوپنهای نصب شده در واحد شیرین سازی گاز، نشانگر افزایش نرخ خوردگی است که در صورت عدم کنترل شرایط فرآیندی در چرخه آمین، می تواند تا ۱،۲۷ میلیمتر در سال افزایش یابد. تصاویر میکروسکوپ استریو و شناسایی ترکیبات محصولات خوردگی به وسیله پراش اشعه ایکس، موارد فوق را تایید می کند. در پایان، متناسب با دیدگاه و استراتژی هر پالایشگاه و همچنین در نظر گرفتن هزینه چرخه زمان عمر، راهکارهای متفاوتی جهت کنترل دمای آمین به برج در محدوده امن عملیاتی بیان شده است. راه کارهای فوق شامل طراحی و افزودن یک مبدل حرارتی جدید و یا تمیز کاری ادواری به منظور حذف رسوبات تشکیل شده در مبدل صفحه ای آمین - آمین ارائه شده است.

واژه های کلیدی: شیرین سازی گاز، برج احیا، خوردگی CO₂، شبیه سازی فرآیندی، متیل دی اتانول آمین.

^۱ - کارشناس ارشد مهندس مواد - خوردگی و حفاظت از مواد، مجتمع گاز پارس جنوبی، پالایشگاه دوم، بازرسی فنی

^۲ - استادیار گروه مهندسی مواد، واحد شیراز، دانشگاه آزاد اسلامی، شیراز، ایران

*- نویسنده مسئول: rezaghgh@yahoo.com

پیشگفتار

واحد شیرین سازی گاز شامل سه بخش اصلی جداسازی، جذب و احیاء است. در بخش جداسازی، گاز ترش دریافت شده از واحدهای بالا دستی با فشار ۶۷،۱ بار و دمای ۲۴،۴ درجه سانتی گراد وارد یک جدا کننده سه فاز^۱ می شود تا فازهای مایعات، لجن ها و گازهای وارد شده به این سیستم جداسازی و تفکیک گردند. گاز جدا شده در این مرحله، می بایست از فیلترهایی از قبیل فیلتر ذرات جامد^۲ و فیلتر جدا کننده هیدروکربن ها^۳ عبور نماید. فیلتر ذرات جامد جهت جداسازی ذرات جامدی که طی عملیات استخراج ایجاد شده اند و یا ذرات جامد ناشی از خوردگی که همراه گاز وارد این واحد شده اند، مورد استفاده قرار می گیرد. سپس گاز وارد فیلتر جداکننده هیدروکربن ها و مایعات فیلتر جمع کننده می شود تا از ورود این مواد به برج جذب جلوگیری شود. حضور این مواد در برج جذب، موجب ایجاد کف بر روی سینی های برج شده که موجب اختلال در فرآیند خواهد شد [۱، ۲]. شکل ۱ شماتیک چیدمان یک پکیج فیلتراسیون در واحد شیرین سازی گاز را که شامل بخش جداسازی ذرات ریز، هیدروکربن ها و ناخالصی های محلول آمین است نشان می دهد.

پس از حذف توده های مایع و ذرات جامد، گاز ترش وارد برج جذب می شود. در این برج که حاوی سینی های متعددی از جنس فولاد زنگ نزن آستنیتی ۳۱۶ است، گاز ترش با محلول آبی ۴۵ درصد وزنی متیل دی اتانول آمین^۴ تماس داده می شود که منجر به جذب گاز H₂S و مقداری از CO₂ توسط آمین می گردد که در خروجی برج، مقدار این گازها می بایست به حد مجاز برسد [۳، ۴]. به این ترتیب آمین سبک^۵ به آمین سنگین^۶ تبدیل می شود و در مرحله بعد آمین غلیظ به بخش احیاء فرستاده می شود تا گازهای اسیدی از آمین جدا شده و خود آمین پس از احیاء مجدد، در چرخه واحد شیرین سازی گاز وارد و مورد استفاده مجدد قرار گیرد.

گازهای اسیدی عمدتاً شامل H₂S و CO₂ موجود در

آمین سنگین، به وسیله تماس غیر همسو با بخار در یک ریویولر جدا می شوند [۵، ۶]. احیای حرارتی برای شکست پیوندهای بین مولکولی آمین با H₂S و CO₂ ضروری است. قسمت عمده احیاء آمین می بایست در بالای برج که بدنه آن دارای روکش^۷ از جنس فولاد زنگ نزن آستنیتی از نوع ۳۱۶ است انجام گیرد. لازم به ذکر است که در صورت انجام احیاء آمین مطابق با بازه ایمن عملیاتی، بروز خوردگی و فعال شدن مکانیزم های خوردگی ناشی از گاز CO₂ قابل انتظار نخواهد بود. ادامه روند خوردگی با نرخ بالا می تواند سبب کاهش عمر مفید تجهیزات، نشتی ها، توقف تولید، خطرات زیست محیطی و جانی گردد [۷-۹]. به همین سبب تلاش شده تا با بررسی های دقیق و موشکافانه دلایل و علل این خوردگی ها شناسایی شده و راهکاری جهت رفع آن ها ارائه گردد. در این پژوهش علاوه بر بررسی راهکارهای ارائه شده، ارزیابی نقاط ضعف و قوت آن ها مشخص شده که با توجه به استراتژی مشخص در هر شرکت پالایشگاهی می تواند مورد استفاده قرار گیرد.

مواد و روش ها

در این پژوهش مناطق تحت تاثیر از مکانیزم های خوردگی در برج احیای آمین، مورد بازرسی های دقیق قرار گرفت و پس از انجام آنالیزهای لازم از رسوبات و آمین در گردش، ارائه راهکارهای عملیاتی با تکیه بر شواهد به دست آمده صورت پذیرفته است. جهت درک علل تخریب و خوردگی های به وجود آمده در برج احیای آمین، از نرم افزار تخصصی شبیه ساز فرآیند پرومکس استفاده شده است. همچنین تاثیر متغیرهای فرآیندی همچون دمای آمین ورودی به برج بر روی عوامل تاثیر گذار بر روی خوردگی از قبیل غلظت گازهای اسیدی در نواحی پایینی برج شبیه سازی شده است. در ادامه، محلول آمین موجود در تجهیزات به وسیله آمون کروماتوگرافی یونی مورد آنالیز قرار گرفته که برای این منظور از دستگاه Waters و نرم افزار 3.4 میلیوم^۸ جهت شناسایی و تعیین غلظت آنیون های موجود در محلول آمین استفاده شده است.

5 -Lean Amine

6 -Rich Amine

7 - Metallic cladding

8 -Millennium

1- Feed gas knock out drum

2- Cartridge filter

3 -Charcoal filter

4- Methyl Di Ethanol Amine (MDEA)



شکل ۱- چیدمان یک پکیج فیلتراسیون در پارس جنوبی که به منظور جداسازی ذرات ریز، هیدروکربن‌ها و ناخالصی‌های محلول آمین استفاده می‌گردد

در شبیه سازی فرآورش گاز با متیل دی اتانول آمین و دیگر محققین [۱۱-۱۳] در زمینه‌های شبیه سازی فرآیندی، خوردگی ناشی از دی اکسید کربن [۱۴] و ... نام برد. در نتیجه، استفاده از شبیه سازی فرآیندی و بررسی همزمان ریز پارامترها در داخل برج احیا همانند غلظت دفع گازهای اسیدی و پایش اثرات حاصله بسیار تاثیر گذار خواهد بود.

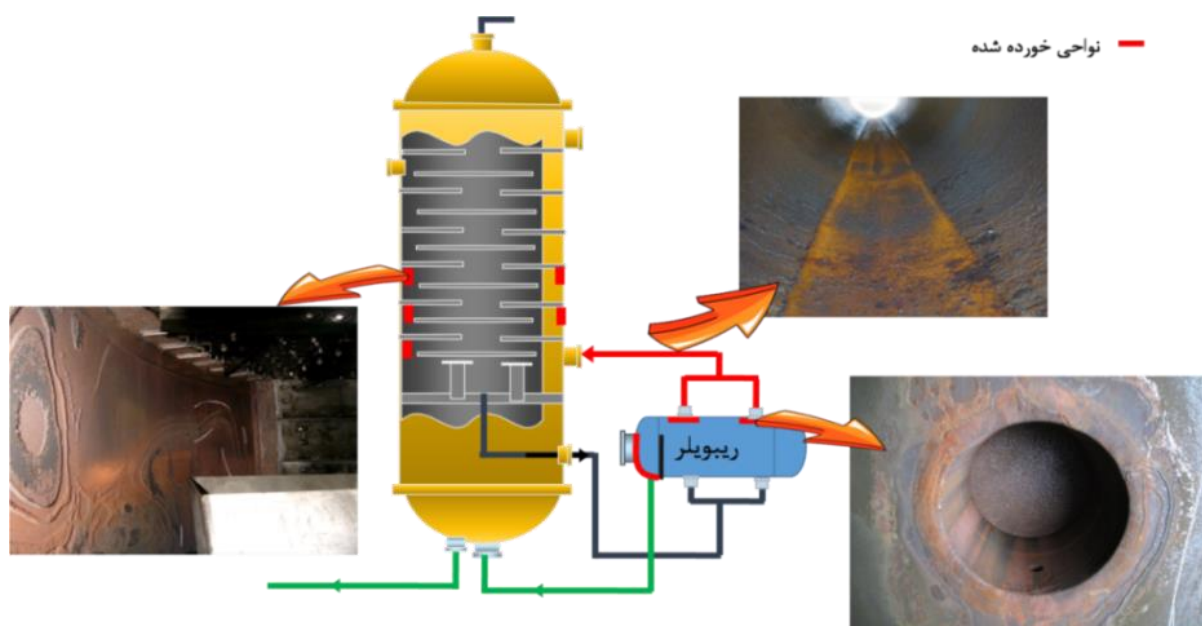
نتایج و بحث

بررسی‌ها نشان می‌دهد که مناطق خاصی از برج احیا دچار خوردگی شدیدی شده‌اند در حالی که دیگر مناطق دچار آسیب جدی نشده‌اند. مشاهدات حاکی از آن است که خوردگی‌ها در نیمه پایینی برج و در مکان‌هایی که جنس بدنه از فولاد ساده کربنی است، رخ داده است. در واقع خوردگی بدنه برج از قسمت زیرین سینی‌های پایین برج شروع شده و به مرور زمان به قسمت زیرین سینی‌های بالاتر گسترش یافته است. شکل ۲، نمایی شماتیک از نواحی بروز خوردگی در برج احیای آمین را نشان می‌دهد.

شناسایی ترکیبات رسوب‌ها و محصولات خوردگی به وسیله پراش اشعه ایکس (XRD) و با استفاده از اشعه $K\alpha$ آند مس در محدوده 2θ ، ۱۰ تا ۹۰ درجه صورت پذیرفته است. بررسی مورفولوژی سطح کوبن‌های خورده شده واقع در قسمت‌های مختلف واحد شیرین سازی نیز به کمک میکروسکوپ استریو (Dino Lite - AM 4815) انجام شده است.

پیشینه پژوهش

اگر چه بررسی‌هایی در زمینه اثرات فرآیندی و خوردگی در واحدهای شیرین سازی گاز با متیل دی اتانول آمین انجام شده، با این وجود تحقیق‌های دقیق مبتنی بر جمعیت و ترکیب نتایج شبیه ساز فرآیندی و همچنین داده‌های میدانی همانند کوبن‌های خوردگی، آنالیز گرماتوگرافی یونی محلول همراه با ترکیب شناسی و ریز ساختار مقطع خورده شده صورت نگرفته است. بطور مثال، در پژوهش‌های گذشته، می‌توان از تحقیقات شانگ و همکاران [۱۰]



شکل ۲- برج احیا در واحد شیرین سازی گاز و مکان های وقوع خوردگی (به رنگ قرمز) درون برج احیا و ریبویلر واحدهای شیرین سازی گاز

دوم به روش کروماتوگرافی یونی مورد آنالیز قرار گرفت (جدول ۱). حضور اسیدهایی از قبیل اسید استیک، اسید پروپیونیک، اسید ساکسینیک و اسید فرمیک در آنالیز آمین تایید شده و از میان محصولات ناشی از اکسیداسیون آمین، تنها مقدار یون استات است که تا حدی قابل توجه بوده و مقادیر دیگر موارد، اندک و قابل چشم پوشی بوده است.

بنابراین با حذف احتمال خوردگی ناشی از اکسیژن، فرضیات دیگری همچون نقش گازهای اسیدی مانند H_2S ، CO_2 و بخار اسیدهای موجود در فاز مایع بر روی افزایش نرخ خوردگی قوت می گیرد. محققین نشان داده اند که تاثیر اسیدهای آلی بر روی نرخ خوردگی در مقایسه با تاثیر گازهای H_2S و CO_2 بسیار ناچیز است [۱۸].

مطابق با نتایج بازرسی های صورت گرفته، خوردگی از قسمت زیر سینی بالایی شروع شده و در ادامه به قسمت های پایین تر کشیده شده است. نکته قابل توجه در این تصویر عدم گسترش خوردگی به نواحی پایین تر است که دلیل آن می تواند حضور فیلمی از آمین به صورت مایع باشد؛ زیرا آمین در فاز مایع یک بازدارنده قلیایی قوی است و باعث خنثی شدن کندانس های غنی از CO_2 می شود [۱۵، ۱۶]. بنابراین همه شواهد حاکی از بروز خوردگی در فاز بخار است و مناطق تر شده توسط آمین مصون از خوردگی هستند. به طور معمول خوردگی در فاز بخار ناشی از وجود گازهای اسیدی و همچنین نفوذ اکسیژن در سیستم است [۱۷].

به منظور مشخص شدن وجود اکسیژن و گازهای اسیدی در سیستم، نمونه هایی از محلول آمین پالایشگاه

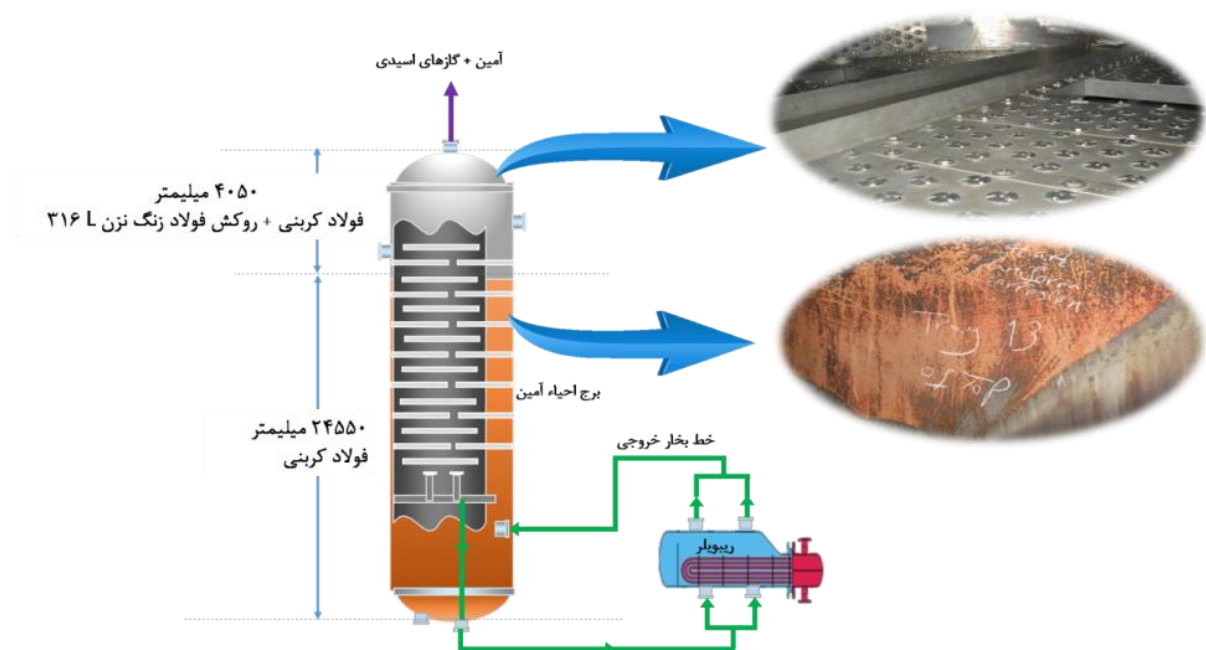
جدول ۱- نتایج آنالیز کروماتوگرافی یونی نمونه های آمین در پالایشگاه

آنیون	کلراید	سولفیت	سولفات	فسفات	تیوسولفات	ساکسینات	فرمات	استات	پروپیونات	بوتیرات
غلظت (ppm)	۱۹	۴	۵۴	۴	۱۸	۱۴۵	۱۰۳	۱۶۱۰	۱۶۴	۱۳۴

تحت چنین شرایطی و با توجه به اینکه محلول آمین حاوی ۵۵ درصد وزنی آب می‌باشد، گاز دی اکسید کربن آزاد شده در آب میعان یافته حل شده و فاز اسیدی بسیار خورنده شکل خواهد گرفت. به منظور راستی آزمایشی و اطمینان از این فرضیه، بررسی‌های متعددی با استفاده از نرم افزار پرومکس و در بازه متفاوتی از دمای ورودی آمین سنگین به برج احیاء صورت گرفت. در این بررسی‌ها با تغییر مقادیر دما، متغیرهای موثر بر نرخ خوردگی از قبیل نسبت جرم به حجم H_2S و CO_2 در آمین سبک خروجی پایش گردید. نتایج این شبیه سازی در جدول ۲ آورده شده است.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، دمای عملیاتی بهینه ورود خوراک به برج احیاء که منجر به بیشترین میزان آزاد سازی گازهای اسیدی در ابتدای برج می‌گردد، همان دمای طراحی که برابر ۱۱۰ درجه سانتی گراد است بدست آمده است.

بدین ترتیب می‌توان دلیل اصلی وقوع خوردگی در فاز بخار برج احیای آمین را گازهای اسیدی CO_2 و H_2S دانست که به خوبی در بخش بالایی برج احیا از محلول آمین جدا نشده‌اند. وقتی دمای فرآیند به هر دلیلی به زیر حداقل دمای مشخصه فرآیند یعنی ۹۳ درجه سانتیگراد می‌رسد، عمل دفع گازهای اسیدی از آمین در بالای برج به خوبی رخ نمی‌دهد و موجب بروز خوردگی در قسمت‌های تحتانی برج مطابق با شکل شماره ۳ می‌شود. در طراحی برج احیاء، به لحاظ ملاحظات اقتصادی، فقط بخشی از تجهیز که در معرض بیشترین غلظت از آزاد شدن گازهای اسیدی می‌باشد که حدوداً ۴ متر بالای آن را شامل می‌شود. با روکش کاری فلزی از جنس فولاد زنگ نزن آستنییتی L ۳۱۶ محافظت می‌گردد. بدیهی است که اگر دمای ورودی آمین سنگین به برج احیاء، مطابق با بازه ایمن عملیاتی تنظیم گردد، مشکلات ناشی از خوردگی ناشی از CO_2 به حداقل ممکن خواهد رسید. حال اگر شرایط متفاوت گردد و به هر دلیل دمای ورودی به پایین‌تر از محدوده ایمن عملیاتی کاهش یابد، انحلال گازهای اسیدی در آب افزایش می‌یابد و در قسمت تحتانی برج که از جنس فولاد کربنی است موجب بروز خوردگی خواهد شد.



شکل ۳- برج احیاء و مشخصات جنس بدنه

جدول ۲- اثرات تغییرات دمای آمین ورودی بر غلظت H_2S و CO_2 آمین خروجی از برج با استفاده از شبیه ساز فرآیندی

پرومکس

آنالیز آمین سبک خروجی		
دما (°C)	میزان H_2S نسبت جرم به حجم	میزان CO_2 نسبت جرم به حجم
۸۸	۴۵۷٫۹۱	۱۴۶٫۲۳۶
۸۹	۴۵۷٫۷	۱۴۳٫۶۳
۹۰	۴۵۷٫۴۱	۱۴۱٫۴
۹۱	۴۵۸٫۳۸	۱۳۸٫۶۴
۹۲	۴۶۰٫۶۳	۱۳۵٫۳۵
۹۳	۴۶۴٫۰۴	۱۳۱٫۵۹
۹۴	۴۶۸٫۴۷	۱۲۷٫۴۵
۹۵	۴۷۳٫۷۱	۱۲۳٫۰۴
۹۶	۴۷۹٫۱۱	۱۱۸٫۸
۹۷	۴۸۵٫۴۳	۱۱۴٫۱۷
۹۸	۴۹۲٫۸۶	۱۰۹٫۱۵
۹۹	۴۹۹٫۸۱	۱۰۴٫۵
۱۰۰	۵۰۶٫۴۲	۸۳٫۴۴۲
۱۰۱	۵۱۳٫۷	۸۰٫۱۷۵
۱۰۲	۵۲۱	۷۶٫۶۹۲
۱۰۳	۵۲۸٫۳۳	۷۳٫۸۲۳
۱۰۴	۵۳۶٫۶۳	۷۰٫۷۶۷
۱۰۵	۵۴۵٫۹	۶۷٫۸۰۲
۱۰۶	۵۵۴٫۰۹	۶۴٫۹۳۴
۱۰۷	۵۶۲٫۲	۶۲٫۱۶۷
۱۰۸	۵۷۰٫۴۳	۵۹٫۴۸۶
۱۰۹	۵۷۸٫۳۴	۵۷٫۰۳
۱۱۰	۵۸۶٫۰۳	۵۴٫۴۷۶

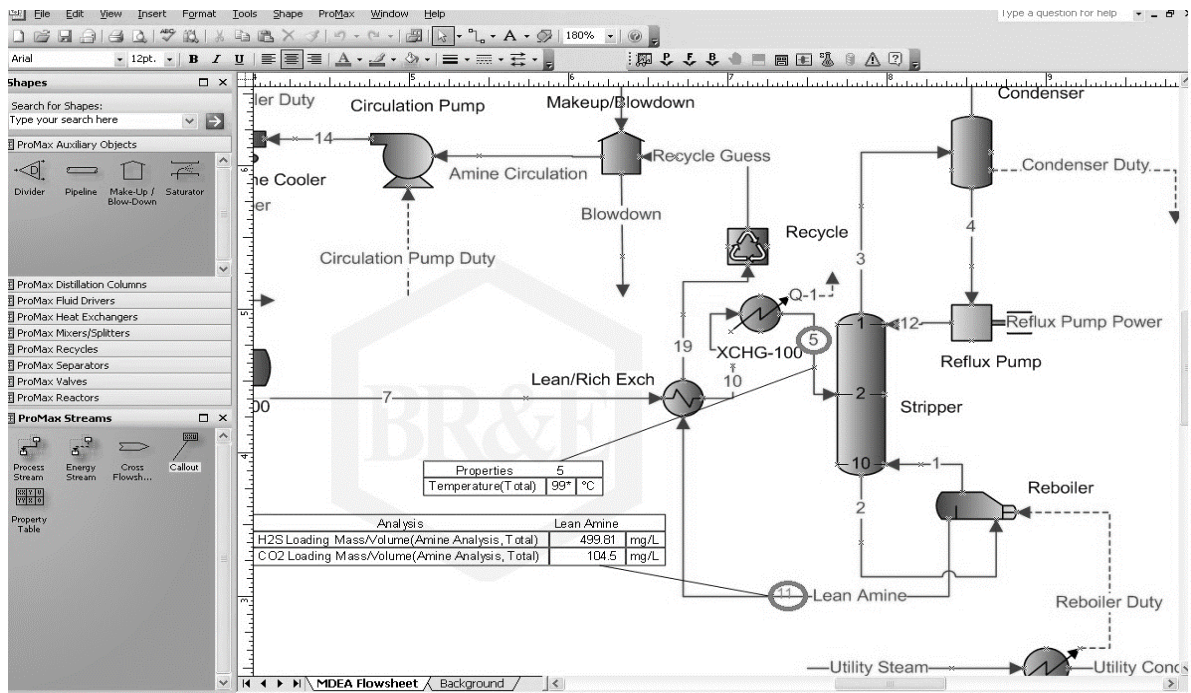
راستا، افزایش دمای ورودی، منجر به کاهش میزان CO_2 در خروجی از جوش آورنده می‌شود. نکته کلیدی در این روند، رفتار آمین در محدوده دمایی ۱۰۰ درجه سانتیگراد است.

بر این اساس، می‌توان از این نقطه به عنوان حداقل دمای عملیاتی آمین سنگین ورودی به برج احیاء یا دمای بحرانی نام برد؛ زیرا در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتیگراد، شیب خط (تغییرات غلظت به دما) شدیداً افزایش یافته که نشانگر افزایش ناگهانی نرخ آزاد شدن CO_2 در پایین برج احیاء است. همچنین مطابق با شکل ۶، با کاهش دمای آمین سنگین ورودی به برج احیاء، مقدار H_2S روندی نزولی پیدا می‌کند که این امر منجر به عدم تشکیل لایه محافظ

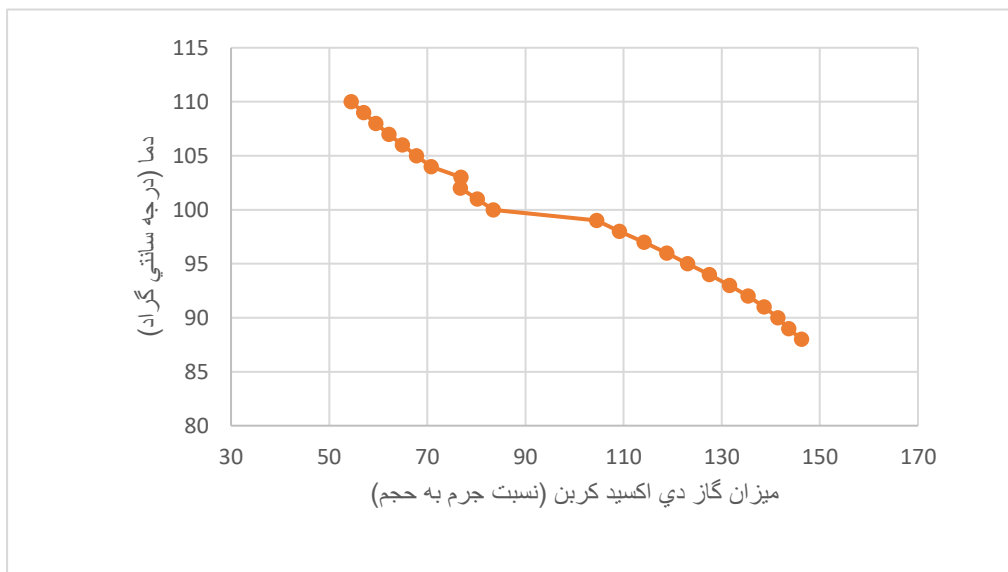
در این پژوهش، با استفاده از مدل پیش فرض واحد شیرین سازی گاز نرم افزار پرومکس، چیدمان و جانمایی تمامی تجهیزات مطابق شکل ۴ بررسی می‌گردد. سپس با کاهش دمای آمین سنگین ورودی به برج احیاء (بالای برج مشخص شده در نقطه ۵)، اثرات آن در یک نقطه مشخص که در این شبیه سازی، آمین خروجی سبک در پایین برج می‌باشد (نقطه ۱۱) بررسی شده است.

شکل‌های ۵ و ۶ نتایج حاصل از داده‌های جدول ۲ را به صورت نمودار نشان می‌دهند. همان‌گونه که در شکل ۵ مشاهده می‌شود، با کاهش دما آمین سنگین ورودی به برج احیاء، مقدار CO_2 در انتهای برج افزایش می‌یابد و بروز خوردگی‌های ناشی از این گاز محتمل خواهد شد. در همین

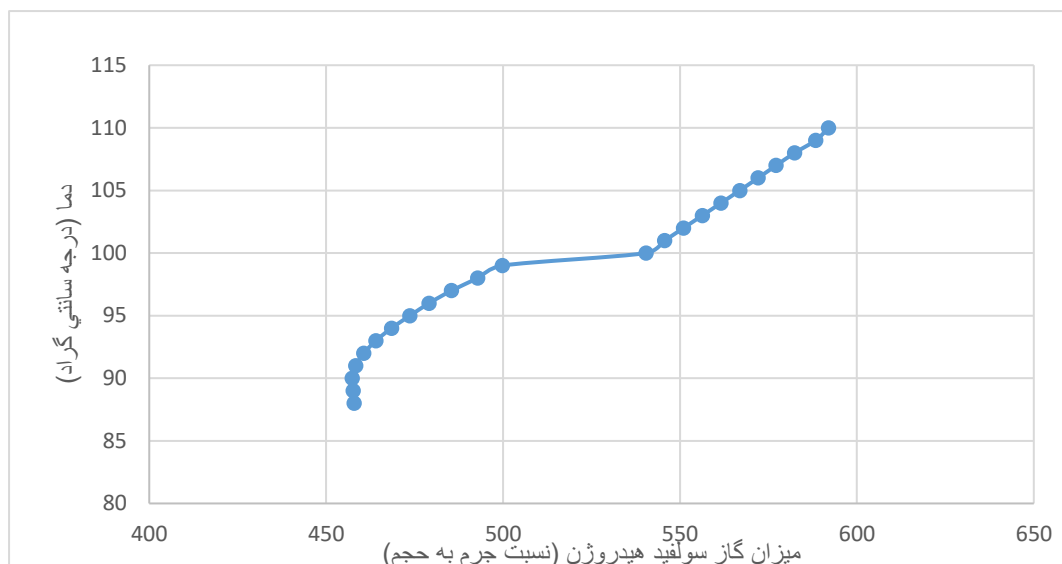
سولفید آهن می‌گردد و افزایش نرخ خوردگی در نواحی پایینی برج که از جنس فولاد کربنی A516 16N است را به دنبال خواهد داشت.



شکل ۴- محیط نرم افزار شبیه سازی پرومکس



شکل ۵- تغییرات غلظت CO2 بر حسب دما در پایین برج



شکل ۶- تغییرات غلظت H_2S بر حسب دما در پایین برج

بسیار ناچیز است؛ ولی اثر کمپلکس‌کنندگی آنیون‌های این اسید بسیار قابل توجه است. در واقع آنیون‌های این اسید با یون آهن تشکیل کمپلکس می‌دهند و مانع تشکیل ترکیباتی همچون $FeCO_3$ می‌شوند [۱۹].

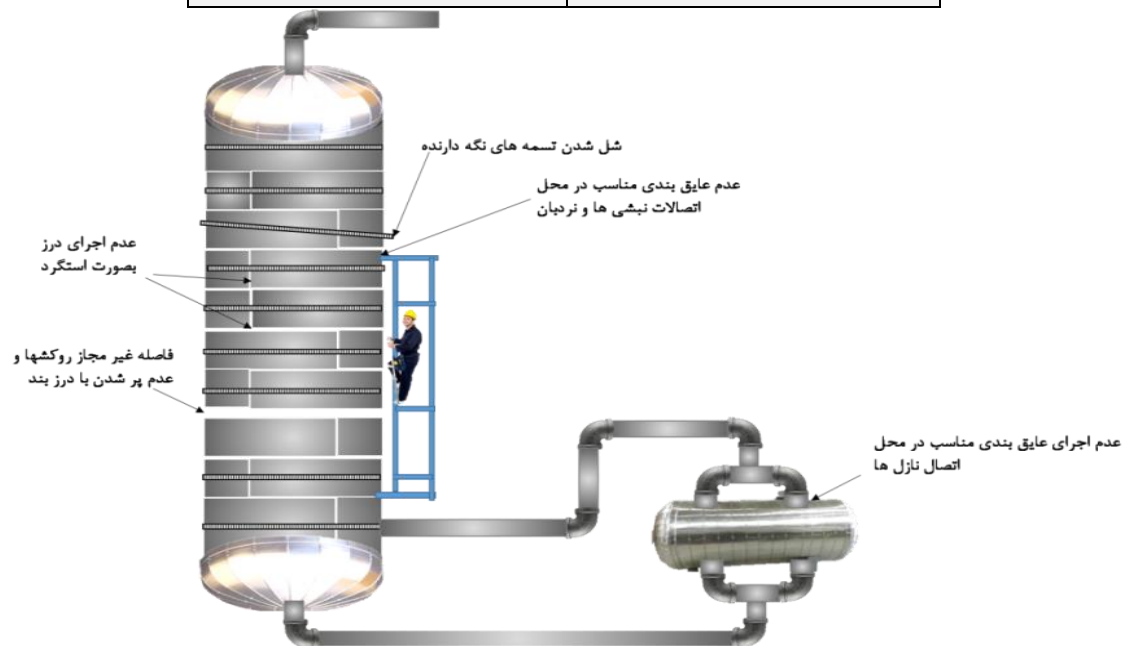
علت دیگر افزایش فازهای میعان یافته در داخل برج احیاء و جوش آورنده، مربوط به بوجود آمدن نقص و تخریب در سامانه عایق بندی موجود بر روی آن است. اصولاً در سرویس‌های داغ، به منظور جلوگیری از افت دما و اختلال در پارامترهای فرآیندی و همچنین جلوگیری از تشکیل میعان در فاز بخار غنی از گازهای اسیدی، اجرای صحیح عایق کاری، منطبق با مشخصه فنی و استانداردهای مربوطه الزامی است. لازم به ذکر است، از آن جایی که دمای نقطه شبنم در رطوبت نسبی بالای ۹۵ درصد تقریباً با دمای محیط برابر است، تشکیل میعان حاصل از بخار آب بر روی دیواره برج (داخل برج) محتمل است. بنابراین در نقاطی که افت دمایی بیشتری را به هر دلیلی تجربه می‌کنند، نرخ تشکیل میعانات بیش‌تر خواهد بود و لذا در صورت حضور گازهای اسیدی، وقوع خوردگی با نرخ بسیار بالا قابل انتظار است. مطابق با شکل ۷ مکان‌هایی که موجب عدم یکنواختی دما به دلیل تخریب و یا عیب در عایق نصب شده بر روی برج می‌شوند عبارتند از: نواحی عدم همپوشانی بندها، عدم استفاده از درزبند مناسب، نواحی اشکال نامنظم همانند محل اتصال نردبان دسترسی و غیره.

بنابراین در صورت عدم کنترل دمای آمین ورودی به برج احیا و در صورت کاهش دما به زیر نقطه شبنم، امکان کندهانس شدن فاز مایع اسیدی با pH کم‌تر از ۴، بر روی فولاد ساده کربنی وجود خواهد داشت. لازم به ذکر است که کاهش دمای آمین ورودی به زیر نقطه بحرانی، عمدتاً در اثر عملکرد پایین مبدل صفحه‌ای آمین - آمین صورت می‌گیرد که علت اصلی مربوط به تشکیل رسوب در این مبدل است. در بخش دیگری از پژوهش و به منظور تایید نتایج شبیه‌سازی، بررسی و آنالیز رسوبات جمع‌آوری شده از بخش‌های بالا و پایین برج احیاء صورت گرفت. نتایج آزمایش‌ها نشان می‌دهد که رسوبات جمع‌آوری شده در نواحی پایینی برج نسبت به سطوح بالایی برج احیاء، حاوی مقادیر کمتری از گوگرد هستند (که نشانگر $2FeS$ هستند) که در جدول ۳ نشان داده شده است.

همان‌گونه که اشاره شد، پایین بودن میزان ترکیبات سولفیدی در پایین برج نشان از نقش عاملی دیگر، در افزایش روند نرخ خوردگی دارد که با توجه به آنالیزهای صورت گرفته می‌توان وقوع آن را به حضور گاز CO_2 مرتبط دانست. البته اثری از کربنات آهن در محصولات خوردگی مشاهده نشده که این مسئله می‌تواند مرتبط با حضور اسید استیک در محلول باشد. از آنجایی که نقطه جوش این اسید در حدود ۱۸ درجه سانتی‌گراد است، احتمال تبخیر و کندهانس مجدد آن بر روی دیواره برج وجود دارد. تاثیر این اسید بر روی خوردگی بدنه برج در مقایسه با تاثیر گاز CO_2

جدول ۳- نتایج آنالیز پراش اشعه ایکس رسوب‌های برج احیا

بالای برج	(پایین برج)
FeS ₂ (پایریت)	Fe ₂ O ₃ (اکسید آهن)



شکل ۷- تصویر شماتیک عیوب محتمل در حین اجرای عایق بندی برج احیاء آمین

نقاط خورده شده با پر کردن توسط چسب سرامیک قابل ترمیم هستند، پوشش اعمال شده نیز، نقش محافظتی به عنوان یک پوشش مقاوم در برابر خوردگی در سیستم احیاء آمین ایفا می‌کند و قسمت‌های داخلی برج را از خوردگی ناشی از تشکیل میعان گازهای اسیدی محافظت می‌کند (شکل ۸) [۲۰، ۲۱].

در این نواحی، فرآیند با کاهش شدید خاصیت عایق حرارتی روبرو می‌شود که منجر به انتقال حرارت بین محیط با دمای میانگین ۳۰ درجه سانتی‌گراد و پوسته برج احیا با دمای میانگین ۹۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود و شرایط برای کندانس شدن بخارات اسیدی فراهم می‌شود.

یکی از راهکارهای موقت جلوگیری از خوردگی، اعمال پوشش‌های بر پایه چسب سرامیک بوده که علاوه بر اینکه



شکل ۸- اعمال پوشش‌های چسب سرامیک بر روی سطح داخلی برج احیاء آمین

اهمیت است. به عنوان راه حل ریشه‌ای، کنترل دمای فرآیند در محدوده ایمن عملیاتی و بالاتر از دمای بحرانی بدست آمده، موثرترین راهکار برای جلوگیری از این نوع خوردگی است. در این راستا دو راه حل اصلی وجود دارد که با توجه به استراتژی هزینه کرد مربوط به پالایشگاه‌ها و همچنین میزان رسوب‌گیری در تجهیزات پایین دستی، علی‌الخصوص مبدل صفحه‌ای آمین-آمین قابل اجرا است. در گزینه اول، می‌توان به تمیز کاری ادواری مبدل، به منظور زدایش رسوب‌های کربناتی تشکیل شده در بین صفحات و به دنبال آن افزایش راندمان حرارتی این مبدل اشاره نمود؛ لیکن این انتخاب با چالش‌های جدی مربوط به خود همراه است. در صورتی که آمین در گردش واحد، از تمیزی مورد نظر برخوردار نبوده و یا احتمال رسوب گذاری بالا باشد، با توجه به نبودن مبدل موازی^۱، قطع فرآیند و خارج نمودن واحد به منظور تمیز کاری مبدل الزامی است. کاملاً واضح است که توقف تولید، منجر به افزایش بسیار چشمگیر هزینه‌ها بصورت غیر مستقیم می‌گردد. لازم به توضیح است که مطابق با تجربیات عملیاتی، انجام فیلتراسیون کمک قابل توجهی در جلوگیری از روند رسوب گذاری در این حالت خاص ندارد. در راه حل دوم افزودن یک مبدل کمکی از نوع پوسته - لوله‌ای قبل از ورودی برج و بعد از مبدل صفحه‌ای آمین-آمین مطابق با شکل (۱۲) ب) می‌تواند یاری رسان باشد. همان‌گونه که پیش‌تر عنوان گردیده است، انتخاب یکی از این دو راه، با توجه به احتمال رسوب گذاری در چرخه آمین، نتایج حاصل از محاسبات هزینه چرخه عمر، وجود فضای مورد نیاز جهت نصب مبدل و نهایتاً استراتژی موجود در هر شرکت پالایشگاهی صورت خواهد گرفت. بررسی‌ها و مطالعات انجام شده نشان می‌دهند که عامل اصلی بروز خوردگی در برج‌های احیای آمین ناشی از تشکیل میعان بخارات غنی از CO₂ بر روی بدنه برج از جنس فولاد ساده کربنی است که نهایتاً موجب بروز خوردگی‌های شدیدی با نرخ‌ی بالغ بر ۱,۲۷ میلی‌متر در سال می‌شود.

اما این روش معایبی دارد که از آن جمله می‌توان به قیمت بالای این پوشش‌ها و زمان پخت طولانی (نزدیک به ۷۲ ساعت) آن اشاره کرد. زمان پخت طولانی، اغلب به عنوان پارامتری نامطلوب در بازه تعمیرات اساسی محسوب می‌شود. علاوه بر آن به عنوان یک قانده کلی، عمر مفید این پوشش‌های غیر فلزی محدود است. نکته دیگری که در مورد این پوشش‌ها می‌توان بدان اشاره کرد، مربوط به آسیب پذیر بودن پوشش‌ها در اثر لرزش^۱ حین نوسانات فرآیند بهره‌برداری و یا صدمه خوردن در حین انجام کارهای تعمیراتی داخل برج نظیر تعویض سینی‌ها است. ایجاد ترک در پوشش، در اثر موارد فوق به شدت بر عمر مفید آن‌ها تاثیر گذار است. شکل ۹ تخریب این پوشش‌ها در صورت عدم رعایت زمان پخت مناسب را نشان می‌دهد.

در ادامه جهت برآوردی از میزان نرخ خوردگی مشاهده شده در این واحد، به بررسی کوپن نصب شده در خروجی آمین از برج احیاء پرداخته می‌شود (نصب شده بر روی لاین خروجی از برج به سمت جوش آورنده). همان‌گونه که در شکل ۱۰ مشاهده می‌شود، نرخ خوردگی در سال‌های اخیر بالا بوده و حتی در مواقعی به بیش از ۱,۲۷ میلی‌متر در سال رسیده است.

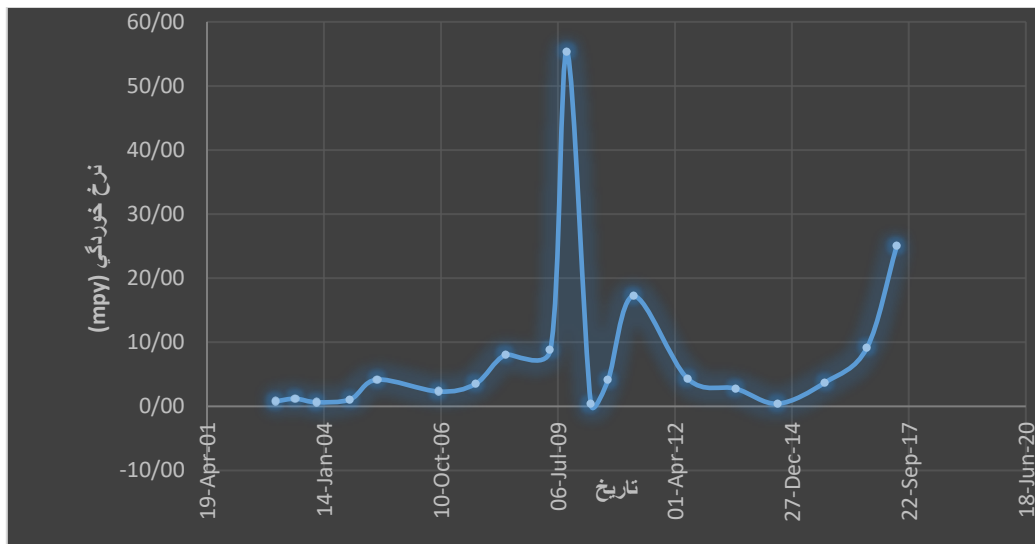
با چنین نرخ بالایی از روند خوردگی، تخریب تجهیز و متوقف شدن این واحد به سرعت اتفاق خواهد افتاد و می‌بایست راهکاری عملیاتی برای آن ارائه نمود. شکل ۱۱ تصویر کوپن خورده شده در سال ۲۰۱۷ به همراه تصویر میکروسکوپی سطح خورده شده آن را نشان می‌دهد (تحت شرایطی که متغیرهای فرآیندی همچون دما تحت کنترل نبوده‌اند). به وضوح مشخص است که شدت خوردگی به حدی بوده که طی یک سال کوپن به شدت دچار آسیب شده و مورفولوژی سطح خورده شده نیز وقوع خوردگی ناشی از گاز CO₂ را تایید می‌کند.

نتیجه گیری و ارائه راهکار

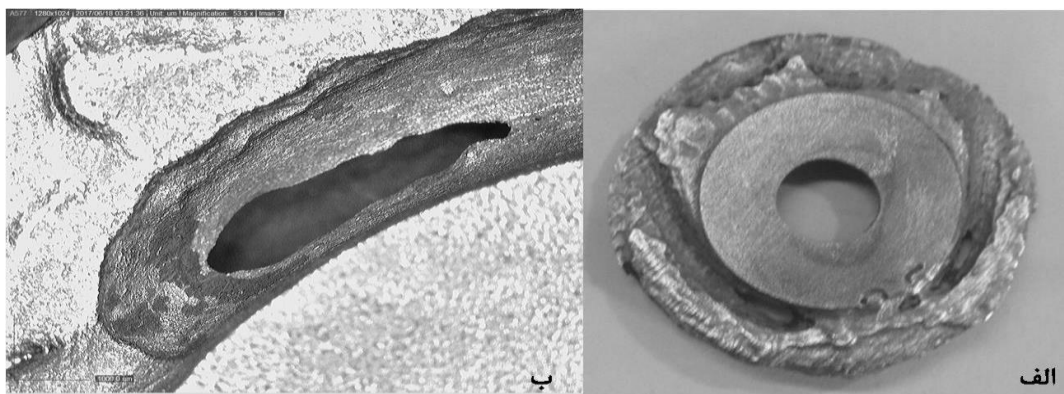
با توجه به شرایط مذکور، ارائه راهکاری عملی که منجر به کاهش بروز خوردگی‌های مذکور گردد، بسیار حائز



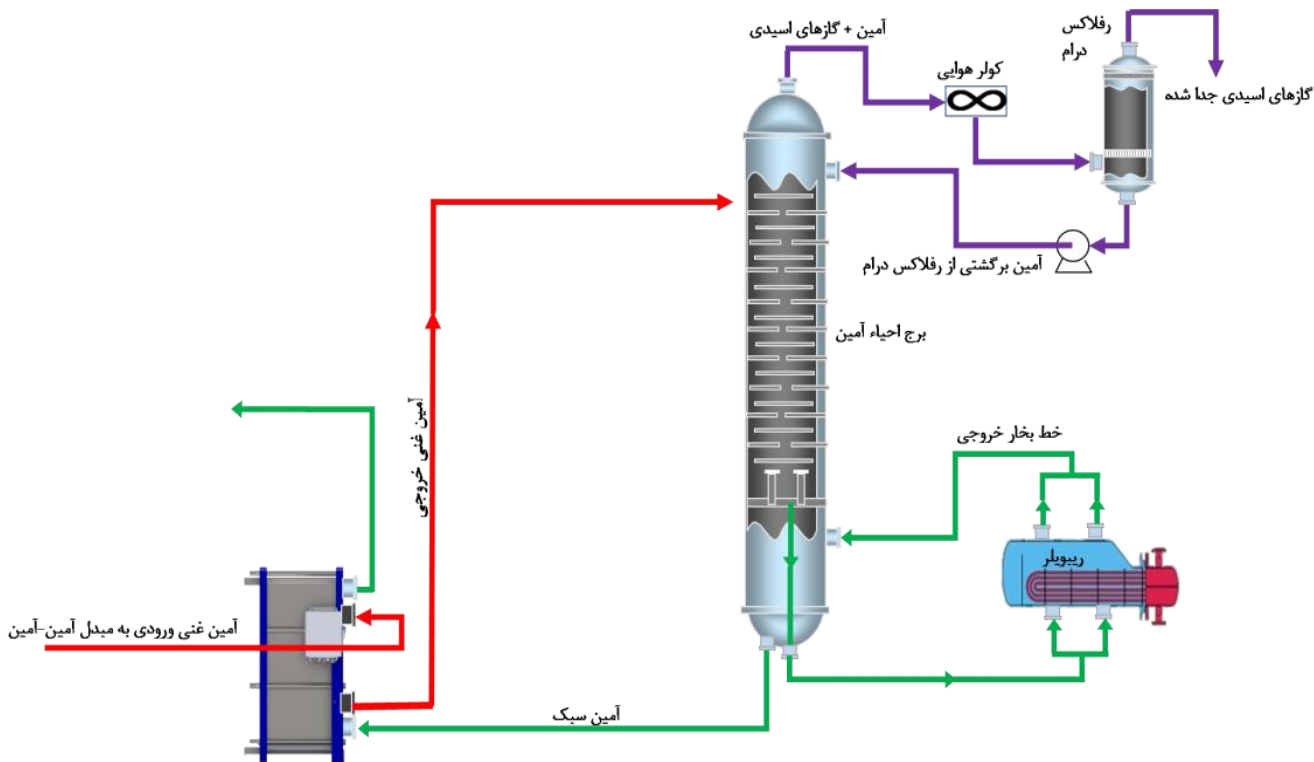
شکل ۹- تخریب پوشش اعمال شده در اثر اعمال نامناسب و لرزش دستگاه



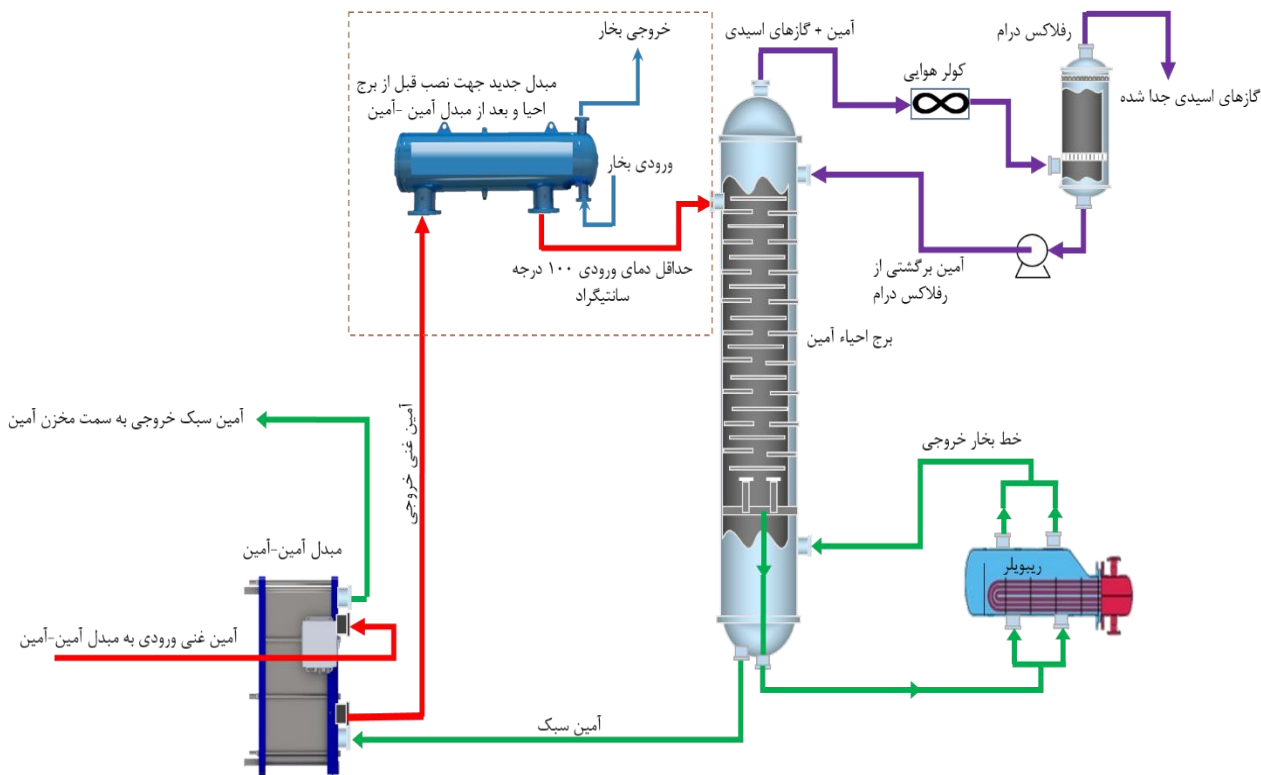
شکل ۱۰- نرخ خوردگی کوپن واقع در خط خروجی برج احیای آمین طی سال‌های متعدد



شکل ۱۱- الف- تصویر کوپن خورده شده در سال ۲۰۱۷ ب- تصویر میکروسکوپی استریو سطوح خورده شده از این کوپن



شکل ۱۲ الف - شماتیکی از واحد شیرین سازی



شکل ۱۲ ب- راهکار عملیاتی جهت کاهش نرخ خوردگی برج احیاء آمین

حرارتی و یا وجود نقص در سیستم‌های عایق حرارتی باشد. به همین منظور افزودن مبدل موازی آمین آمین و یا افزودن یک مبدل از نوع پوسته – لوله‌ای قبل از ورودی برج و بعد از مبدل صفحه‌ای آمین-آمین به برج احیا جهت کنترل دمای آمین در بیش از دمای بحرانی توصیه می‌شود.

References:

[1]-A. Tavan, H. Gholami, and S. Shahhosseini, "Some notes on process intensification of amine based gas sweetening process for better temperature distribution in contactor to reduce the amount of amine as a result of corrosion and foaming," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 41, 2016, pp. 169-177.

[2]- A. Zahid, F. N. Al Rowaili, M. K. Ayodeji et al., "Simulation and parametric analysis of CO₂ capture from natural gas using diglycolamine," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 57, 2017, pp. 42-51.

[3] -Berat Banat, O. Younas, and I. Didarul, "Energy and exergical dissection of a natural gas sweetening plant using methyldiethanol amine (MDEA) solution," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 16, 2014, pp. 1-7.

[4] -B. Pal, A. AbuKashabeh, S. Al-Asheh et al., "Role of aqueous methyldiethanolamine (MDEA) as solvent in natural gas sweetening unit and process contaminants with probable reaction pathway," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 24, 2015, pp. 124-131.

[5] -D. Fu, P. Zhang, and L. Wang, "Absorption performance of CO₂ in high concentrated [Bmim][Lys]-MDEA aqueous solution," *Energy*, vol. 113, 2016, pp. 1-8.

بر اساس طراحی‌های انجام شده و همچنین نتایج حاصل از شبیه سازی فرآیندی، بخش عمده دفع گازهای اسیدی می‌بایست در قسمت‌های بالایی برج صورت گیرد که به همین دلیل، این نواحی با روکشی از فولاد زنگ نزن پوشیده شده‌اند. به شکل واضح، نتایج حاصل از شبیه سازی فرآیندی، دمای بحرانی آمین سنگین ورودی به برج را تعیین می‌کند. بنابراین، حداقل دمای آمین ورودی ۱۰۰ درجه سانتی گراد توصیه می‌شود. لازم به ذکر است که کاهش دما می‌تواند در اثر عدم کارکرد مناسب مبدل‌های

[6] -E. Alhseinat, P. Pal, A. Ganesan et al., "Effect of MDEA degradation products on foaming behavior and physical properties of aqueous MDEA solutions," *International Journal of Greenhouse Gas Control*, vol. 37, 2015, pp. 280-286.

[7] -K. Qiu, J. F. Shang, M. Ozturk et al., "Studies of methyldiethanolamine process simulation and parameters optimization for high-sulfur gas sweetening," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 21, 2014, pp. 379-385.

[8] -K Niazmehr, H. Fathi, A. R. Ansari et al., "Reduction of chloride ions in the diethanol amine cycle and improvement of the natural gas sweetening," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 31, 2016, pp. 730-737.

[9] -N. M. A. Al-Lagtah, S. Al-Habsi, and S. A. Onaizi, "Optimization and performance improvement of Lekhwair natural gas sweetening plant using Aspen HYSYS," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, vol. 26, 2015, pp. 367-381.

[10] -K. Qiu, J. F. Shang, M. Ozturk, T. F. Li, S. K. Chen, L. Y. Zhang, S. H. Gu, "Studies of methyldiethanolamine process simulation and parameters optimization for high-sulfur gas sweetening," *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 21, 2014, pp 379-385.

- [11] -A. Krzemien, A. Wieckol, A. Smolinski, A. Koterak, A.W. Solny, "Assessing the risk of corrosion in amine-based CO₂ capture process Journal of Loss Prevention in the Process Industries", Volume 43, 2016, pp 189-197.
- [12] -A.S. Berrouk, R. Ochieng, "Improved performance of the natural-gas-sweetening Benfield-HiPure process using process simulation", Fuel Processing Technology, Volume 127, 2014, pp 20-25.
- [13] -N. Chen, J. Yan, L. Lili et al., "Preparation and performance of amine-tartaric salt as potential clay swelling inhibitor," Applied Clay Science, vol. 138, 2017, pp. 12-16.
- [14] -[14] مهدی حیدری، مهدی جاویدی، "مطالعه الکتروشیمیایی بازدارندگی یکی از مشتقات ایمیدوزالین بر خوردگی دی اکسید کربن فولاد کربنی ساده و اثر یونهای ید بر عملکرد آن"، مواد نوین، جلد ۲، شماره ۲، ۱۳۹۰.
- [15] -Oei Bai, Z. Liang, Y. Yoon et al., "Symmetrical bis-tertiary amines as novel CXCR4 inhibitors," European Journal of Medicinal Chemistry, vol. 118, 2016, pp. 340-350.
- [16] -A. Krzemień, A. Więckol-Ryk, A. Smoliński et al., "Assessing the risk of corrosion in amine-based CO₂ capture process," Journal of Loss Prevention in the Process Industries, vol. 43, 2016, pp. 189-197.
- [17] -W. van Hal, J. S. Ledford, and X. Zhang, "Investigation of three types of catalysts for the hydration of ethylene oxide (EO) to monoethylene glycol (MEG)," Catalysis Today, vol. 123, no. 1, 2007, pp. 310-315.
- [18] -Soi Yu, K. L. Sedransk Campbell, and D. R. Williams, "Carbon steel corrosion in piperazine-promoted blends under CO₂ capture conditions," International Journal of Greenhouse Gas Control, vol. 55, 2016, pp. 144-152.
- [19] -Shmygleva, R. R. Kayumov, and Y. A. Dobrovolsky, "Calix(4)arene sulfonic acid complexes with halogenated acetic acids," Solid State Ionics, vol. 302, 2017, pp. 202-206.
- [20] -Shio Wang, J. Unger, J. D. Torrey et al., "Corrosion resistant polymer derived ceramic composite environmental barrier coatings," Journal of the European Ceramic Society, vol. 34, no. 15, 2014, pp. 3597-3606.
- [21] -Y. Fytianos, S. Ucar, A. Grimstedt et al., "Corrosion Evaluation of MEA Solutions by SEM-EDS, ICP-MS and XRD," Energy Procedia, vol. 86, 2016, pp. 197-204.