

بررسی اثر تنش بر ترک خوردگی صفحات فولاد زنگ‌نزن ۳۰۴ مبدل آمین مورد استفاده در واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی

حسن پناهی^{۱*}، عبدالمجید اسلامی^۲، محمدعلی گل‌عذار^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۲ استادیار دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

^۳ استاد دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان

* نویسنده مسئول: hasan.p2009@yahoo.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۴/۰۴ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۴/۲۰

چکیده

مبدل آمین یکی از تجهیزات مهم در صنایع پتروشیمی خصوصاً فرآیند شیرین‌سازی گاز طبیعی توسط محلول آمین می‌باشد. این تجهیز در بین برج‌های جذب و دفع قرار می‌گیرد و در بازیافت آمین و جداسازی گازهای اسیدی جذب‌شده نقش مؤثری دارد. در تحقیق پیش رو ترک خوردگی و نشی یک مبدل آمین صفحه‌ای از جنس فولاد زنگ‌نزن آستیتی ۳۰۴ بررسی شد. در راستای تعیین علل تخریب، آزمون‌های میکروسکوپی و ماکروسکوپی بر روی نمونه‌ای از صفحه مبدل انجام شد. همچنین محلول آمین و گسکت‌های مورد استفاده جهت آب‌بندی صفحات نیز آنالیز شدند. پس از ارزیابی‌های اولیه میکرو ترک‌هایی در دو سمت صفحه مبدل مشاهده شد. محل قرارگیری میکرو ترک‌ها معمولاً در قوس‌ها با بیشترین انحنا بود. همچنین بررسی‌های میکروسکوپی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح ورق آثار خوردگی بین‌دانه‌ای را نشان داد که شدت آن در زیر محل قرارگیری گسکت‌ها بیشتر از سایر نقاط بود. طبق آنالیز شیمیایی انجام‌شده بر روی محلول آمین، این محلول حاوی فرمات تا ۳ برابر حد پذیرفته‌شده می‌باشد. نتایج نشان می‌دهند عمده دلیل ترک خوردگی، خوردگی بین‌دانه‌ای توأم با تنش در اثر وجود مقدار بالای یون فرمات در محلول آمین و تمرکز تنش در محل گسکت‌ها می‌باشد که با انجام آزمون‌های تکمیلی نظیر خوردگی تنشی توسط U-bend تأیید شد.

کلمات کلیدی: ترک خوردگی، خوردگی بین‌دانه‌

The Effect Stress on Cracking of Type 304 Stainless Steel Amine Exchanger Sheets in a Gas Sweetening Plant

H. Panahi^{1*}, A. Eslami², M.A. Golozar³

^{1,2,3} Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* Corresponding Author: hasan.p2009@yahoo.com

Submission: 2017, 06, 25 Acceptance: 2018, 07, 11

Abstract

Amine exchanger is an important equipment which used petrochemical industries especially in gas sweetening plants. This equipment set between absorption and stripper towers and plays a vital role in amine solution regeneration process. This study investigates cracking and leakage of a UNS S30400 type stainless steel plate in an amine exchanger unit. In this regard, micro and macro examinations were performed on the plate. Also amine solution and gasket material were analyzed. After primary examinations micro cracks were observed on both sides of the plate, especially in the area with the most curvature. Also Scanning Electron Microscope examinations revealed signs of intergranular corrosion which were more severe under the gasket region of the plate. Based on chemical analysis of amine solution the formate anions are three times more than accepted amounts. Results showed that the main reason of cracking was intergranular corrosion accompanied by stress. High concentration of formate in amine solution, and also high level of stress under gasket region, should have encouraged the corrosion and cracking which verified by U-bend tests.

Keywords: Exchanger, Cracking, Gas plant, Intergranular Corrosion;

۱ - مقدمه

شیرین‌سازی گاز طبیعی و جداسازی گازهای اسیدی توسط محلول‌های آمین به یکی از پرکاربردترین روش‌های حال حاضر تبدیل شده است. علت توسعه کاربرد محلول‌های آمین را می‌توان در راندمان مطلوب، نرخ جذب بالا و بازیافت پذیری محلول دانست [۱]. محبوبیت محلول‌های آمین در صنایع نفت و گاز عموماً ناشی از بازیافت پذیری آن‌ها می‌باشد لذا هرگونه تجهیز در رابطه با عملیات تصفیه و بازیافت محلول آمین از نقطه نظر فرآیندی و اقتصادی اهمیت دارد [۲]. خوردگی یکی از مهم‌ترین مشکلات واحدهای شیرین‌سازی گاز طبیعی می‌باشد. حضور گازهای خورنده نظیر CO_2 و H_2S در جریان گاز طبیعی مهم‌ترین دلایل نرخ بالای خوردگی در صنایع فوق می‌باشد [۳ و ۴]. فولادهای ساده کربنی در مواجهه با خوردگی یکنواخت هستند درحالی‌که فولادهای زنگ‌نزن در معرض خوردگی موضعی می‌باشند. وجود خوردگی موضعی در سیستم‌های تحت تنش منجر به ایجاد نقاط تمرکز تنش می‌گردد و زمینه را برای ترک خوردگی فراهم می‌نماید. اهمیت این موضوع برای تجهیزاتی هم چون مبدل آمین که تحت فشار کار می‌کنند دو چندان می‌شود، زیرا منجر به نشتی خواهد شد.

نشتی محلول آمین از یک مبدل صفحه‌ای در یک واحد شیرین‌سازی گاز طبیعی رخ داد. نشت محلول آمین از مبدل به دلیل فشار داخلی سیستم ناشی از جریان محلول در طول زمان افزایش می‌یافت. مبدل آمین متشکل از ۵۰۴ صفحه بود که توسط پیچ‌های سرتاسری به یکدیگر محکم شده بودند. به منظور آب‌بندی بین صفحات از گسکت استفاده شده بود. صفحات مبدل از جنس فولاد زنگ‌نزن آستینیتی گرید UNS S30400 و سایر قسمت‌ها از فولاد ساده کربنی ASTM A516 Grade70 ساخته شده بودند. یک سمت از صفحات مبدل با آمین غنی از گازهای اسیدی و سمت دیگر با محلول رقیق از گازهای اسیدی در تماس بودند.

۲ - تشریح فرآیند

محلول آمین رقیق با دمای پایین ابتدا وارد برج جذب می‌شود. دمای آمین حین حرکت از بالای برج به سمت پایین و با جذب گازهای اسیدی افزایش می‌یابد و در پایین برج به بیشترین مقدار خود می‌رسد. در همین محل مقدار گازهای اسیدی حل شده در محلول آمین به حداکثر خود می‌رسد و محلول آمین غنی می‌شود. محلول آمین غنی بایستی گرم‌تر شود و به برج دفع وارد شود تا گازهای اسیدی جذب شده را دفع نموده و به محلول رقیق آماده جذب مجدد تبدیل شود. مح

باعث تشکیل ترک شده بود. آنالیزهای کیفی از سطوح خورده شده نشان می‌دهند، میزان و شدت خوردگی بین‌دانه‌ای در هر دو سمت صفحات یکسان است لیکن در محل گسکت‌ها شدت بیشتری مشاهده شد. خوردگی موضعی و ترک خوردگی در محل گسکت‌ها در مطالعات قبلی نیز گزارش شده است [۵]. علت این پدیده را می‌توان در موضعی شدن محیط خورنده و بالاتر بودن میزان تنش دانست. در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی خوردگی بین‌دانه‌ای صفحات مبدل مشاهده می‌شود.

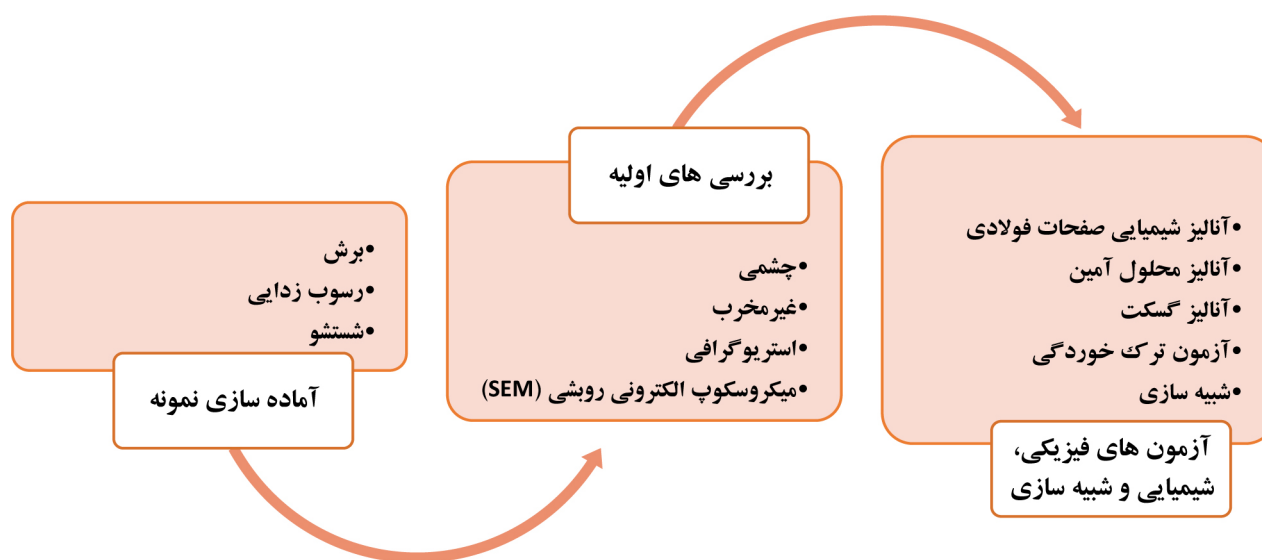
مایعات نافذ انجام شدند (شکل ۴). توسط دو روش فوق ترک مشاهده نشد لیکن بررسی‌های بعدی توسط میکروسکوپ استریوگرافی ترک مشاهده شد.

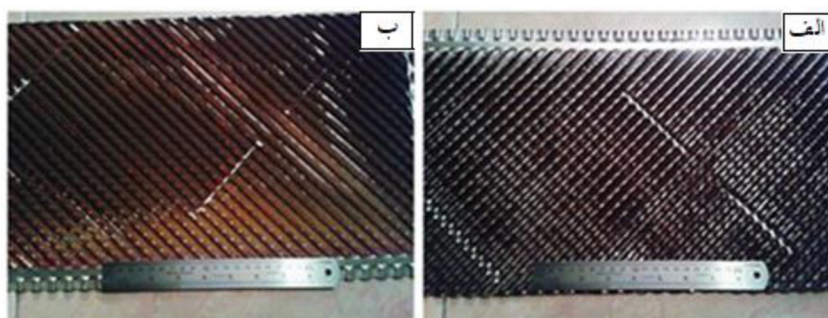
همان‌طور که از شکل ۵ (الف و ب) مشاهده می‌شود، ترک‌ها در محل‌های با بیشترین انحنا واقع شدند. تشکیل ترک‌های ماکروسکوپی نشانه‌ای از مقادیر بالای تنش در این نواحی می‌باشد.

بررسی بیشتر توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی خوردگی بین‌دانه‌ای را نشان داد. خوردگی بین‌دانه‌ای در برخی نقاط

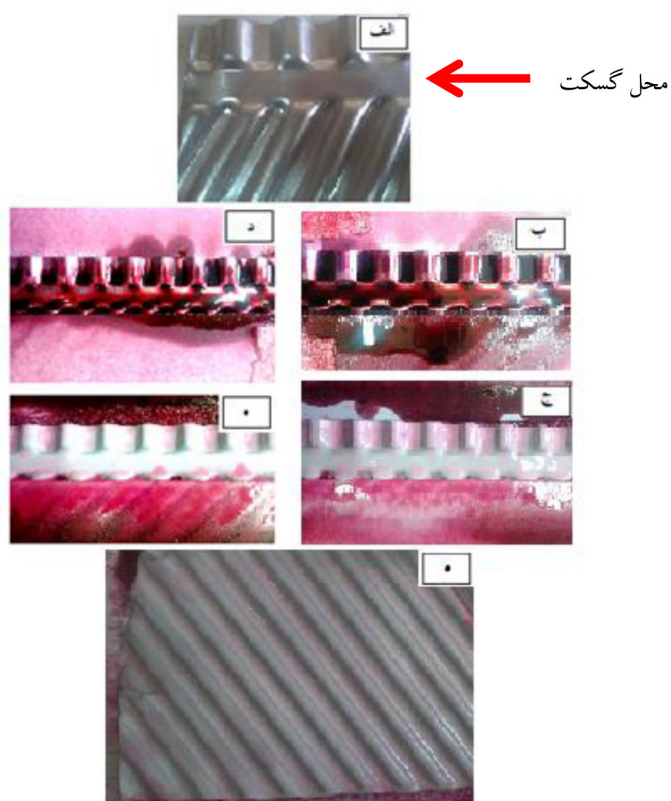
جدول ۱ - شرایط کاری مبدل آمین

Side	Lean		Rich	
Place	Inlet	Outlet	Inlet	Outlet
Temperature (°C)	۱۲۳	۸۵	۷۷	۱۱۴
Pressure (Bar)	۲/۵۴		۷/۵۴	

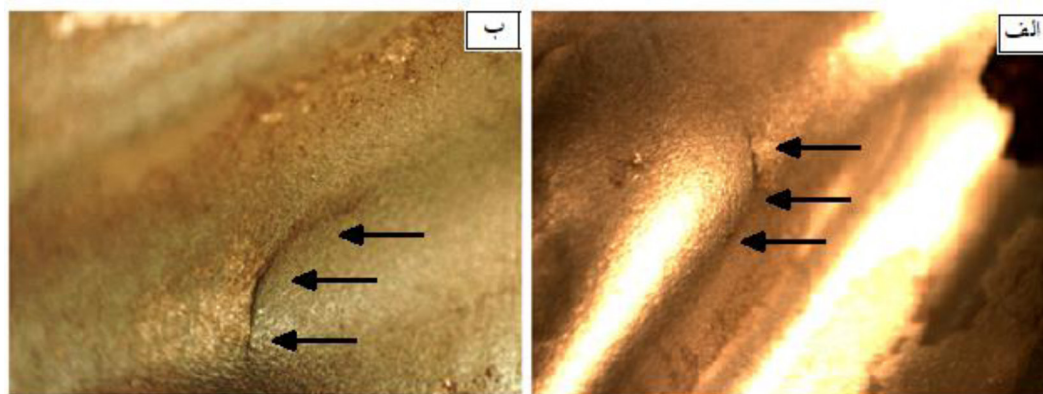




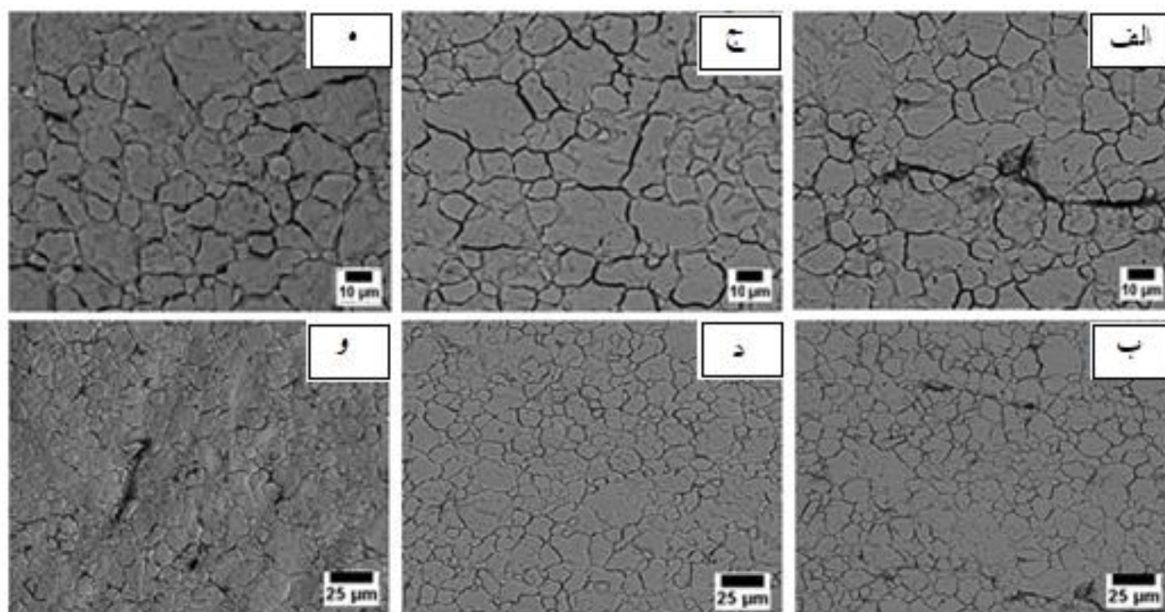
شکل ۳ - تصویر دوربین دیجیتال صفحات مبدل



شکل ۴ - تصویر دوربین دیجیتال، الف) نمونه تمیز شده از صفحه مبدل، ب- ه) مایع نافذ و آشکارساز اسپری شده روی محل گسکت و) آشکارساز روی سطح ورق



شکل ۵ - تصویر میکروسکوپ استریوگرافی از نمونه صفحات مبدل، فلش‌ها محل ترک را نشان می‌دهند که در منطقه با بیشترین انحنای قرار دارد



شکل ۶ - تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نمونه صفحات مبدل، الف ب) سطح زیر گسکت سمت رسوب سیاه، ج د) سطح زیر گسکت سمت رسوب قهوه ای، ه و) سطوح دیگر

جدول ۲ - آنالیز عنصری صفحات مبدل آمین در مقایسه با استاندارد ASTM

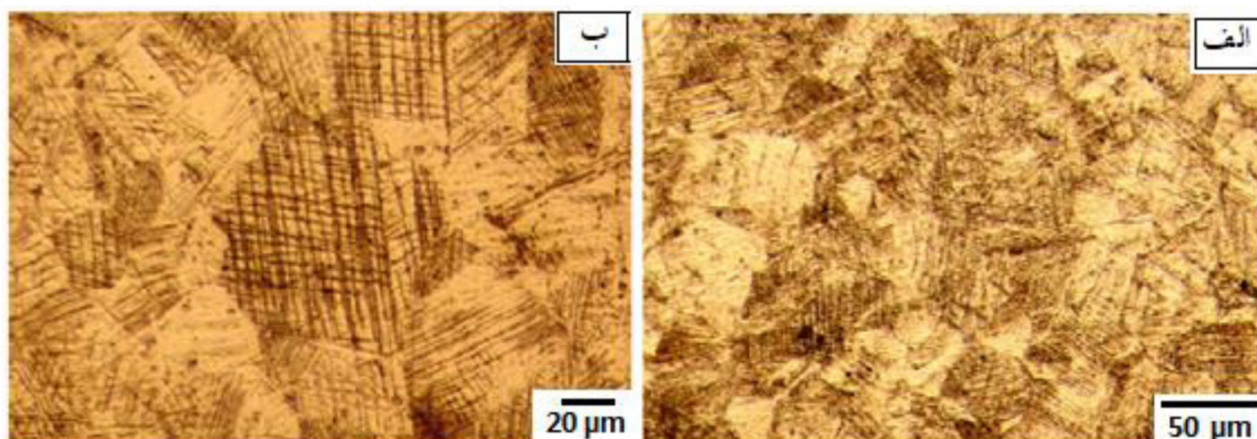
Sample	Content							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	P	Fe
Exchanger's sheet	۰/۰۶	۱/۲۴	۰/۴	۱۸/۵	۸/۸	۰/۰۳	۰/۰۰۷	Bal.
ASTM 304	۰/۰۸	۲ <		۱۸ <	۸ <	۰/۰۲۵	۰/۰۴۵ <	Bal.

۲-۴ - بررسی صفحات مبدل آمین

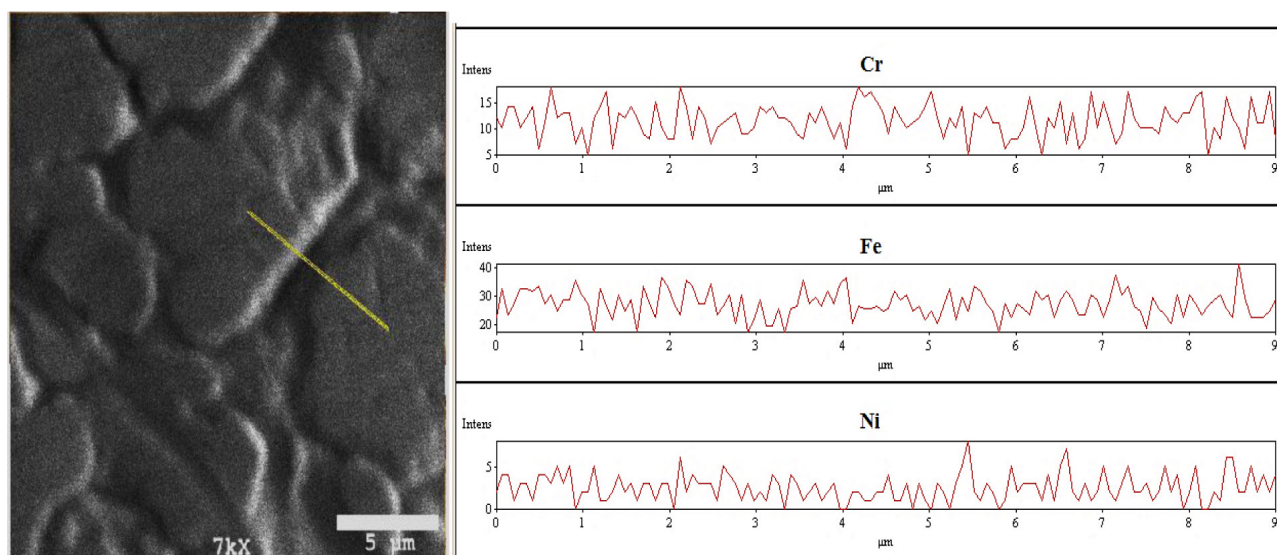
۲-۴-۱ - آنالیز شیمیایی عنصری

جدول ۲ ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در تولید صفحات مبدل آمین، توسط طیف‌سنج نشر نوری را نشان می‌دهد. همان‌طور که از جدول مشاهده می‌شود، کلیه عناصر در بازه مجاز می‌باشند.

منطقه نقص در چیده شدن زیاد تحرک نابجایی‌ها و تغییر شکل به واسطه آن با مشکل مواجه می‌شود [۶]. تشکیل دوقلویی‌ها می‌تواند به عنوان یک محل ترجیحی برای خوردگی موضعی و شروع ترک به واسطه آن باشد. آنچه طی تحقیقات مشخص شد نشان می‌دهد



شکل ۷ - تصویر میکروسکوپ نوری از ریز ساختار فولاد مورد استفاده در تولید صفحات مبدل آمین



شکل ۸ - آنالیز طیف‌سنج پراش پرتو ایکس خطی ورق مبدل (توزیع عناصر آهن، کروم و نیکل)

۴-۳ - آنالیز محلول آمین

آنالیز کامل محلول آمین توسط روش کروماتوگرافی یونی گازی انجام شد که نتایج آن در جدول ۳ قابل مشاهده می‌باشد. تمام اجزاء محلول در بازه پذیرفته شده هستند به جز آنیون فرمات که حدود ۳ برابر مقدار مجاز می‌باشد [۴، ۹، ۱۰ و ۱۱]. آنیون فرمات به عنوان یک یون مهاجم تلقی می‌شود و باعث خوردگی فولادهای زنگ‌نزن می‌شود [۱۲].

یون فرمات یکی از شناخته شده ترین محصولات تجزیه اکسیدی محلول آمین ناشی از نشت اکسیژن به داخل سیستم می‌باشد

[۳، ۴، ۹ و ۱۳]. راه‌های ورود اکسیژن به سیستم عبارت‌اند از: آب بندی ضعیف، آب جبرانی لازم برای سیستم شیرین سازی و در نهایت عدم کارایی تزریق نیتروژن به سیستم. طبق مطالعات پیشین، سود سوزآور یکی از دلایل تشدید سرعت واکنش تشکیل فرمات می‌باشد که کمتر به آن پرداخته شده است. این ماده جهت خنثی سازی نمک‌های مقاوم به حرارت و کنترل pH، به محلول آمین اضافه می‌شود [۱۴]. با توجه به اینکه از ترکیب نام برده جهت کنترل pH محلول آمین در واحد مورد بررسی در این تحقیق استفاده می‌شود، لذا یکی از دل

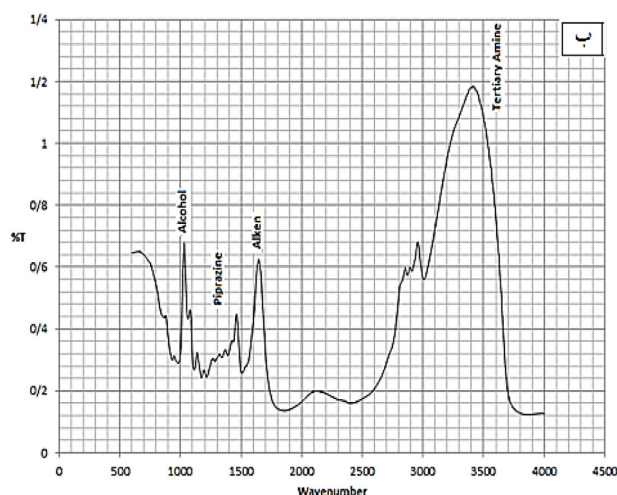
جدول ۳ - نتایج آنالیز کامل نمونه‌های محلول غنی و رقیق

Basic degradation compounds	Semi-Lean side	Lean side	Unit
	Value		
MEG	<۰/۱	<۰/۱	wt%
THEED	۰/۱	۰/۱	wt%
HEOD	<۰/۱	<۰/۱	wt%
Propanediol	۰/۱	۰/۱	wt%
DEA	۰/۱	۰/۱	wt%
HMPO	۰/۱	۰/۱	wt%
TEA	<۰/۱	<۰/۱	wt%
Bicine	<۰/۱	<۰/۱	wt%
MMEA	<۰/۱	<۰/۱	wt%
DEA-F	<۰/۱	<۰/۱	wt%
HEI	<۰/۱	<۰/۱	wt%
BHEP	۰/۱	۰/۱	wt%
HMP	<۰/۱	<۰/۱	wt%
HSS Anions			
Acetate	۲۱۲	۲۱۷	Ppm
Formate	۱۴۶۸	۱۵۸۷	Ppm
Succinate	۲۳۸	۲۴۷	Ppm
Glycolate	<۱	<۱	Ppm
Propionate	۱۰۶	۱۲۱	Ppm
Butyrate	<۱	<۱	Ppm
Chloride	۳	۳	Ppm
Nitrate	۲	۲	Ppm
Nitrite	<۱	<۱	Ppm
Oxalate	<۱	۲	Ppm
Sulfite			

صفحات، ابتدا دانسته آن بررسی شد که مقدار آن برابر با ۱/۲۷ گرم بر سانتیمتر مربع تعیین شد. مقدار جذب رطوبت نمونه گسکت مورد استفاده در صنعت برابر با ۲/۳ درصد می‌باشد. تمامی مقادیر مطابق با مشخصات اعلام شده از طرف سازنده بود.

۵- آزمون ترک خوردگی

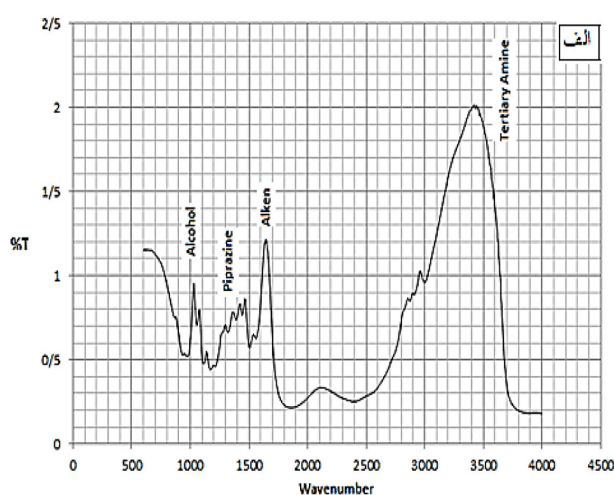
تصویر میکروسکوپ نوری از سطح نمونه‌های U-bend خم شده و پیچ‌دار در شکل ۱۰ مشاهده می‌شوند. نمونه‌ها به مدت یک ماه در محلول آمین رقیق تحت محافظت گاز نیتروژن قرار داشتند. همان‌طور که از تصویر مشاهده می‌شود، در نمونه‌های خم شده بدون پیچ تنها خوردگی بین دانه‌ای مشاهده می‌شود در حالی که در نمونه‌های پیچ‌دار ترک‌هایی تشکیل شده‌اند. بالاتر بودن میزان تنش در نمونه‌های پیچ‌دار به تشکیل ترک از محل مرز دانه‌های خورده شده می‌انجامد.



شکل ۹ نتایج آزمون طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز برای محلول‌های آمین رقیق و غنی نشان می‌دهد. پیک‌های اصلی مربوط به آمین نوع سوم، آلکن، الکل و پپرازین (Piperazine) می‌باشند. آمین مورد استفاده در واحد مورد تحقیق، متیل دی اتانول آمین فعال شده (amDEA) می‌باشد. آلکن‌ها و الکل نیز از اجزائی هستند که معمولاً در این محلول‌ها یافت می‌شوند. پپرازین جهت بهبود فرآیند جذب گازهای اسیدی به محلول آمین افزوده می‌شود. وجود تمامی اجزاء فوق توسط متخصصین فرآیند واحد مربوطه تأیید شد. پیک‌های بلند سمت راست هر دو تصویر تأیید کننده آمین نوع سوم هستند.

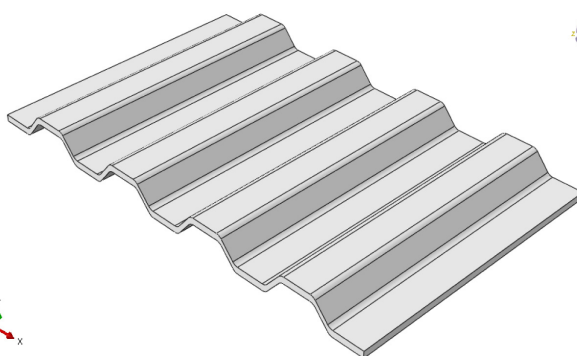
۴-۴- آنالیز گسکت

به منظور اطمینان از خواص فیزیکی گسکت مورد استفاده در بین

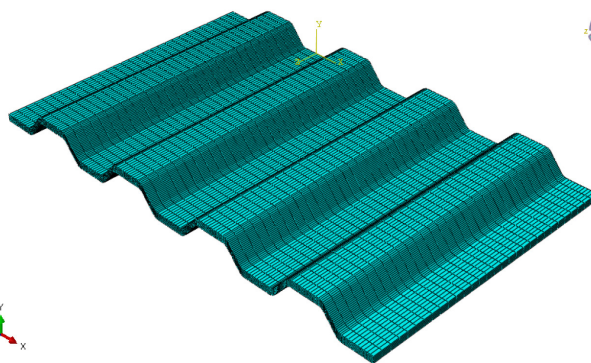


۶- شبیه‌سازی توزیع تنش

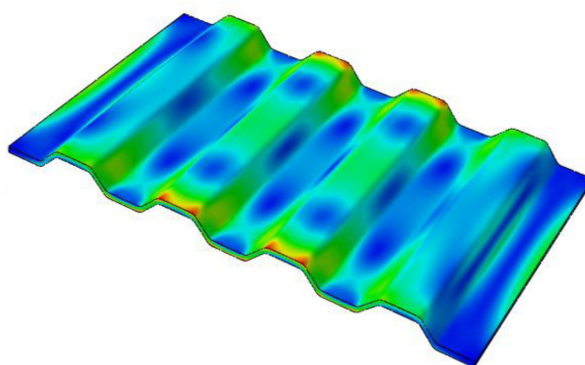
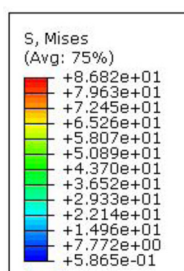
به منظور بررسی‌های تکمیلی در مورد نقش تنش در محل ترک‌های شکل گرفته بر ورق مبدل آمین، شبیه‌سازی مقدماتی توزیع تنش با استفاده از نرم‌افزار ABAQUS صورت گرفت. بر این اساس نمونه‌ای مشابه شکل ۱۱ طراحی شد. شرایط مرزی به صورتی انتخاب شد که گوشه‌های ورق ثابت باشند. در ضمن با توجه به داده‌هایی که از دمای کاری ورق‌ها وجود داشت (جدول ۴-۶)، خواص الاستیک ماده انتخاب شدند. با در نظر گرفتن شرایط کاری، در این بررسی فقط تغییر فرم الاستیک ماده در نظر گرفته



شکل ۱۱ - نمونه طراحی‌شده برای آنالیز المان محدود ورق مبدل آمین



شکل ۱۲ - نمونه المان بندی شده از سطح ورق مبدل آمین



۷- بحث و بررسی نتایج

ترکیب شیمیایی فولاد مورد استفاده در ساخت صفحات مبدل در بازه استاندارد قرار داشت. آمین‌های خالص نیز خورنده نیستند و به واسطه تجزیه محلول و تشکیل یون‌های مهاجم موسوم به نمک‌های مقاوم در برابر حرارت خورنده می‌شوند. وجود فرمات بالا در نمونه‌های محلول غنی و رقیق بر وجود تجزیه محلول و واکنش‌های ناخواسته صحنه می‌گذارد. یکی از رایج‌ترین راه‌های تجزیه اکسیدی محلول و تشکیل فرمات، ورود اکسیژن و تشکیل گاز CO می‌باشد که در تماس با محلول آمین به واکنش ۱ می‌انجامد. حاصل این واکنش یون فرمات و یون آمین می‌باشند که هر دو باعث خورنده شدن محلول آمین می‌شوند، (واکنش ۱). هرچند هیچ‌گونه غیریکنواختی و شیب غلظتی در توزیع عنصر کروم در اطراف مرزدانه‌ها مشاهده نشد، لیکن انرژی بالای مرزدانه‌ها باعث افزایش تمایل به واکنش‌های آندی در این نواحی می‌شود. بروز واکنش‌های آندی نیاز به محیط خورنده جهت انجام واکنش‌های کاتدی دارد که در محلول آمین تجزیه شده یون‌های لازم برای انجام این واکنش حضور دارند.

خوردگی در مرزدانه‌ها باعث ایجاد مناطق تمرکز تنش می‌شود. تنش لازم برای تشکیل ترک‌ها از چند منبع می‌تواند فراهم شود، از جمله می‌توان به تنش‌های پس‌ماند از فرآیند تولید و شکل‌دهی صفحات مبدل، تنش‌های ناشی از فشار محلول در سیستم و در نهایت تنش حاصل از محکم کردن پیچ‌های سراسری جهت فشرده کردن گسکت‌ها و آب‌بند شدن صفحات مبدل اشاره کرد. هرچند در سایر نقاط صفحات مبدل نیز آثار خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک مشاهده شد، لیکن مقدار بالای تنش و ایجاد یک محل موضعی جهت نفوذ و تجمع یون‌های خورنده در زیر گسکت‌ها باعث افزایش خوردگی بین‌دانه‌ای و ترک خوردگی در این مناطق می‌شود.

در نهایت جهت حداقل نمودن مشکل ترک خوردگی در مبدل مورد بررسی می‌توان به موارد زیر اشاره نمود:
- حداقل نمودن مجاری ورود اکسیژن و تجزیه اکسیدی و به تبع آن‌ها یون‌های مهاجم نظیر فرمات
- حداقل نمودن تنش‌های داخلی خارجی بر روی صفحات مبدل آمین
- استفاده از گریدهای فولاد زنگ‌نزن با مقاومت بیشتر



- [4] P.C. Rooney, M.S. Dupart, Corrosion in alkanolamine plants: Causes and Minimaization. Corrosion 2000, NACE International Conference and Expo, p. 494.
- [5] ASTM G30. Standard Practice for Making and Using U-Bend Stress-Corrosion Test Specimens. West Conshohocken: ASTM;1997.
- [6] W.F. Hosford, Mechanical behavior of materials, Cambridge university press, 2010.
- [7] M.G. Fontana, Corrosion Engineering, McGraw-Hill, 1987.
- [8] M. McGuire, Stainless Steels For Design Engineers, ASM International, 2008.
- [11] A. Erfani, S. Boroojerdi, A. Dehghani, M. Yarandi, Investigation of carbon steel and stainless steel corrosion in a MEA based CO₂ removal plant, Petroleum & Vol. 57, 2015, Pp. 48-55.
- [9] F. Namazi, A. Almasi, Amine corrosion in gas sweetening plant: causes and minimization on real case study, Corrosion 2016, NACE International Conference and Expo, p.7178.
- [10] J. Xie, V. Simanzhenkov, B. Santos, K. Ikeda, L. Davies, Corrosion of UNS S30403 stainless steel trays in an amine unit, Corrosion 2010, NACE InternationalConference and Expo. p. 10187.
- [11] R. Mesgarian, Corrosion management in gas treating plants (GTP's): comparison between corrosion rate of DEA and MDEA a case study in sour gas refinery. Bali: IEOM 2014.
- [12] G.E. Badea, D. Ionita, P. Cret, Corrosion and passivation of the 304 stainless steel in formic acid solutions, Mater Corros, Vol. 65, 2014, Pp.1103-1110.
- [13] C. Gouedard, D. Picq, F. Launay, P. Carrette, Amine degradation in CO₂ capture.I. A review. International Journal of Greenhouse Gas Control, Vol. 10, 2012, Pp.144-270.
- [14] M.j.Litschewski, More experiences with corrosion and fouling in a refinery amine system, Corrosion 1996, NACE International Conference and Expo, p.391.