

بررسی عملکرد مواد شیمیایی ضد رسوب و ضد خوردگی در شبکه کولینگ

الهام طباحی^{۱*}، صبری علیار نژاد^۲، بهرنگ نعمتی اخگر^۳

^۱ کارشناسی ارشد واحد مهندسی فرایند، ^۲ کارشناس واحد مهندسی فرایند، ^۳ سرپرست کارشناس آزمایش و حفاظت فلزات، شرکت پتروشیمی مهاباد، واحد خدمات فنی، مهاباد، ایران
* نویسنده مسئول: etabakhi@mapc.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۰۱/۰۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۲/۰۴/۳۱

چکیده

نگهداشت شیمیایی اصلی شبکه کولینگ با دو ماده ضد خوردگی و ضد رسوب انجام می‌شود؛ این دو ماده به صورت مکمل هم عمل می‌کنند. ماهیت آب جبرانی ورودی به شبکه کولینگ در مجتمع پتروشیمی مهاباد رسوبگذار است. در آب‌های رسوبگذار با توجه به LSI، کنترل رسوب نسبت به خوردگی از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است لذا در صورتیکه حتی میزان خوردگی یکنواخت تا 1 MPY افزایش یابد از لحاظ اقتصادی و فنی بهتر از گرفتگی‌ها و آسیب‌های ناشی از رسوب از جمله خوردگی زیر رسوبی و خوردگی حفره‌ای است. نقش اصلی در کنترل رسوبات بر عهده ماده ضد رسوب است. این ماده ترکیبی از پلیمرهای مختلف است که بتواند در آب گردشی سیستم خنک کننده رسوب را کنترل و با مکانیسم پراکنده سازی املاح رسوب‌زا مانع تشکیل رسوب شده و از تشکیل خوردگی زیر رسوبی جلوگیری کند. نوع پلیمر به کار رفته و غلظت آن در اثربخشی عملکرد ماده ضد رسوب بسیار حائز اهمیت است. معمولاً شرکت‌های تامین کننده جهت جلوگیری از مشخص شدن فرمولاسیون ماده، از ارائه نوع پلیمر به کار رفته اجتناب می‌کنند و پارامتر قابل اندازه گیری آزمایشگاهی جهت اطمینان از اثربخشی تزریق ماده ارائه نمی‌کنند فلذا اثر بخشی ماده استفاده شده در عمل مشخص می‌شود. بدین منظور دو گروه مواد شیمیایی شامل مواد ضد خوردگی و ضد رسوب جهت سنجش واقعی نرخ خوردگی، ضرایب LSI, RSI، وضعیت ظاهری کوپن‌های نصب شده بر روی رک خوردگی و میزان مصارف مورد تست میدانی قرار گرفت.

کلیدواژه: شبکه کولینگ، خوردگی، رسوب، ماده ضد خوردگی، ماده ضد رسوب

Investigating the Performance of Anti-Fouling and aAnti-Corrosion Chemicals in the Cooling Network

E. Tabbakhi ^{*1}, S. Alyarnezhad ², B. Nemati akhgar³

¹ master of process engineering unit, ² expert of process engineering unit, ³ acting expert of metal testing and protection, Mahabad Petrochemical Company, Technical Services Department, Mahabad, Iran

* **Corresponding Author:** etabakhi@mapc.ir

Submission: 2023, 03, 21 **Acceptance:** 2023, 07, 22

Abstract

The main chemical treatment of the cooling network is done with two chemicals; anti-corrosion and anti-fouling. These two chemicals act as complements. The nature of the make-up water entering the cooling network of Mahabad Petrochemical Complex is sedimentary. In the sedimentary waters, according to LSI, scaling control is more important than corrosion. Therefore, even if the uniform corrosion rate increases up to 1 MPY, its economically and technically better than blocking and scaling damage such as pitting corrosion. The Anti-fouling agent plays a major role in controlling scale. This substance is a combination of different polymers that can control the scale in the circulating water of the cooling system and prevent the formation of scale with the mechanism of dispersing sediment-causing salts and prevent the formation of corrosion under the sediment.

The type of polymer used and its concentration are very important in the effectiveness of the antifouling agent. Usually, in order to avoid specifying the formula of the substance, the supply companies refuse to provide the type of polymer used and do not provide measurable laboratory parameters to ensure the effectiveness of the injection of the substance, so the effectiveness of the substance used is determined in test run.

to achieve this purpose, two groups of chemicals, including anti-corrosion and anti-fouling materials, were field tested to determine the actual corrosion rate, LSI, RSI coefficients, the appearance of the coupons installed on the corrosion rack, and the actual consumption.

Keywords: Cooling network, Corrosion, Fouling, Anti Corrosion, Anti Fouling

۱- مقدمه

خوردگی یک فرایند طبیعی است. امروزه بیشتر مواد ساختاری در حالت ناپایدار مهندسی مورد استفاده قرار می‌گیرند. آهن، کروم، نیکل، تیتانیوم، آلومینیوم و سایر فلزات دیگر به طور طبیعی در پوسته زمین به عنوان اکسید یا سولفید وجود دارند. با توجه به اولین فرصتی که این فلزات در یک محیط خورنده قرار می‌گیرند، این فلزات ممکن است به سرعت به حالت اولیه که در آن در زمین وجود داشته‌اند، تبدیل شوند. خوردگی همچنین خطری برای ایمنی، اقتصاد و عملکرد طبیعی سیستم‌ها و تجهیزات است. [1]

مواد شیمیایی برج خنک کننده افزودنی‌هایی است که به آب در گردش در برج خنک کننده اضافه می‌شود تا در حد ممکن جلوی رسوب، خوردگی و زیست توده‌ها را بگیرد. آب در زمان گردش در شبکه کولینگ در مرحله خنک شدن، به میزان قابل ملاحظه‌ای تبخیر می‌شود که این تبخیر موجب افزایش غلظت املاح و رسوب در برج خنک کننده می‌شود.

در میانه قرن قبل متداول‌ترین راه برای مقابله با رسوب و خوردگی تنها دو پروسه شیمیایی بود. در مرحله اول، استفاده از اسید سولفوریک برای کنترل PH آب بین ۶.۵ تا ۷ است. در این مرحله اسید، یوکرینات را به دی اکسید کربن تبدیل می‌کند که در ادامه به صورت گاز فرار می‌کند. در دومین مرحله، سدیم دی کرومات نیز به آب اضافه می‌گردد که کرومیوم یک لایه بروی کربن استیل تشکیل می‌دهد و خواصی مانند استنلس استیل به آن می‌بخشد. این روش، منطقی نبود زیرا اسید، خوردگی بسیاری را در قطعات برج خنک کننده ایجاد می‌کرد. متأسفانه مواد شیمیایی با پایه کرومات می‌توانند هگزاولنت کرومیوم تولید کنند که سمی است بنابراین استفاده از این روش، هم در سیستم‌های مدار باز و هم سیستم‌های مدار بسته کاملاً منسوخ شد. [2]

در ادامه روش دیگری جایگزین روش قدیمی در کنترل شیمیایی آب کولینگ شد که از مواد با پایه آلکالین استفاده می‌شد. در این مورد از فسفات ارگانیک و غیر ارگانیک (فسفونات‌ها) به همراه ترکیبات پلیمری برای جدا کردن و بهبود ذرات رسوب دهنده غیر کربنات و همچنین دوز کمی از نمک

روی استفاده گردید. با استفاده از این روش در محدوده‌های متداول PH کم به زیاد تا ۸، مقدار خوردگی کاهش می‌یافت اما همچنین ترکیبات شیمیایی بازدارنده خوردگی نیز در قطب‌های آنودی و کاتدی فلز اتفاق می‌افتادند. این مواد شیمیایی تشکیل کربنات کلسیم را به حداقل می‌رساند، اما اگر خوب نظارت نشود می‌تواند منجر به تشکیل کلسیم فسفات شود. به همین دلیل است که ترکیبات پلیمری استفاده می‌شود. شرکت‌های فعال در زمینه نظارت بر کنترل شیمیایی آب شبکه کولینگ، سیستم‌های نظارت پیچیده و برنامه‌های متفاوتی برای فسفات و فسفات‌ها ارائه می‌کنند.

بازدارنده‌های خوردگی برحسب واکنش خوردگی که کنترل می‌کند به عنوان آندیوک، کاتدیوک و یا هر دو طبقه بندی می‌شوند. برخی بازدارنده‌های متداول که در سیستم‌های خنک کننده بکار برده می‌شوند عبارتند از:

- روی
- فسفات
- فسفونات
- پلیمر
- مخلوط‌های تقویتی

روی: املاح روی جز متداولترین بازدارنده کاتدی مورد استفاده در آبهای خنک کننده است و به سرعت یک فیلم محافظ بر روی

سطح فلز تشکیل می‌دهد اما به علت اینکه این فیلم خیلی بادوام نیست از ترکیبات روی به تنهایی استفاده نمی‌شود ترکیبات روی در بسیاری از مخلوط‌های تقویتی به منظور استفاده از توانایی آن‌ها در تشکیل سریع فیلم محافظ بر روی سطوح فلزی استفاده می‌شود. یکی از عیبه‌های این ترکیبات تمایل به تشکیل رسوب در PH‌های بالای ۸ است.

فسفات: ارتوفسفاتها جز متداولترین بازدارنده آندی مورد استفاده در آبهای خنک کننده است اما به علت احتمال تشکیل لجنهای کلسیمی و خوراک دهی به باکتری‌های موجود در

سیستم‌های خنک کننده حاوی باکتری؛ استفاده از آن‌ها به تنهایی توصیه نمی‌شود.

فسفونات: فسفوناتها جز متداولترین بازدارنده کاتدی مورد استفاده در آبهای خنک کننده است اما به تنهایی، به مس و آلیاژهای آن حمله می‌کند این عیب می‌تواند از طریق مخلوط ساختن با روی و سایر بازدارنده‌های مخصوص مس از جمله آزول اصلاح گردد.[3]

عوامل پلی فسفات یا پلی فسفونات: پلی فسفات‌ها آمیخته با فسفونات‌ها و پلیمرهای منتخب در دامنه‌های گسترده PH بخوبی عمل می‌کنند. پلیمرهای جدیدتر قادرند مخلوط‌های پیچیده اورتوفسفات کلسیم حاصل از هیدرولیز را شرایط سازی کرده و از قابلیت کنترل خوردگی آندی ذاتی آن بهره بگیرند و از آنچه ممکن بود به صورت لجنی زیان بخش درآید همراه با فسفات یک مخلوط تقویتی بسازند. چهار گونه اصلی از پلیمرها در بهبود سازی آب علاوه بر کنترل خوردگی در جهت کنترل رسوبات نیز بکار برده می‌شود این پلیمرها می‌توانند کریستال‌های رسوبات را از طریق ایجاد اختلال در ساختار کریستالی دچار تغییر شکل کنند. همانند مواد بازدارنده؛ غالباً دو یا چند عامل کنترل رسوب را با هم مخلوط می‌کنند تا مزایای آن‌ها به حداکثر رسیده و معایب احتمالی آن‌ها به حداقل برسد. طیف وسیعی از این محصولات با نامهای اختصاصی در بازار موجود

است امروزه مشخص شده است پلی فسفونات‌ها از پلی فسفات‌ها بهتر عمل می‌کنند از این رو استفاده از پلی فسفونات‌ها برای کنترل املاح سختی را متداول تر از پلی فسفات‌ها است. [3,4]

مخلوط‌های تقویتی: در مخلوط‌های تقویتی معمولاً دو یا چند ماده بازدارنده را با هم مخلوط می‌کنند تا از مزایای هر دو بهره مند شوند. در عملیات واقعی صرفاً از یک ماده بازدارنده خوردگی استفاده نمی‌شود معمولاً دو یا چند ماده بازدارنده را باهم مخلوط می‌کنند تا از مزایای هر دو بهره مند شوند این عمل محدودیت استفاده از آن‌ها را به حداقل رسانده و می‌تواند نتایج بهتری در برنامه کنترلی ارائه دهد. ترکیب بازدارنده‌های کاتدی و آندی با هم حفاظت فلزی بهتری را بصورت مخلوط تقویتی ارائه می‌دهد، ترکیب دو بازدارنده کاتدی با هم نیز خاصیت قطبی نمودن اضافی در کاند ایجاد کند و خوردگی را بطور موثری کنترل کند.

در سیستم‌های با سرعت زیاد اجازه می‌دهند که ماده بازدارنده در لایه مرزی بیشتر نفوذ کند و در نتیجه باعث حفاظت بیشتر فلز گردد لذا مقدار کمتری از ماده بازدارنده مورد نیاز است. در سیستم‌های با دمای بالاتر، غلظت‌های بیشتری از ماده بازدارنده مورد نیاز است تا بتواند با نیروی خوردگی بیشتر که توسط دماهای بالا ایجاد می‌شود مقابله کند. نمونه ای از مقادیر خوردگی بازدارنده‌ها به صورت مخلوط تقویتی، مقدار تزریق، محدوده PH کنترلی و نرخ خوردگی حاصله بدون در نظر گیری محدودیت دمایی و با در نظر گیری آن در جداول شماره ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱ - نمونه‌هایی از مقادیر خوردگی بازدارنده‌ها در شرایط سیستم گردش مجدد

نوع برنامه بهبودسازی	مقدار مصرف قسمت در میلیون	دامنه‌ی pH	مقدار خوردگی هزارم ایتچ در سال
بازدارنده‌های سیستم‌های خنک کنندگی			
کرومات - روی	۱۵۰	۶/۵-۷/۰	۰/۷-۱/۹
روی - لیگنین	۱۵۰	۷/۰-۷/۵	۱/۶-۲/۷
روی - فسفات	۷۵	۷/۰-۷/۵	۱/۸-۲/۶
فسفات - فسفونات - پلیمر	۱۰۰	۷/۰-۷/۵	۱/۷-۲/۴
پلی فسفات -	۵۰	۷/۰-۷/۵	۲/۲-۳/۴
آروماتیک آزول - فسفونات - لیگنین	۱۵۰	۸/۰-۸/۵	۲/۶-۳/۶

جدول ۲ - نمونه‌هایی از مقادیر خوردگی بازدارنده‌ها در درجات حرارت بالای آب

۱/۱-۲/۲	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۶/۵-۷/۰	۱۵۰	کرومات - روی
۳/۵-۴/۷	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۷/۰-۷/۵	۱۵۰	روی - لیگنین
۲/۹-۴/۲	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۷/۰-۷/۵	۷۵	روی - فسفات
۲/۹-۵/۳	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۷/۰-۷/۵	۱۰۰	فسفات - فسفونات - پلیمر
۹/۷-۱۷/۴	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۷/۰-۷/۵	۵۰	پلی فسفات -
۵/۵-۷/۲	درجه حرارت بالا (۱۷۰-۱۸۰) فارنهایت	۸/۰-۸/۵	۱۵۰	آروماتیک آزل - فسفونات - لیگنین

بهرتر باشد نشان دهنده این است برنامه بهسازی انتخابی و کنترل شیمیایی حاصله از آن مناسبتر بوده است.

۲- مواد و روش تحقیق

غلظت و مقدار تزریق مواد ضد خوردگی و ضد رسوب پیشنهادی در هر یک از سیستم‌های بهسازی بستگی به شرایط سیستم، کیفیت آب جبرانی و نوع و درصد خلوص ماده شیمیایی دارد و هیچ راهی تئوری برای پیش بینی و تخمین بازدهی بازدارندگی بازدارنده‌های شناخته شده در یک محیط خاص وجود ندارد فقط با انجام آزمایش می‌توان در مورد امکان سنجی استفاده از بازدارنده در یک محیط خاص نتیجه گیری نمود. [5]

جهت تست میدانی؛ سیستم بهسازی مبتنی بر روی-فسفات -فسفونات- پلیمر انتخاب شد. دو گروه ماده ضد خوردگی و ضد رسوب با کد A و B با مشخصات عمومی زیر در بازه‌های سه ماهه مورد تست میدانی قرار گرفت.

در جایگاه اول مخلوط بازدارنده کاتدی (روی) و بازدارنده آندی (کرومات) در هر دو حالت، بدون در نظر گیری محدودیت دمایی و با در نظر گیری آن دارای کمترین مقدار خوردگی است اما دارای محدودیت استفاده به دلیل مقررات محیط زیستی است و استفاده از آن در مقیاس صنعتی رایج نیست. در جایگاه دوم بدون در نظر گیری محدودیت دمایی کمترین مقادیر نرخ خوردگی در مخلوط‌های تقویتی روی-فسفات و فسفات-فسفونات-پلیمر و با در نظر گیری محدودیت دمایی مخلوط‌های تقویتی روی-فسفونات و پلی فسفات-فسفونات-پلیمر نرخ خوردگی مطلوبی داشته اند.

[3]

همانطور که مشخص است به منظور کنترل صحیح خوردگی و رسوب گذاری در سیستم‌های خنک کننده؛ سیستم بهسازی شیمیایی مختلفی را می‌توان ارائه نمود. این سیستم بهسازی بایستی منحصر به فرد آن سیستم خنک کننده بوده و ویژگی‌های فاز آبی مربوطه را منعکس کند. هر چه نتیجه کار

جدول ۳ - مشخصات عمومی ماده ضد خوردگی A

Cas number	component	% wt
7647-01-0	hydrogen chloride	<40%
7646-85-7	zinc chloride	>10%
10294-56-1	Phosphonic acid	>10%

جدول ۴ - مشخصات عمومی ماده ضد خوردگی B

Cas number	component	% wt
7646-85-7	zinc chloride	1-10%
40623-75-4	POLYMER	10-30%
7664-38-2	Phosphoric acid	10-30%
37971-36-1	Phosphonic acid	1-10%

جدول ۵ - مشخصات عمومی ماده ضد رسوب A

Cas number	component	% wt
-	Polymer	>20%
7664-38-2	Phosphoric acid	<20%

جدول ۶ - مشخصات عمومی ماده ضد رسوب B

Cas number	component	% wt
40623-75-4	Polymer	10-25%
2809-21-4	Phosphonic acid	10-25%

حسب آنالیزهای انجام شده میزان ترکیبات موجود در هر دو گروه مواد به شرح جداول شماره ۷ و ۸ است. ناشی از تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی A و B به مقدار تزریق پیوسته پیشنهادی برای هر دو ماده بر اساس بلودان ۳۰ مترمکعب در ساعت به شرح جدول شماره ۹ است. تست به شرح جدول شماره ۱۱ است: میزان آب جبرانی و آب بلودان شبکه کولینگ در طی دوره مقادیر کنترلی پیشنهادی در آب در گردش شبکه کولینگ

جدول ۷ - مقدار ترکیبات تاثیرگذار موجود در ماده ضد خوردگی A و B

زینک %wt	ارتوفسفات %wt	توتال فسفات %wt	
4/93	NIL	5/64	ماده ضد خوردگی A
5/04	13/8	15/9	ماده ضد خوردگی B

جدول ۸ - مقدار ترکیبات تاثیرگذار موجود در ماده ضد رسوب A و B

زینک %wt	ارتوفسفات %wt	توتال فسفات %wt	
NIL	6/34	NIL	ماده ضد رسوب A
NIL	NIL	14/1	ماده ضد رسوب B

جدول ۹ - مقادیر تزریق پیشنهادی برای مواد ضد خوردگی و ضد رسوب A و B

نوع ماده	PPM تزریقی پیشنهادی ماده A	PPM تزریقی پیشنهادی ماده B
ضد خوردگی	50-60	50-60
ضد رسوب	15-20	15-20

جدول ۱۰ - مقادیر کنترلی پیشنهادی در آب در گردش شبکه کولینگ ناشی از تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی A و B

توتال فسفات (PPM)	ارتوفسفات (PPM)	زینک (PPM)	مقادیر کنترلی پیشنهادی با تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی با کد A
5.5-7.5	2.5-3.5	1.5-2.5	
6-9	4-6	1.5-2.5	مقادیر کنترلی پیشنهادی با تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی با کد B

جدول ۱۱ - میزان آب جبرانی و آب بلودان شبکه کولینگ در طی دوره تست

	میزان آب بلودان شبکه کولینگ (مترمکعب)		میزان آب جبرانی شبکه کولینگ (مترمکعب)	
	متوسط مقدار ماهانه	متوسط مقدار ساعتی	متوسط مقدار ماهانه	متوسط مقدار ساعتی
آبان ۱۴۰۱	14016	19.46	58526	81.7
آذر ۱۴۰۱	16399	22.77	56110	77.9
دی ۱۴۰۱	12793	18.38	52708	73.2
بهمن ۱۴۰۱	13794	19.15	47769	66.3
اسفند ۱۴۰۱	16618.7	23.8	59568	85.5
فروردین ۱۴۰۲	16572.8	22.27	58534	78.6

میزان مصارف واقعی در دوره تست‌های سه ماهه برای مواد ضد خوردگی و ضد رسوب با کد A و B حسب بلودان واقعی شبکه کولینگ به تفکیک ماه و به تفکیک دوره تست به شرح جداول شماره ۱۲ و ۱۳ است:

میزان مینیمم، ماکسیمم و مقدار متوسط مقادیر کنترلی اندازه گیری شده در آب در گردش شبکه کولینگ ناشی از تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی A و B در دوره سه ماهه تست به شرح جدول شماره ۱۴ است.

جدول ۱۲ - میزان مصارف واقعی مواد ضد خوردگی و ضد رسوب با کد A و B حسب بلودان واقعی شبکه کولینگ به تفکیک ماه

	PPM تزریقی واقعی حسب بلودان برای ماده ضد خوردگی		PPM تزریقی واقعی حسب بلودان برای ماده ضد رسوب	
	کد A	کد B	کد A	کد B
آبان ۱۴۰۱	143	-	86	-
آذر ۱۴۰۱	152	-	73	-
دی ۱۴۰۱	129	-	55	-
بهمن ۱۴۰۱	-	55	-	19
اسفند ۱۴۰۱	-	43	-	15
فروردین ۱۴۰۲	-	68	-	27

جدول ۱۳ - میزان مصارف واقعی مواد ضد خوردگی و ضد رسوب با کد A و B حسب بلودان واقعی شبکه کولینگ به تفکیک دوره تست

PPM تزریقی واقعی حسب بلودان برای ماده ضد خوردگی		PPM تزریقی واقعی حسب بلودان برای ماده ضد رسوب		سه ماهه
کد A	کد B	کد A	کد B	
141	55	71	20	

جدول ۱۴ - پارامترهای اندازه گیری شده در آب در گردش شبکه کولینگ ناشی از تزریق مواد ضد رسوب و ضد خوردگی A و B

توتال فسفات (PPM)			ارتوفسفات (PPM)			زینک (PPM)			مقادیر سه ماهه مواد ضد رسوب و ضد خوردگی با کد A
min	max	average	min	max	average	min	max	average	
2.15	11.6	6	1.14	6.85	2.68	1.67	2.96	2.43	
5.25	10.05	7.34	2.74	6.51	4.51	1.34	2.71	1.93	مقادیر سه ماهه مواد ضد رسوب و ضد خوردگی با کد B

به منظور کنترل شرایط وضعیت خوردگی و رسوب گذاری آب از دو اندیس اشباع لانجلیر^۱ و ریزنار^۲ استفاده می شود. اندیس لانجلیر مشهورترین معیار برای تعیین تمایل آب برج های خنک کننده به رسوب گذاری است باید تاکید کرد که اندیس ها فقط معرف تمایل به رسوب گذاری و یا خوردگی را مشخص می کنند نه شدت رسوب گذاری را. فرمول شاخص لانژلیه به شرح زیر است:

$$LSI = PH - PH_s \quad \text{رابطه (۱)}$$

فرمول شاخص ریزنار به شرح زیر است:

$$RSI = 2PH_s - PH \quad \text{رابطه (۲)}$$

در هر دو فرمول فوق PHs (PH اشباع) از فرمول زیر محاسبه می شود:

$$PH_s = (9.3 + A + B) - (C + D) \quad \text{رابطه (۳)}$$

A، B، C و D به ترتیب ضرایب مربوط به TDS بر حسب میلی گرم در لیتر، درجه حرارت بر حسب سانتیگراد، سختی کل بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم و قلیائیت کل بر حسب میلی گرم در لیتر کربنات کلسیم می باشند. [6,7]

مقادیر محاسباتی دو اندیس فوق به تفکیک ماه در جدول شماره ۱۵ و تفسیر اندیس ها در جدول شماره ۱۶ آورده شده است:

¹ Langelier Saturation Index

² Ryznar Saturation Index

جدول ۱۵ - اندیس‌های لانژیه و ریزنار محاسباتی

RSI	LSI	
6.3	0.75	آبان ۱۴۰۱
6.86	0.38	آذر ۱۴۰۱
6.3	0.38	دی ۱۴۰۱
6.56	0.55	بهمن ۱۴۰۱
6.37	0.68	اسفند ۱۴۰۱
6.99	0.2	فروردین ۱۴۰۲

جدول ۱۶ - تفسیر اندیس‌های لانژیه و ریزنار [8]

LEGEND	LSI	LEGEND	RSI
Intolerable corrosion	$LSI < -2$	Heavy scale	4-4.5
Serious corrosion	$-2 < LSI < -0.5$	Light scale	5-6
Slightly corrosive but non-scale forming	$-0.5 < LSI < 0$	Little scale or corrosion	6-7
Balanced but pitting	$LSI = 0$	Corrosion significant	7-7.5
Corrosion possible Slightly scale forming and corrosive	$0 < LSI < 0.5$	Heavy corrosion	7.5-9
Scale forming but non corrosive	$0.5 < LSI < 2$	Intolerable corrosion	> 9

خوردگی مورد استفاده قرار می‌گیرد.

کوپن خوردگی یک ابزار بسیار ساده و موثر جهت کنترل و اندازه‌گیری مقدار خوردگی در صنعت است. این ابزار یک تخمین کمی از نرخ خوردگی که در داخل یک سیستم عملکردی در حال رخ دادن است، ارائه می‌دهد این روش شامل قرار دادن یک نمونه از کوپن در یک محیط فرآیند برای مدت زمان معین، سپس برداشتن نمونه برای تجزیه و تحلیل است. اندازه‌گیری اساسی که از کوپن‌های خوردگی تعیین می‌شود، کاهش وزن است. کاهش وزن که در طول دوره در معرض محیط قرار گرفتن صورت می‌گیرد، به عنوان نرخ خوردگی بیان می‌شود. [9]

تفسیر مقادیر نرخ خوردگی در جدول شماره ۱۷ آورده شده است. [10]

با توجه به هزینه گزافی که جهت ترمیم و تعویض قسمت‌های خورده شده و بار مالی که سیستم به علت از کار افتادگی غیر منتظره خواهد داشت لزوم کنترل خوردگی واحدهای صنعتی در حین کار از هر نظر ضروری است. کنترل میزان خوردگی در یک سیستم فعال ضمن اینکه مشخص کننده آن از نظر چگونگی خوردگی می‌باشد این شانس را به مهندسین خواهد داد تا نسبت به انجام روش‌های لازم جهت کنترل آن که متضمن ادامه عملیاتی سیستم است اقدامات لازم را انجام دهد. [3]

روش‌های زیادی جهت کنترل و اندازه‌گیری مقدار خوردگی در صنعت رایج است. نصب کوپن خوردگی^۱ و استفاده از دستگاه دیجیتال قابل حمل سنجش خوردگی لحظه ای^۲ در مجتمع مهاباد به منظور کنترل و اندازه‌گیری مقدار

¹ Corrosion Coupon

² Corratrer

جدول ۱۷ - تفسیر مقادیر نرخ خوردگی

LEGEND	Corrosion Rate (MPY)
Low	<1
Moderate	1-4.9
Severe	5-10
Very Severe	>10

دستگاه اندازه گیری خوردگی لحظه ای ضمن اینکه مستقیماً می تواند خوردگی را اندازه گیری نماید قادر است استعداد سیستم را به خوردگی حفره ای مشخص کند. اساس کار این دستگاه به کارگیری روش LPR^1 برای مشخص نمودن میزان متوسط خوردگی لحظه ای در پتانسیل های پایین است. وضعیت کوپن های ۳۰ روزه

و ۹۰ روزه نصب شده بر روی رک خوردگی حسب مواد شیمیایی تزریقی به شرح جداول شماره ۱۸ و ۱۹ است. تصاویر کوپن های ۹۰ روزه خط کولینگ و اثر قبل و بعد از تمیزکاری پس از استفاده از مواد با کد A و B نیز در شکل شماره ۱ و ۲ آورده شده است.

جدول ۱۸ - وضعیت کوپن های ۳۰ روزه نصب شده بر روی رک خوردگی حسب مواد شیمیایی تزریقی

سریال کوپن	جنس کوپن	مدت زمان در سرویس (روز)	نرخ خوردگی (MPY)	خوردگی حفره ای	مواد مورد استفاده
آبان ۱۴۰۱	CS	30	0.21	NO	A
آذر ۱۴۰۱	CS	30	0.20	YES	A
دی ۱۴۰۱	CS	28	0.29	YES	A
بهمن ۱۴۰۱	CS	32	0.20	NO	B
اسفند ۱۴۰۱	CS	30	0.19	NO	B
فروردین ۱۴۰۲	CS	29	0.22	NO	B

جدول ۱۹ - وضعیت کوپن های ۹۰ روزه نصب شده بر روی رک خوردگی حسب مواد شیمیایی تزریقی

سریال کوپن	جنس کوپن	مدت زمان در سرویس (روز)	نرخ خوردگی (MPY)	خوردگی حفره ای	مواد مورد استفاده
آبان-آذر-دی ۱۴۰۱	CS	88	0.09	NO	A
بهمن-اسفند ۱۴۰۱ و فروردین ۱۴۰۲	CS	91	0.04	NO	B

¹ Linear Polarization Resistance



شکل ۱ - تصاویر کوپن‌های ۹۰ روزه خط کولینگ واتر قبل و بعد از تمیزکاری پس از استفاده از مواد با کد A



شکل ۲ - تصاویر کوپن‌های ۹۰ روزه خط کولینگ واتر قبل و بعد از تمیزکاری پس از استفاده از مواد با کد B

۳- نتایج و بحث

جمع بندی نتایج کلی حاصل از تست دو گروه مواد ضد خوردگی و ضد رسوب با کد A و B به شرح زیر است:

- در دوره تست با مواد با کد A به منظور در رنج قرار گرفتن پارامترهای کنترلی جهت حصول نرخ خوردگی عالی^۱ (کمتر از 1 MPY) و کنترل رسوب گذاری سیستم با توجه به غلظت مواد ناگزیر میزان تزریقات افزایش پیدا کرد و به تبع آن میزان مصارف در مواد با کد A نسبت به مواد با کد B افزایش یافت. مطابق جداول شماره ۱۲ و ۱۳ میزان مصارف در طی دوره استفاده از مواد با کد A نسبت به محدوده های استاندارد پیشنهادی مصرف مازاد داشته است به طوریکه در بازه سه ماهه میزان مصرف نسبت به ماکسیمم مقدار پیشنهادی برای ماده ضد رسوب ۳.۵۵ برابر و برای ماده ضد خوردگی ۲.۳۵ برابر مصرف مازاد داشته است اما میزان مصارف واقعی در طی دوره تست سه ماهه با مواد با کد B در محدوده پیشنهادی قرار گرفت. در صورت عدم استفاده از مواد ضد خوردگی یا ناکافی بودن مواد ضد خوردگی، بخش های مختلف سیستم خنک کننده ممکن است دچار خوردگی شوند که متعاقباً این امر باعث جایگزین کردن سیستم نیز خواهد شد. همچنین ممکن است به دلیل نشت آب سیستم خنک کننده به جریان فرآیند، آلودگی محصول رخ دهد. ممکن است در یک قسمت از سیستم خوردگی دیده شود، ممکن است پوسته پوسته شدن در جاهای دیگر با استفاده از همان آب خنک کننده وجود داشته باشد بنابراین در استفاده از مواد ضد خوردگی در هر تصفیه آب پیشنهادی باید تمام فرایندهای شیمیایی و فیزیکی رخ داده در سیستم در نظر گرفته شود و با توجه به عوامل اقتصادی مناسب ترین مواد ضد خوردگی انتخاب شود و همان طور که مشخص

است غلظت و مقدار تزریق مواد ضد خوردگی و ضد رسوب پیشنهادی علاوه بر شرایط سیستم و کیفیت آب جبرانی وابستگی زیادی به نوع و درصد خلوص ماده شیمیایی دارد.

- مطابق جداول شماره ۱۵ و ۱۶ در هر دو دوره تست با مواد با کد A و B میزان LSI در بازه ۰ الی ۱) محدوده رسوبگذاری متوسط متمایل به رسوب گذاری کربنات کلسیم) و میزان RSI در بازه ۶ الی ۷) (محدوده نسبتاً خورنده و متمایل به انحلال رسوب کربنات کلسیم) قرار می گیرد فلذا رویکرد مهندسی در بهبود فرآیند بهسازی شیمیایی شبکه کولینگ جلوگیری از تشکیل رسوب و ایجاد حالت بینابین بین خوردگی و رسوب گذاری است. بسیاری از نمک های رسوب دهنده، به ویژه کربنات کلسیم، دارای حلالیت هستند که با افزایش دما کاهش می یابد. دمای سطح فلز سهم عمده ای در تعیین میزان رسوب دارد، زیرا ممکن است تجزیه حرارتی بی کربنات کلسیم اتفاق بیفتد و به سرعت به حد حلالیت کربنات کلسیم برسد. مواد جامد معلق می توانند در خطوط لوله و تجهیزات تبادل گرما رسوب کرده و مناطق جدا شده از محیط عمومی را تولید کنند. این امر باعث ایجاد خوردگی می شود. سرعت جریان بالا برای دور نگه داشتن سطح از رسوبات، مفید است. سرعت آب، به ویژه در مبدل های حرارتی و تجهیزات مشابه، معمولاً کمتر از آن است که برای جلوگیری از ته نشینی لازم است و همین امر میزان رسوب گذاری را تشدید می کند.

دما نیز نقش مهمی در تشکیل رسوب و به تبع آن خوردگی دارد زیرا سرعت اکثر واکنش های شیمیایی با افزایش دما افزایش می یابد. بنابراین می توان انتظار داشت که تشکیل رسوب و خوردگی در بیشترین دما، به عنوان مثال در سطوح

¹ Excellent mild steel corrosion rate

- گرم مبدل حرارتی، شدیدتر باشد. به دلیل عوامل زیادی که درگیر هستند، ممکن است شرایط خوردگی در بخشی از سیستم رخ دهد و رسوب در قسمت دیگر ایجاد شود از این روی استفاده از یک ماده ضد رسوب برای تکمیل محافظت در برابر خوردگی که با رسوب کنترل شده ایجاد می‌شود، معمول است.
- در دوره تست‌های سه ماهه به صورت روزانه عدد خوردگی لحظه‌ای استفاده از دستگاه دیجیتال قابل حمل سنجش خوردگی لحظه‌ای قرائت شده است مقدار عدد مربوط به خوردگی با روش LPR در هر دو دوره تست، کمتر از ۱ MPY بوده و در محدوده عالی قرار می‌گیرد.
 - مطابق جدول شماره ۱۸ مقدار نرخ خوردگی کوپن‌های ۳۰ روزه در هر دو دوره تست با مواد با کد A و B در بازه ۰.۱۹ الی 0.29 MPY قرار داشت مقادیر کمتر از 1 MPY مطابق استاندارد در محدوده عالی قرار می‌گیرند.
 - مطابق جدول شماره ۱۹ نرخ خوردگی کوپن ۹۰ روزه در دوره استفاده از مواد با کد B برابر 0.04 MPY و در دوره استفاده از مواد با کد A برابر 0.09 MPY است. مقدار نرخ خوردگی
- کوپن‌های ۹۰ روزه در هر دو دوره تست با مواد با کد A و B در محدوده عالی (کمتر از 1 MPY) قرار می‌گیرد اما نرخ خوردگی در دوره استفاده از مواد با کد B نسبت به دوره استفاده از مواد با کد A کمتر است.
- روی کوپن‌های ۳۰ روزه نصب شده بر روی رک خوردگی در دوره استفاده از مواد با کد A در دو ماه از سه ماه خطوط سیاه رنگی دیده شدند پس از تمیزکاری نیز اثرات خوردگی حفره‌ای^۱ و خوردگی زیر رسوبی قابل رویت هستند اما در دوره استفاده از مواد با کد B هیچ اثری از رسوبات دیده نشد و پس از تمیزکاری هیچ گونه خوردگی حفره‌ای یا خوردگی زیر رسوبی مشاهده نشد.
 - روی کوپن‌های ۹۰ روزه نصب شده بر روی رک خوردگی در دوره استفاده از مواد با کد A اثرات خطوط و لکه‌های سیاه رنگ کمتر بود و پس از تمیزکاری هیچ گونه خوردگی حفره‌ای یا خوردگی زیر رسوبی مشاهده نشد. در دوره استفاده از مواد با کد B نیز هیچ اثری از رسوبات دیده نشد و پس از تمیزکاری هیچ گونه خوردگی حفره‌ای یا خوردگی زیر رسوبی مشاهده نشد.

نتیجه‌گیری

انتخاب مواد مناسب برای شبکه کولینگ چالش برانگیز است و در این زمینه گزینه‌های مختلفی برای انتخاب وجود دارد. بهترین انتخاب؛ انتخاب مواد سازگار با محیط زیست، مقرون به صرفه و ترکیبی قدرتمند از پخش‌کننده‌های پلیمری و ترکیبات اصلاح‌کننده کریستال برای کمک به کنترل تجمع کریستال کلسیم و سایر علل رسوب‌گذاری در کنار کنترل خوردگی است. اطمینان از انتخاب مواد شیمیایی تصفیه آب خنک‌کننده مناسب مزایای زیر را در پی دارد:

- حفظ راندمان آب بالا
- کاهش رسوب‌گذاری و مقیاس آن
- کاهش خوردگی و مقیاس آن
- افزایش عملکرد برج خنک‌کننده
- افزایش طول عمر سیستم

¹ Pitting

- بهینه شدن میزان مصارف مواد شیمیایی تزریقی

برای به دست آوردن این مزایا، باید برنامه تصفیه آب خود را با شرایط خاص برج خنک کننده خود تنظیم کنید.

تشکر و قدردانی

از همکاری شرکت پتروشیمی مهاباد در به انجام رساندن این مطالعه تقدیر و تشکر می‌گردد چرا که این مجموعه بستری برای ارائه این مطالعه موردی بود.

مراجع

- [1] Handbook of Corrosion Engineering, Pierre R. Roberge
- [2] Cooling Water Treatment For Control of Scaling, Fouling, Corrosion, Shelodon And Puckorious. Power June 1984
- [3] نقش آب و کنترل خوردگی در صنایع با تحلیلی از نمونه‌های خوردگی، تالیف مهندس سید احمد پیشنهادی، چاپ دوم به حمایت انجمن خوردگی ایران
- [4] J. Paul Guyer, P.E., R.A., Fellow ASCE, Fellow AEI, An Introduction to Cooling Tower Water Treatment
- [5] خوردگی برای همه، ترجمه و تالیف: مهندس ابراهیم خیر و مهندس علی قائد امینی
- [6] اصول تصفیه آب و پساب‌های صنعتی، تالیف دکتر محمد چالکش امیری، تهران: دانشگاه پیام نور، چاپ دوم خرداد ۱۳۸۷
- [7] Handbook of Industrial Water Conditioning, BETZ
- [8] Dr. Shankar. B.S, Determination of Scaling and corrosion tendencies of water through the use of Langelier and Ryznar Indices, Scholars Journal of Engineering and Technology (SJET)
- [9] Corrosion Coupons & Weight Loss Analysis, Metal Samples Company
- [10] Recommended Practice and Procedure for the Use of Corrosion Coupons, Caproco (International Corrosion Monitoring Specialists)