

فهرست مطالب

۱	فصل اول / کلیات
۲	چکیده
۳	مقدمه
۵	فصل دوم / تصفیه گاز بوسیله پروسه های آمین
۸	۱ - (۲) شبیه پروسه
۹	۲ - (۲) انتخاب محلول پروسه
۱۳	۳ - (۲) شرح جریانهای پروسه
۱۷	فصل سوم / مروری بر انواع خوردگی در سیستم های آمین
۱۸	۱ - (۳) خوردگی توام با تنش
۲۶	۲ - (۳) خسارت هیدروژنی
۲۷	۱ - (۲ - ۳) تاول هیدروژنی
۲۸	۲ - (۲ - ۳) تردی هیدروژنی
۳۰	۳ - (۲ - ۳) دکربوره کردن و خوردگی هیدروژنی
۳۰	۳ - (۳) خوردگی شیاری
۳۲	۴ - (۳) خوردگی حفره ای
۳۴	۵ - (۳) خوردگی بین دانه ای
۳۵	۶ - (۳) جدایش انتخابی
۳۵	۷ - (۳) خوردگی گالوانیکی
۳۸	۸ - (۳) خوردگی یکنواخت
۳۸	۹ - (۳) خوردگی سایشی

۳۹	۱ - ۹ - ۳) شرایط فرآیند
۳۹	۲ - ۹ - ۳) سرعت حرکت
۳۹	۳ - ۹ - ۳) توربولانسی
۴۰	۱۰ - ۳) خسارت حبابی

فصل چهارم / نقش پارامترهای مختلف و شناخت عوامل خورندگی محلولهای آمین

۴۲	۱ - ۴) اثر CO ₂ و H ₂ S در خورندگی محلول
۴۷	۲ - ۴) اثر بارگازهای اسیدی در محلول آمین
۵۰	۳ - ۴) اثر نوع آمین و غلظت آن در محلول
۵۴	۴ - ۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد حرارتی و فساد ناشی از واکنش با CO ₂
۵۸	۵ - ۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد ناشی از واکنش آمینها با CS ₂ و COS
۶۰	۶ - ۴) اثر تشکیل نمکهای مقاوم (HSAS)
۶۴	۷ - ۴) اثر حضور اکسیژن در محلول
۶۶	۸ - ۴) اثر هیدروکربنهای مایع
۶۶	۹ - ۴) اثر جامدات
۶۷	۱۰ - ۴) اثر حضور سولفور عنصری

فصل پنجم / نحوه بررسی خوردنگی در سیستم آمین واحدهای شیرین سازی گاز «پالایشگاه شهید هاشمی نژاد»

۷۶	۱ - ۵) سوابق خوردنگی در سیستم
۷۷	۱ - ۱ - ۱ - ۵) پدیده ترک در آستری داخلی قسمت بالای برجهای احیاء واحدها
۷۸	۱ - ۱ - ۲ - ۵) خوردنگی سمپهای زیرزمینی آمین
۷۸	۱ - ۱ - ۳ - ۵) خوردنگی سینی دودکشی

۷۸	۴ - ۱ - ۵) خوردگی در پمپهای گردش آمین
۷۹	۲ - ۵) بازرسی مواضع خورده شده
۷۹	۳ - ۵) نمونه‌گیری
۸۰	۴ - ۵) اندازه‌گیری خوردگی
۸۰	۵ - ۵) شبیه‌سازی کامپیوتوรی

۸۲	فصل ششم / ارائه، بحث و تفسیر نتایج
۸۲	۱ - ۶) نتایج آزمایشات
۸۳	۱ - ۱ - ۶) آنالیز رسوبات
۸۳	۱ - ۱ - ۶) کوین‌گذاری
۸۶	۱ - ۱ - ۶) آنالیز بخار ریبوولر
۸۶	۱ - ۱ - ۶) آنالیز آمین
۸۷	۲ - ۶) بررسی SCC در آستری قسمت بالائی برجهای احیاء
۸۷	۱ - ۲ - ۶) تنش باقیمانده در آستری
۸۸	۲ - ۲ - ۶) یون کلراید
۹۱	۲ - ۲ - ۶) اسیدهای پلی‌تیونیک
۹۳	۳ - ۶) بررسی خوردگی در قسمت زیر سینی دودکشی برجهای احیاء
۹۵	۴ - ۶) بررسی خوردگی روی سینی‌های دودکش و مسیر آمین تمیز
۹۷	۵ - ۶) بررسی خوردگی لبہ توبهای مبدل‌های آمین کثیف / تمیز (R/L)
۱۰۱	۶ - ۶) بررسی خوردگی در پمپهای گردش آمین
۱۰۱	۱ - ۶ - ۶) خوردگی بدنۀ پمپها
۱۰۲	۲ - ۶ - ۶) خوردگی رینگ‌های سایشی پمپها (Wear Ring)
۱۰۳	۷ - ۶) بررسی خوردگی سطح داخلی سمپهای آمین (Drain Amine Sump)

۱۰۴	فصل هفتم / نتیجه گیری و پیشنهادات
۱۰۵	۱ - ۷) مسئله آستری برجهای احیاء آمین
۱۰۵	۲ - ۷) ناخالصی های محلول آمین
۱۰۵	۱ - ۷ - ۲) سولفور عنصری
۱۰۶	۲ - ۷ - ۲) یون کلراید
۱۰۷	۳ - ۷ - ۲ - ۲) نمکهای مقاوم آمین
۱۰۷	۴ - ۷ - ۲ - ۳) جامدات معلق در آمین
۱۰۸	۵ - ۷ - ۲ - ۴) پلیمرهای آمین
۱۰۹	۳ - ۷ - ۳) مسئله مبدلهای آمین تمیز - کثیف
۱۰۹	۴ - ۷ - ۴) مسئله پمپهای گردش آمین
۱۱۱	۵ - ۷ - ۵) مسئله خوردگی سمپهای تخلیه آمین
۱۱۲	ضمیمه ۱ / کوین گذاری
۱۱۷	ضمیمه ۲ / نمودارهای تعادل گازهای H ₂ S و CO ₂ با محلولهای MEA و DEA
۱۲۸	ضمیمه ۳ / چکیده یک تحقیق در تعیین مکانیزم فساد DEA
۱۴۱	ضمیمه ۴ / ورودی و خروجی برنامه شبیه سازی یک واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد
۱۷۰	منابع
۱۷۴	ABSTRACT

فصل اول

کلیات

چکیده

﴿ خوردنگی در سیستم آمین پروسه شیرین سازی گاز طبیعی از مهمترین مسائل پالایشگاههای گاز محسوب می‌شود. در این تحقیق، پس از معرفی انواع خوردنگی‌های قابل وقوع در سیستم‌های آمین، تأثیر پارامترهای فرآیندی همچون دما، غلظت آمین، مقادیر H_2S و CO_2 در گاز ترش، بارگازهای اسیدی محلول آمین و همچنین تأثیر ناخالصی‌های وارد شده یا تشکیل شده در محلول‌های آمین شرح داده شده‌اند. ﴾

بعثت استفاده وسیع از محلول دی‌اتانول آمین (DEA) در بسیاری از پالایشگاههای گاز، خوردنگی در سیستم‌های این آمین خاص بیشتر مورد نظر است. لذا، پروسه شیرین سازی گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد بعنوان نمونه‌ای از این سیستم (DEA) انتخاب گردید و پس از انجام آزمایشات تعیین میزان خوردنگی بوسیله کوپن‌گذاری و بازرسی دستگاههای مختلف، مسائل خوردنگی در لبه تیوبهای مبدل‌های حرارتی آمین کثیف - تمیز، قسمت پائین برجهای احیاء آمین، رینگ‌های سایشی و بدنه پمپهای گردش آمین و دیواره مخازن زیرزمینی تخلیه محلول آمین شناسائی گردیدند. سپس با شبیه‌سازی رایانه‌ای این پروسه بوسیله برنامه PRO-II و بررسی نتایج آنالیز محلول آمین گردشی، رسوبات و محصولات خوردنگی داخل دستگاهها و بررسی پارامترهای طراحی، مکانیزم وقوع خوردنگی در محلهای مختلف مشخص شد. طراحی نامناسب مخزن تبخیر ناگهانی و آزاد شدن بخارات در اثر توربولانسی در مبدل‌های حرارتی آمین کثیف - تمیز، وجود مقادیر زیاد پلیمرهای آمین و نمکهای مقاوم در برابر حرارت و حضور سولفور عنصری و ذرات جامد معلق در محلول آمین واحدهای این پالایشگاه از عوامل اصلی ایجاد خوردنگی‌های فوق العاده تشخیص داده شدند و بمنظور کنترل این مسائل پیشنهاد شد تا با اعمال تغییراتی در صفحه تیوب مبدل‌های آمین کثیف - تمیز و افزایش حجم مخزن تبخیر ناگهانی تا حداقل ۵ دقیقه زمان ماند، تغییر آلیاژ رینگ‌های سایشی و قسمتهایی از بدنه پمپها به استنلس استیل ۳۱۶N و ۳۱۷L، نصب فیلتر در مسیر آمین کثیف برای جداسازی ذرات بزرگ‌تر از ۵ میکرون، نصب کوالبیس در مسیر گاز ترش ورودی به برجهای جذب برای جداسازی ذرات مایع و جامد بزرگ‌تر از ۰/۳ میکرون، پیشگیری از ورود اکسیژن و تزریق سود سوزآور به سیستم آمین بمنظور کنترل نمکهای مقاوم آمین در حد کمتر از ۵٪ درصد محلول، و کنترل بارگازهای اسیدی محلول آمین کثیف در حد کمتر از ۵٪ مول به مول DEA، میزان خوردنگی در محلهای فوق الذکر را به مقادیر قابل قبول بهبود داد. ﴾

مقدمه

جدی ترین و مهمترین مسئله در عملیات واحدهای تصفیه گاز با اتانول آمین‌ها خوردگی است که توجه بسیاری را بخود جلب کرده است. تئوریهای جهت بیان مکانیزم و مقالاتی در جهت حذف یا کاهش این مسئله منتشر شده‌اند. با اینکه بر اساس این اطلاعات تحسین برانگیز، پدیده خوردگی مشاهده شده در تعداد زیادی از واحدهای عملیاتی در شرایط مختلف بخوبی قابل تفسیر می‌باشد، اما هر سیستمی دارای ویژگیهای منحصر به فردی است که موجب پیچیدگی در تحلیل خوردگی در آن سیستم می‌شود. البته بر اساس گزارشات و مقالات موجود می‌توان راهنماییها و توصیه‌هایی را در راستای مقابله با مسئله خوردگی ارائه نمود.

تخرب یا فاسدشدن یک ماده در اثر واکنش با محیطی که در آن قرار دارد را خوردگی می‌نامند. پدیده خوردگی موجب تضعیف دیواره دستگاهها و خطوط لوله می‌شود که نهایتاً منجر به خسارات مالی بخاطر کاهش عمر دستگاهها و خطوط و تعویض زود رس آنها می‌گردد. علاوه بر مورد فوق، مشکلات و خسارات دیگری در اثر خوردگی به سیستم‌های آمین تحمیل می‌شوند. ایجاد پدیده کف در برجهای جذب و احیاء، کشیش شدن سیستم و بسته شدن یا گرفتگی بعضی مسیرها و مصرف بیش از حد فیلترهای مسیر آمین (فیلترهای مکانیکی و کربن فعال) از آن جمله اند که همه اینها سبب کاهش ظرفیت واحد، ایجا خسارت و مشکلاتی در واحدهای پائین دستی (واحدهای نم زدائی بروش جذب سطحی و واحدهای بازیافت گوگرد)، اتلاف بیش از حد آمین، مصرف فوق العاده مواد ضدکف و ایجاد محدودیتهایی که عملیات را دشوارتر می‌سازد، می‌گردند.

ملاحظات سیاسی نیز یک عامل مهم دیگر محسوب می‌شود. کشور ما تقریباً در اغلب موارد در صنعت گاز، به کشورهای غربی وابسته می‌باشد. کلیه آمینها، ضدکفها، فیلترها (کربن فعال و المنتهای فیلتر مکانیکی)، مواد جاذب الرطوبه، دستگاههای نظیر برجها، مبدلها و بعضی از انواع پمپها و کلیه لوازم و متعلقات مربوط به آنها از کشورهای غربی تهیه می‌شود. بنابراین، صرفنظر از مبالغ کلان ارزی که بخاطر تهیه این اقلام از کشور خارج می‌گردد، عدم تأمین بموضع آنها با توجه به روابط سیاسی

کشورهای غربی با ایران در مقاطع مختلف زمانی از یک سو و شدت و استمرار وابستگی این صنعت به تولیدات کشورهای غربی از سوئی دیگر از نکات مهمی می‌باشد که رسیدگی به پدیده خوردنگی، یعنی عامل اصلی بسیاری از مصارف و اتلاف فوق العاده مواد شیمیائی و فیلترها و تعویض لوازم و... را در رأس وظایف متخصصین قرار می‌دهد.

با توجه به مطالب فوق الذکر، تحقیقی بمنظور دست یابی به علل و نکات مرتبط با خوردنگی در سیستم‌های آمین آغاز گردید. در این بررسی، قبل از وارد شدن به بحث خوردنگی، لازم بود تا مروری بر فرآیند تصفیه گاز توسط آمینها بشود. بر این اساس، فصل (۲) به شرح مختصری از فرآیند و ذکر خصوصیاتی از سیستم‌های آمینهای مختلف پرداخته است.

بمنظور شناخت خوردنگی‌هایی که می‌تواند در سیستم آمین صورت گیرند و درک احتمال وقوع هر یک در نقاط مختلف سیکل آمین، فصل (۳) به ذکر این موارد و بحث درباره انواع خوردنگی عمومی، تنشی، حفره‌ای، سایشی، ... و علل ایجاد آنها بطور کلی تر، اختصاص یافته است.

با توجه به اینکه علم کامل به انواع خوردنگی‌ها، بدون درک و شناخت پارامترهای مختلف و عوامل خورنده موجود در فرآیند تصفیه گاز توسط آمینها کارآیی قابل قبولی در حل مشکلات خوردنگی این واحدها ندارد، کلیه پارامترهایی که می‌توانند به نحوی در خوردنگی سیکل آمین نقش داشته باشند، همچون غلظت آمین، دما، ناخالصی‌ها و پلیمرهای آمین، میزان گازهای اسیدی و در فصل (۴) به تفصیل شرح داده شده‌اند.

بررسی و نحوه کار تحقیق درباره مکانهای خسارت دیده از خوردنگی در چرخه آمین واحدهای پالایشگاه شهید هاشمی نژاد را می‌توان در فصل (۵) مشاهده نمود. فصل (۶) به ارائه نتایج آزمایشات کوپن گذاریها و شبیه سازی کامپیوترا با برنامه PRO-II و بحث پیرامون مکانیزم خوردنگی‌های شناخته شده در واحدهای این پالایشگاه پرداخته است.

فصل (۷) به نتیجه گیری نهائی وارائه پیشنهاداتی، با توجه به مطالب دو فصل پیشین، در جهت رفع مشکلات و کاهش خوردنگی‌های شناخته شده اختصاص یافته است.

فصل دوم

تصفیه گاز پوسیله پروسه های آهین

گاز طبیعی حاصل از مخازن گازی یا مخازن مشترک با نفت، معمولاً دارای آب، H_2S و CO_2 و یا مرکاپتانها می‌باشد. به علت حجم زیاد گاز، ترجیح داده می‌شود که این گاز در خطوط لوله فشار بالا منتقل شود، که این عمل با استفاده از لوله‌های بدون درز فشار بالا و تکنیکهای ویژه سرچاهی صورت می‌گیرد، انتقال گاز با خارج سازی بخار آب همراه آن جهت جلوگیری از یخ زدگی خط لوله در هوای سرد (که با کندانس شدن بخار آب و پس از آن تشکیل هیدرات صورت می‌گیرد) امکان می‌یابد.

خارج سازی سولفید هیدروژن و دی‌اکسیدکربن برای کاهش خوردگی صورت می‌گیرد. در بسیاری موارد این عمل از نقطه نظر بهداشتی و ایمنی ضرورت می‌یابد. پروسه‌های اولیه برای خارج سازی H_2S از گاز طبیعی (شیرین سازی گاز) روش‌هایی بودند که برای تصفیه گاز حاصل از گازهای کارخانه‌ای بکار می‌رفتند. این روش‌ها برای بعضی حالات مناسب بودند، اما حجم زیاد و غلظت‌های بالای H_2S در اغلب گازهای طبیعی، پروسه‌های شیرین سازی جدیدی را می‌طلبید.

پروسه‌های آمین برای خارج سازی حجم‌های زیاد H_2S در فشارهای بالا بسیار مناسب بوده‌اند. اگرچه بسیاری پروسه‌های دیگر بوجود آمده و توسعه یافته‌اند (مانند پروسه‌های بستر جذب سطحی، کربنات پتابسیم و جذب فیزیکی و ...) سالهای زیادی تنها راه قابل اعتماد برای تصفیه گاز طبیعی، پروسه‌های آمین بوده‌اند.

شروع تکامل آلکانول آمینها بعنوان جاذب گازهای اسیدی از سال ۱۹۳۰ بود. اولین آلکانول آمینی که جهت عمل شیرین سازی در دسترس بود، تری اتانول آمین (TEA) بود که در واحدهای اولیه شیرین سازی گاز بکار می‌رفت. بعداً، دیگر آلکانول آمینها به بازار روانه گشت و همراه با آن اطلاعاتی در دست مهندسان طراح قرار گرفت تا بتوانند آمین مناسب برای هرنیاز خاصی را انتخاب کنند. دو آمینی که از نظر اقتصادی جهت تصفیه گاز بیشتر مورد توجه قرار گرفتند، منواتانول آمین (MEA) و دی‌اتانول

آمین (DEA) بودند و TEA تقریباً بطور کامل جای خود را به این آمین‌ها داده عمدتاً به دلیل ظرفیت کم (بخاطر وزن مولکولی بالا)، فعالیت پائین و پایداری نسبتاً پائین TEA بوده است. دی‌ایزوپروپانول آمین (DIPA) تا حدی در بعضی پروسه‌های نظیر Adip sulfinol و بکار رفته است. متیل دی‌اتانول آمین (MDEA) ترکیبی اختخابگر است که در حضور CO_2 میل بیشتری نسبت به ترکیب با H_2S دارد که هم اکنون کاربرد آن با توجه به نیاز، بصورت وسیعی پیشرفت کرده. در جدول (۲-۱) می‌توان مقایسه‌ای را بین عملکرد چند آمین مشاهده نمود اگرچه قیمت این ترکیب یا مخلوط آن با افروزنهای همواره عاملی بازدارنده برای استفاده از این ترکیب بوده است. دی‌گلیکول آمین (DGA)، آمین دیگری است که بخاطر پایداری بالا در محلولهای با غلظت بالا و با حضور MEA بکار می‌رفته.

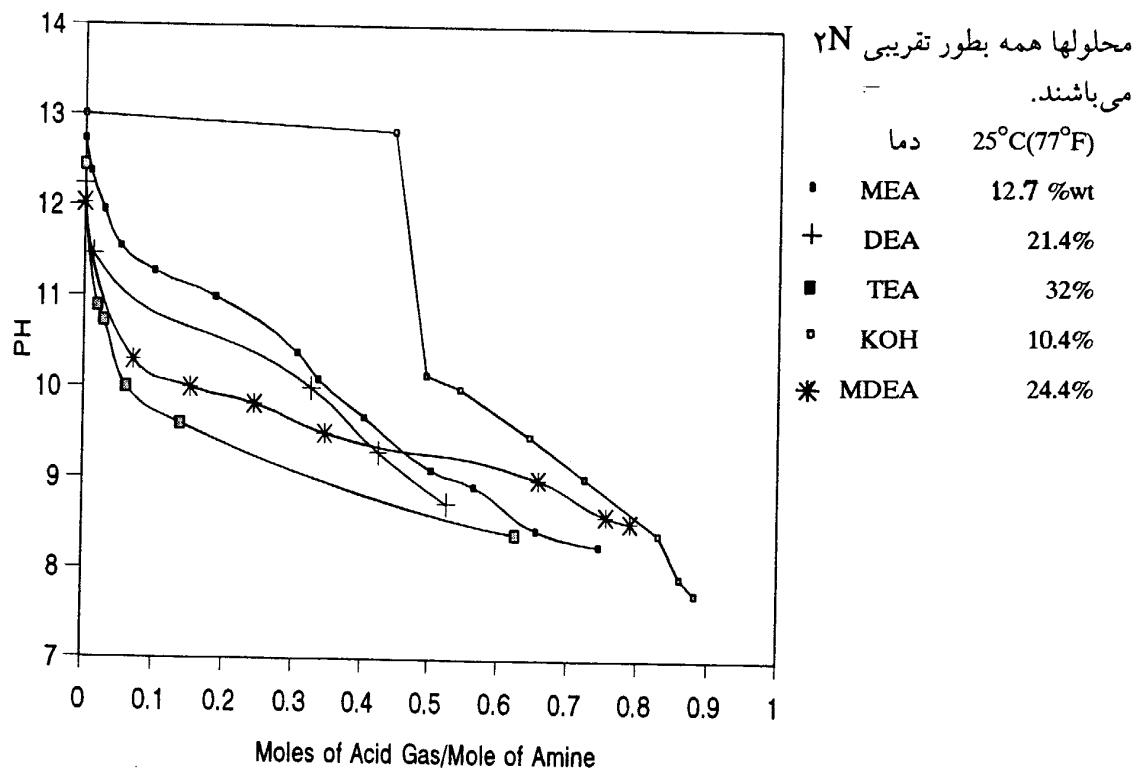
جدول (۱ - ۲): عملکرد چند آمین با پایه MDEA و دیگر آمین‌ها در جداسازی ناخالصی‌های گازها.

پروسه	ارائه دهنده	حال	غلظت	خلوص گاز تصفیه شده			
				H_2S	CO_2	RSH	COS
MEA		MEA	10-20	<4ppm	<50ppm	20-45%	90%+
Inhibited MEA	UCC, DOW	MEA	25-35	<4ppm	<50ppm		
DEA		DEA	15-30	<4ppm	<200ppm	25-70%	50-80%
Inhibited DEA	UCC,DOW	DEA	30-60	<4ppm	<200ppm		
MDEA		MDEA	20-40	<4ppm	<1000ppm	10-30%	10-30%
DIPA		DIPA	15-60	<4ppm	<200ppm	50-85%	50-80%
specialty Solvents	UCC, DOW BASF	Proprietary	30-50	<4ppm	<50ppm	10-30%	10-90%
Hindered Amines	EXX	proprietary	—	<4ppm	tailored	—	—

UCC - Union Carbide Corp

DOW - The Dow Chemical Co.

EXX - Exxon Research and Engin. Co.



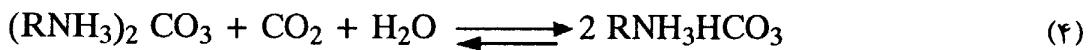
۱ - ۲) شیمی پروسه

هر کدام از آلکانول آمینها حداقل دارای یک گروه هیدروکسیل و یک گروه آمینی می‌باشند. بطور

کلی می‌توان گفت که گروه هیدروکسیل سبب کاهش فشار بخار و افزایش حلایق در آب می‌شود، در حالی که گروه آمینی قلیائیت لازمه را در محلول برای جذب گازهای اسیدی بوجود می‌آورد.

واکنشهای یک آمین درجه اول نظیر MEA که جهت جذب CO_2 و H_2S بکار می‌رود را می‌توان بدین

صورت نوشت:



واکنش (۵) فقط در مورد آمینهای درجه اول و دوم صادق است و آمینهای درجه سوم فقط

واکنشهای (۳) و (۴) را با CO_2 دارند. این مورد، علت انتخابگری آمینهای درجه سوم برای جذب

H_2S در حضور CO_2 را بیان می‌کند. جذب CO_2 و خاصیت انتخابگری آمین را می‌توان با قلیائیت

محلول سنجید. تغییرات PH محلولهای ۲ نرمال چندین آمین که بعنوان شاخصی از قلیائیت آنها در نظر

گرفته می‌شود را می‌توان در نمودار (۱-۲) مشاهده نمود. (نمودار KOH برای مقایسه است)

۲ - ۲) انتخاب محلول پروسه

انتخاب محلول پروسه بستگی به شرایط فشار و دمایی که گاز باید تصفیه شود، ترکیبات موجود

در گاز، و خلوص مورد نیاز دارد. هم‌اکنون اطلاعات کافی و تجربیات عملیاتی بسیاری در مورد انواع

اتانول آمین‌ها جهت انتخابی صحیح در محدوده وسیعی از شرایط عملیاتی موجود است.

محلولهای آبی MEA که سالها بطور وسیعی جهت خارج سازی H_2S و CO_2 از گاز طبیعی و

دیگر گازها استفاده می‌شد، به سرعت با دیگر محلولهای با کارائی بهتر تعویض شدند. اگرچه MEA

برای تصفیه گازهای با میزان H_2S و CO_2 کم و بدون COS و CS_2 نسبت به دیگر آمینها ترجیه داده

می‌شود. از این آمین خصوصاً در شرایطی که فشار پائین بوده و حداقل حذف H_2S و CO_2 از گاز نیاز

باشد، استفاده می‌شود. جرم مولکولی پائین MEA که سبب ظرفیت بالای محلول آن

در غلظتهاهای متوسط (بر حسب وزن) می باشد، قلیائیت بالا و آسان بودن تصفیه این محلول از ناخالصیها، مزایائی هستند که بعضی موقع معايب آن را می پوشانند. از معايب اصلی MEA، واکنش بازگشت ناپذيرش با CS_2 و COS می باشد که منجر به اتلاف⁽¹⁾ محلول و ايجاد محصولات خوردنده مانند Imidazolidone و Oxazolidone می گردد. محلولهای MEA، خصوصاً در غلظتهاهای بالاتر از ۲۰٪. که بار قابل توجهی از گازهای اسيدی را داشته باشد، نسبت به محلول آمينهای ديگر خورنده تر است. از ديگر معايب MEA فشار بخار بالای آن است که منجر به اتلاف آن بصورت بخار همراه گاز تصفیه شده خروجی از برج تماس و گازهای حاصل از عمليات عريان سازی می شود. محلولهای آبی DEA برای سالها در تصفیه گازهایی که دارای مقادیری از تركیبات COS و CS_2 (علاوه بر H_2S و CO_2) بودند بكار می رفته. همانگونه که اشاره شد، آمينهای درجه دوم نسبت به COS و CS_2 فعالیت كمتری را در مقایسه با آمينهای درجه اول نشان می دهند. گفته شده که محصولات اين واکنش ها (Amines با درجه دوم) خورنده نمی باشند (1). فشار بخار پائين DEA، استفاده از واکنش COS و CS_2 با آمينهای درجه دوم) خورنده نمی باشند (1). فشار بخار پائين DEA، استفاده از اين آمين را در برجهای جذب فشار پائين اولويت می دهد. از معايب اين آمين می توان تجزيه آن در دمای بالا در هنگام خارج سازی ناخالصی ها نام برد و بنابراین نمی توان با استفاده از روشهای مرسوم (نقطير) اين آمين را تصفیه نمود.

پروسہ DEA کے معمولاً بانام پروسہ S.N.P.A (Societe Nationale des petroles d'Aquitaine of France) شناختہ می شود، توسط انجمن ملی نفت آکوتبیز فرانسہ توسعہ دادہ شد۔ SNPA نشان داد کے محلولہای آبی DEA

۱- در پروسه های تصفیه گاز با استفاده از آمینها همواره مقداری از آمین مورداستفاده بعلت تبخیر، و اکنتهای بازگشت ناپذیر آمین با مواد دیگر و تعویض فیلترهای مسیر محلول آمین و تعمیر دستگاههاو.... از چرخه محلول آمین خارج می گردد. برای ذکر این آمین از دست رفته، لفظ اختلاف بکار می رود و معنی آن حسب مقدار آمین نسبت به گاز است، که باید تصفیه شید سان می گردد (عنده، گاز MMSCF/آمین

(1 b)

نسبتاً غلیظ (۳۰-۲۵ درصد وزنی) قادر به جذب گازهای اسیدی تا نسبت استوکیومتری مولی است که در این غلظتها فشار جزئی گازهای اسیدی رانیز تا حد لازم می‌توان کاهش داد. وجود ناخالصی‌های همچون COS و CS_2 در گاز هیچگونه مسئله‌ای را برای محلول DEA بوجود نمی‌آورد. بطور کلی، محلولهای DEA خورندگی کمتری نسبت به محلولهای MEA دارند.

استفاده از محلولهای دی‌گلیکول آمین توسط تعدادی از شرکت‌ها از جمله شرکت شیمیائی جفرسون صورت گرفته. در پروسه Fluor Econamine از این حلال استفاده می‌شود. این حلال از بسیاری موارد شبیه منواتانول آمین است، بجز اینکه بعلت فشار بخار پائین می‌توان از آن در غلظتها نسبتاً بالا، مثلاً ۴۰ تا ۶۰ درصد استفاده کرد که موجب کاهش قابل توجهی در دبی محلول آمین در گردش و مصرف بخار در مقایسه با محلولهای MEA می‌شود. معایب DGA ، قیمت بالا و خورندگی بالا برای استیل معمولی (Carbon Steel) می‌باشد. همچنین در اثر تشکیل ترکیبات غیرقابل برگشت در واکنش با CO_2 و COS و CS_2 اتلافی بیشتر از آنچه در سیستم‌های MEA رخ می‌دهد را از خود نشان می‌دهد. دیگر اینکه جداسازی محلول آلوده DGA نیاز به شرایط خلاً دارد.

در پروسه‌های Adip و Sulfinol از DIPA همراه با یک حلال فیزیکی آلی استفاده می‌شود. در پروسه Adip از محلولهای آبی غلیظ DIPA در حدود ۳۰ تا ۴۰ درصد استفاده می‌شود. قبل از این پروسه جهت تصفیه گازهای کارخانه‌ای که علاوه بر H_2S و CO_2 دارای COS نیز بودند استفاده می‌شد. ادعای شده که مقادیر قابل توجهی از COS را می‌توان بدون اثرات مخرب بر محلول، از این طریق جداسازی نمود. علاوه بر این گزارش شده که در احیاء محلولهای DIPA نیاز به بخار کمی بوده و این محلول دارای خاصیت خورندگی نمی‌باشد. (۱۷)

در واحدهای آزمایشی که با محلولهای MDEA و TEA کار می‌کنند مشخص شده که جذب

H_2S نسبت به CO_2 بیشتر است، خصوصاً در فشارهای پائین. (۱۱) اگرچه هرچقدر مقدار جذب H_2S بیشتر شود، خاصیت انتخاب H_2S نسبت به CO_2 کمتر می‌شود. مشخص شده که آمینهای درجه سوم، خصوصاً MDEA می‌توانند در زمانهای تماس کوتاه و تحت شرایط عمل مناسب بطور رضایت‌بخشی گاز H_2S را بصورت انتخابی جذب کنند. (۲۶) تحقیقات نشان می‌دهند که می‌توان در حالی که میزان H_2S را به ۵ ppm رساند، فقط ۳۰ درصد از CO_2 گاز ورودی به برج تماس (برج جذب) را جذب نمود. (۲۵) هر چند که تمام آمینه‌امقداری خاصیت انتخابگری در جذب H_2S در حضور CO_2 دارند، اماً MDEA دارای بیشترین خاصیت انتخابگری نسبت به H_2S است.

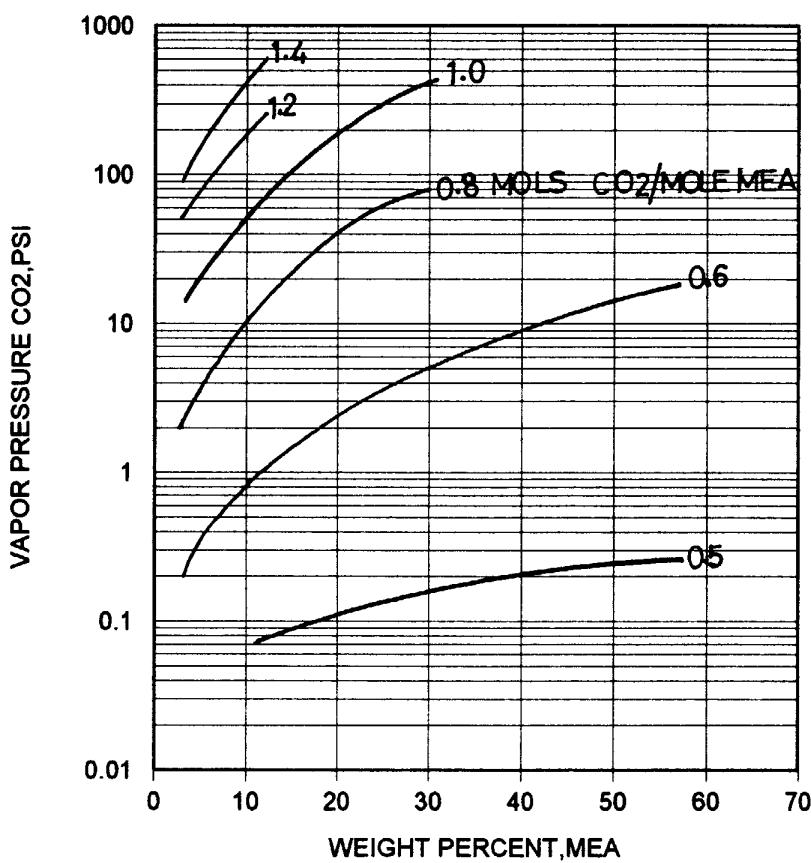
انتخاب غلظت آمین می‌تواند کاملاً اختیاری باشد و معمولاً بر اساس تجربیات عملیاتی صورت می‌گیرد. غلظتها معمولی برای MEA در محلولهای آبی یا محلولهای گلیکول در محدوده ۱۲ تا ۲۵ درصد وزنی می‌باشند.

محلولهای DEA در محدوده غلظتی ۱۰ تا ۲۵ درصد وزنی برای تصفیه گازهای پالایشگاهی و ۲۵ تا ۴۰ درصد وزنی برای تصفیه گاز طبیعی بکار می‌روند.

محلولهای DGA بطور معمول در غلظتها ۴۰ تا ۷۰ درصد استفاده می‌شوند، و محلولهای MDEA در محدوده غلظتی ۳۰ تا ۵۰ درصد وزنی مورد استفاده قرار می‌گیرند.

قابل ذکر است که افزایش غلظت آمین می‌تواند سبب کاهش دبی آمین گردشی و در نتیجه کاهش هزینه گردد. اگرچه این عمل تأثیر قابل توجهی را در عملیات تصفیه گاز ایجاد نمی‌کند، علت این امر آن است که فشار بخار گازهای اسیدی بر روی محلولهای آمین غلیظ تر، در نسبت مولی آمین / گاز اسیدی مساوی، بیشتر می‌باشد. نمودار (۲-۲) بخوبی نشان می‌دهد که فشار جزئی گاز CO_2 بر روی محلولهای MEA با ثابت نگهداشتن بار گازهای اسیدی در محلول و افزایش غلظت MEA، سیر صعودی را طی می‌کند. (۱۱) علاوه بر این، افزایش غلظت آمین، افزایش گرمای واکنش نسبت به حجم

آمین که سبب افزایش بیشتر دما و در نتیجه از دیدار فشار بخار گاز اسیدی بر روی محلول می‌شود، باید مد نظر قرار گیرد. چرا که این پدیده علاوه بر کاهش بازدهی جذب گازهای اسیدی در پائین برج جذب، سبب افزایش خور دگری در دستگاههای پائین دستی برج جذب می‌گردد.



نمودار (۲ - ۲): تغییرات فشار جزئی گاز CO_2 با تغییر غلظت محلول MEA

۲ - ۳) شرح جریانهای پروسه

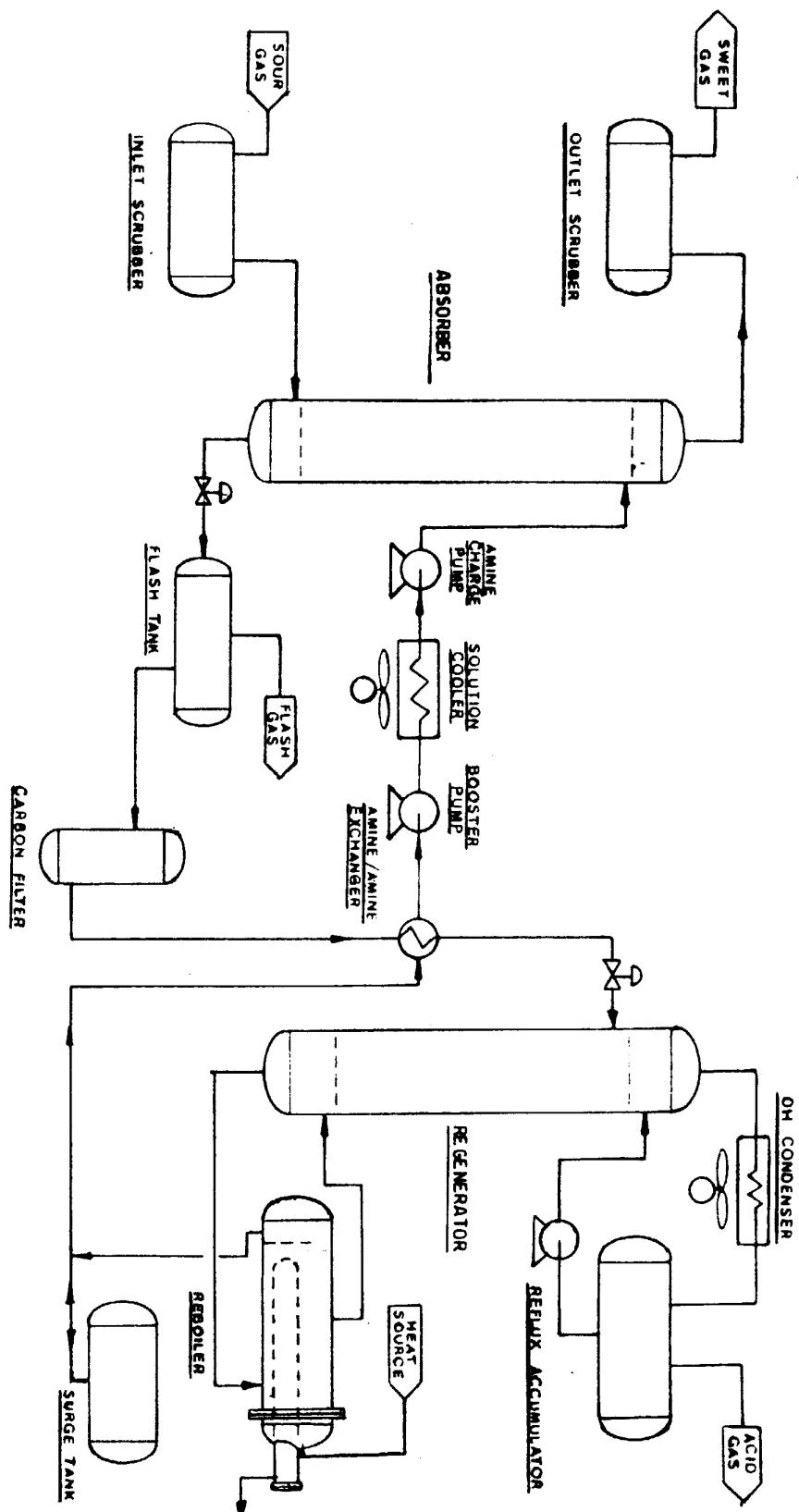
در شکل (۲ - ۳)، جریان پروسه کلی واحد شیرین سازی گاز با استفاده از آمین نمایش داده

شده. شماتیک جریان پروسه آمینهای مختلف فقط اندکی با یکدیگر متفاوت می‌باشند.

گاز ترش حاوی H_2S و یا CO_2 همیشه در هنگام ورود به واحد، از یک جداکننده (Scrubber) عبور می‌کند تا ذرات جامد یا قطرات مایعات همراه گاز از آن خارج شوند. سپس گاز ترش وارد قسمت پائین برج جذب (Absorber) شده و در حین تماسی مؤثر با محلول آمین، بصورت متقابل (Counter Current)، بطرف بالا صعود می‌کند. گاز شیرین حاصل پس از خروج از بالای برج جذب بطرف واحد نمزدای هدایت می‌شود تا شرایط لازم دیگر را جهت فروش بدست آورد.

محلول آمین تمیز (Lean Amine Solution) (خروجی از پائین برج احیاء (Regenerator) بطرف مبدل آمین کثیف - تمیز (Rich - Lean Solution Heat Exchanger R/L) پمپ می‌شود و پس از عبور از این مبدل وارد یک مبدل آبی یا هوایی (Water or Air Cooled Exchanger) می‌شود تا دمای آن جهت ورود به بالای برج جذب به حد مناسبی برسد. سپس با کمک پمپهای فشار قوی، محلول آمین تمیز فوق الذکر وارد قسمت بالای برج جذب شده و در هنگام حرکت بطرف پائین برج، گازهای اسیدی موجود در گاز ترش صعود کننده بطرف بالا را در تماسهای متقابل جذب می‌نماید. محلول آمین کثیف (Rich Amine Solution) پس از خروج از پائین برج جذب، در عبور از یک شیرکنترل در فشار پائین تری قرار می‌گیرد و سپس وارد مخزن تبخیر ناگهانی (Flash tank) شده و مقداری از هیدروکربورها و گازهای اسیدی که در فشار برج جذب با محلول به تعادل رسیده بودند، دفع می‌شوند. محلول آمین کثیف خروجی از مخزن تبخیر وارد مبدل آمین کثیف - تمیز شده و مقداری از گرمای مورد نیاز خود جهت آزاد سازی گازهای اسیدی را در تماس حرارتی با آمین تمیز کسب کرده و پس از عبور از یک شیرکنترل، به بالای برج احیاء وارد می‌شود. بعلت گرمائی که محلول آمین کثیف در مبدل R/L کسب کرده، مقداری از گازهای اسیدی آن در قسمت بالای برج احیاء دفع می‌شوند. با قیماندن گازهای اسیدی موجود در آمین کثیف، در هنگام حرکت آمین بطرف پائین برج

احیاء، و در تماس متقابل با بخارات تولید شده در جوشاننده (Reboiler)، تبخیر شده و فاز مایع را ترک می کنند. گازهای اسیدی همراه بخار آب خروجی از بالای برج احیاء از چگالنده بالاسری (Overhead Condenser) عبور کرده و بیشتر بخار آب آن نقطیر می گردد. گاز اسیدی در یک جدا کننده به نام مخزن برگشتی (Reflux Drum) از آب مقطر همراهش جدا شده و بطرف واحد بازیافت گوگرد یا مشعل هدایت می شود. آب مقطر جدایشده در مخزن برگشتی بوسیله یک پمپ به بالای برج احیاء برگردانده می شود.



شکل (۳-۲): دیاگرام عمومی جریانها و دستگاههای اصلی واحدهای آبین

فصل سوم

هروی بر انواع خوردگی در
سیستم‌های آهن

۱-۳) خوردگی توام با تنش *stress corrosion cracking, SCC*

در این نوع خوردگی یک تنش انساطی، چه بصورت باقیمانده و یا اعمال شده، موجب ایجاد ترکهایی در فلزی که در معرض محیطی خورنده فرار دارد می‌شود. فاکتورهایی که در خوردگی تنشی (SCC) دخیل هستند شامل دما، ترکیبات محیط، ترکیبات فلز، تنش و ساختمان فلزی می‌باشند.

در SCC، فلز یا آلیاژ تقریباً اصلاً خورده نمی‌شود، در حالیکه ترکهای ریزی بداخل آن پیشرفت می‌کنند. این نوع خوردگی در تنشهایی در محدوده تنش مجاز طراحی رخ می‌دهد؛ بنابراین بسیار خطرناک است. ترکدار و ترد شدن فلز در حضور مواد قلیائی، اصطلاح تُردی بازی را بوجود آورده. ترکها ریز و تعدادشان زیاد است و بوسیله یک محلول رنگی که در آنها نفوذ می‌کند قابل رویت می‌باشند. در زمانیکه تنش بنهایی بطريق معمول در متالورژی مکانیکی اثر می‌کند (مثل خزش و خستگی)، خوردگی نیز به تنها و اکنشهای انحلال را باعث می‌شود. اثر همزمان و توأم این دو با هم گاهی اوقات منجر به SCC می‌شود.

اگر چه غالباً گزارش می‌شود که SCC فولاد در محلولهای سولفورهیدروژن و محلولهای حاوی سیانید اتفاق افتاده است، لکن بدون شک این انهدامها ناشی از تردی هیدروژنی است تا SCC (۲و۱).

جدول (۱-۳)، محیطهایی که می‌توانند موجب SCC فلزات شوند را نشان می‌دهد (۱). بررسی‌های جامعی از طرف انجمن ملی مهندسان خوردگی (NACE) در این مورد صورت گرفته و گزارشاتی از ترک و خوردگی تنشی کریں استیل در تماس با محلولهای آمین داده شده است. ترکها در اصل محدود به قسمتهای جوشکاری شده و حساس و ضعیف در اثر جوشکاری می‌باشند. ترک‌های ناشی از آمین بیشتر مرز دانه‌ای و پراکسید می‌باشند. در این بررسی‌ها، مشخص گردید که SCC در سیستم‌های MEA بیشتر از سیستم آمینهای دیگر شیوع داشته و برای مثال، کل موارد گزارش شده برای ترک، ۳۷ مورد در DEA، در مقایسه با

مورد برای MEA می‌باشند. بررسی‌های بیشتر در مورد واحدهای DEA نشان دادند که بعضی از این واحدها قبلًا با محلولهای MEA در سرویس بوده و ترکهای گزارش شده در حقیقت مربوط به آن زمان بوده‌اند. جدول (۲-۳) نمایشگر تعداد موارد ایجاد ترک در واحدهای MEA و ADIP و DEA می‌باشد (۲).

جدول (۱ - ۳): محیطهایی که می‌توانند موجب SCC فلزات و آلیاژها گردند.

محیط	آلیاژ	محیط	آلیاژ
محلولهای NaOH	فولاد معمولی	محلولهای NaCl - H ₂ O ₂	آلیاژهای آلمینیوم
محلولهای NaOH - Na ₂ SiO ₂		محلولهای NaCl	
محلولهای نیترات کلسیم، آمونیم و سدیم		هواء، بخار آب	
مخلوطهای (H ₂ SO ₄ - HNO ₃)		بخار و محلولهای آمونیاک	آلیاژهای مس
محلولهای HCN		آمینها	
محلولهای اسیدی H ₂ S		آب، بخار آب	
آب دریا		محلولهای FeCl ₃	آلیاژهای طلا
آلیاژهای مذاب Na-Pb		اسید استیک - محلولهای نمک	
محلولهای اسیدی کلردار (BaCl ₂ + MgCl ₂)	فولادهای زنگنزن	محلولهای سود سوزآور	اینکونول
محلولهای NaCl-H ₂ O		محلولهای استات سرب	سرب
H ₂ S		محلولهای NaCl - K ₂ CrO ₄	آلیاژهای منیزیم
محلولهای NaOH - H ₂ S		اتمسفرهای روستائی و دریائی	
بخار کندانس از آبهای کلردار		آب مقطر	
اسیدنیتریک دوز، آب دریا	تیتانیم	سود سوزآور مذاب	مونل
HCl - N ₂ O ₄ , متانول		اسید فلوریدریک	
		اسید هیدرو فلوسیلیسیک	
		سود سوزآور مذاب	نیکل

جدول (۳-۳) سی و هفت مورد DEA Cracking را مشخص نموده که هفت مورد آن با

متالوگرافی تأیید شده‌اند. (۲) با مقایسه موارد این جدول، می‌توان گفت که SCC در دماهای عملیاتی

عادی، بین 110°F تا 265°F رخ داده است که هشت مورد آن در 140°F یا کمتر صورت گرفته. به نمودار (۳-۱) توجه شود. (۲) جدول (۳-۴) چهل و دو مورد ترک در سیستم‌های ADIP که در غلظتهاي $15\%-20\%$ عمل کرده‌اند را نشان می‌دهد (۲).

جدول (۳-۲): تعداد موارد ترک خوردگی گزارش شده.

	MEA	DEA	A DIP
Cracked	78	37	42
Noncracked	15	115	not solicited

هیچ مورد ترک خوردگی در واحدهای سولفینول که از DIPA با غلظت 50% استفاده می‌کنند دیده نشده. یک نمودار ستونی از ترک در سیستم‌های ADIP بر حسب دماهای عملیاتی عادی را در نمودار (۳-۲) می‌توان دید (۲).

هر چند MEA SCC بسیار شایعتر است، اما تعداد ترک خوردگی در واحدهای DEA و ADIP نیز قابل ملاحظه می‌باشند. در DEA شش مورد از سی و هفت مورد ترک، در دمای زیر 140°F رخ داده‌اند. ممکن است در این موارد، مواجهه کوتاه مدت با دماهای بالاتر سبب ایجاد ترک شده باشد. معمول ترین مواجهه با دمای بالا در بخار رانی (steamout) در زمان از سرویس خارج کردن واحدها می‌باشد. در بعضی واحدها، قبل از بخار زدن به سیستم اقدام به یک شستشوی با آب، جهت شستشوی آمین باقیمانده می‌کنند. اگر شستشوی با آب بخوبی انجام شود، اصولاً نباید شاهد ترک خوردن ناشی از مواجهه کوتاه مدت با بخار دما بالا باشیم. اطلاعات دقیقی مبنی بر اینکه آیا عامل ترک در

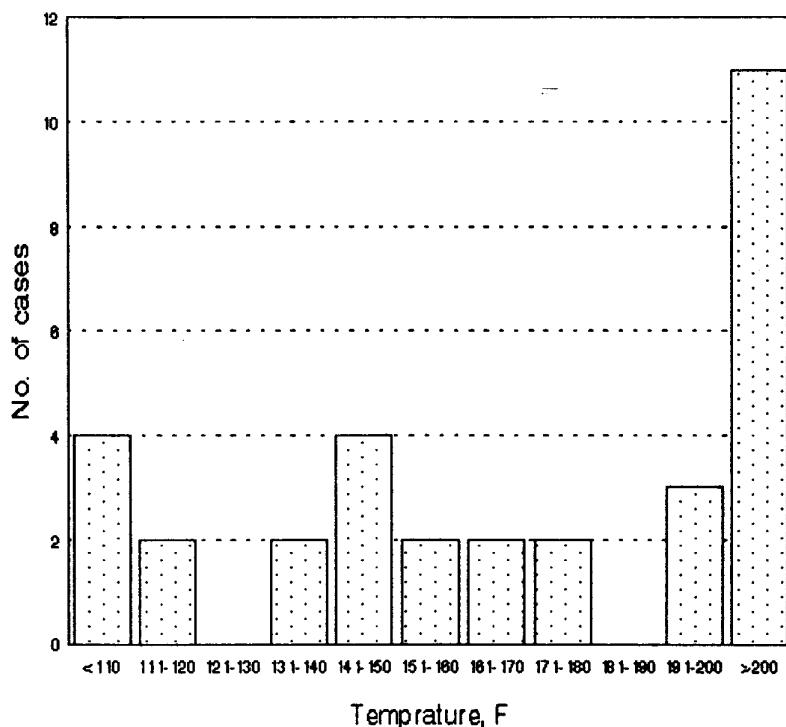
دهماهی ۱۱۰-۱۴۰°F، مواجه کوتاه مدت با دماهای بالا بوده یا خیر، در دست نیست. هر چند که طبق بررسی‌های انجام شده، سه مورد ترک خوردگی در واحدهای DEA در دمای ۱۴۰°F که از نظر متالورژیکالی به تأیید رسیده، اتهام به بخار دما بالا را رد کرده است.

جدول (۳-۳): موارد SCC در سیستم‌های DEA

Type of equipment *	Temperature, normal /maximum, F	Age, Years	Leak?	Stress Relieved?	Metallography done?
Lean piping	149/220	---	Yes-many	No	Yes
Lean piping	194/	---	No	No	No
Lean piping (3)	140/	---	Yes-many	No	Yes
Lean piping	115/	---	Yes-many	---	---
Lean piping	165/	---	Yes-many	---	---
Lean piping	140/265	7	Yes	No	Yes
Lean piping	265	7	Yes	No	No
Regenerator	236/262	2.5	No(half-wall)	No	Yes
Lean DEA Steam heater	110/300	5	Yes	No	Yes
Lean Amine Cooler	163/180	13	Yes	Yes	No
Rich/Lean exch's.(5)	148/250	27	Yes	No	Yes
Rich/Lean exch.	200/250	15	Yes	No	No
Lean Piping	160/190	12	Yes(Five)	No	Yes
Regenerator †	---	---	No	---	No
Regenerator Reboiler †	---	---	N0	---	No
Lean exchangers †	---	---	No	---	No
Reflux accumulator †	---	---	N0	---	No
Amine filter †	---	---	No	---	No
Piping	113/	---	No	No	No
---	104-112(3)	---	---	---	---
---	140-148	---	---	---	---
---	149-157	---	---	---	---
---	158-166	---	---	---	---
---	167-175	---	---	---	---
---	176-184	---	---	---	---
---	194-202	---	---	---	---
---	212-220	---	---	---	---
---	230-238(5)	---	---	---	---
---	239-247	---	---	---	---
---	248-256(2)	---	---	---	---

* اعداد داخل پرانتز نمایشگر تعداد موارد رخ داده می‌باشد.

† این دستگاه قبل از DIPA کار می‌کرده.

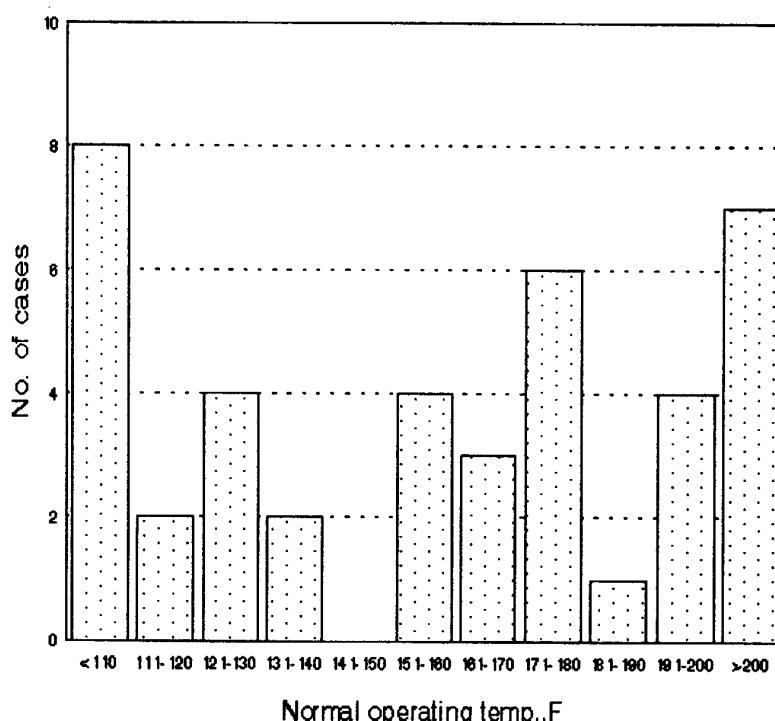


نمودار (۱ - ۳): تعداد موارد SCC در دماهای عملیاتی عادی در واحدهای DEA

بررسی‌های انجام شده نشان می‌دهند که تمام ترکهای گزارش شده، بجز یک مورد، در دستگاههای تنفس زدائی نشده رخ داده‌اند.^(۱) بنابراین می‌توان گفت که تنفس زدائی یک عامل بازدارنده مؤثر در برابر SCC است. تنفس زدائی مخازن و لوله‌ها اغلب محدود به عملیات در دماهای بالای 18°F می‌شود. البته معمولاً برج تماس تحت تنفس زدائی قرار می‌گیرد، اما اغلب برج احیاء تنفس زدائی نمی‌شود. چراکه فشار عملیاتی آن پائین تر از ۱۵ Psig است و هیچ استاندارد خاصی برای آن وجود ندارد. انجمن NACE مکرافی را برای سود سوزآور بچاپ رسانده، نمودار (۳ - ۳)، که نشان‌دهنده

۱ - عملیات حرارتی بر روی دستگاههای ساخته شده از کربن استیل در 1100°F تا 1200°F و دستگاههایی از جنس فولاد زنگ نزن آستینتی در 1500°F تا 1700°F را عملیات تنفس زدائی می‌نامند.

محل‌هائی است که باید کرین استیل را تنش زدائی نمود (۱ و ۱۵). می‌توان از این نمودار در تنش زدائی اجزاء یک واحد آمین ایده‌گرفت. افزودن سود به محلول آمین جهت بر طرف ساختن آلودگی اسیدهای آلی و نمکهای مقاوم در حرارت، در غلظتها و دماهای بالا می‌تواند سبب SCC شود. یونهای فعال SCC حاضر در سیستم، بانفوذ در فیلم محصولات خوردگی محافظ سطح استیل، استعداد برای SCC را بوجود می‌آورند. آلودگی محلول آمین به یون کلراید، در شرایط خاصی از دما و غلظت ترکیبات، می‌تواند در قسمتهایی از فولادهای زنگ نزن آستینیتی حساس شده سبب SCC شود (۶)، وجود اکسیدکننده‌ها غالباً اثر زیادی بر تمایل به ترک خوردن دارد. در حقیقت وجود اکسیژن حل شده و یا اکسیدکننده‌های دیگر لازمه ترک خوردن فولادهای زنگ نزن آستینیتی در محلولهای کلردار می‌باشد و اگر اکسیژن یا اکسیدکننده‌ها حذف گردند، شکست اتفاق نخواهد افتاد. بطورکلی، در محیط‌های حاوی یون کلراید ممکن است ترکها در ابتداء بصورت بین دانه‌ای intergranular در می‌آیند. شبیه اکثر واکنشهای شیمیائی، SCC عمق بصورت ترکهای میان دانه‌ای transgranular باشند، اماً با نفوذ بیشتر به با افزایش درجه حرارت، شدت می‌یابد. آلیاژهایی که در معرض محیط‌های آبی تک فاز قرار می‌گیرند گاهی اوقات کمتر صدمه می‌بینند تا موقعی که در همان درجه حرارت وتنش در معرض ترشدن و خشک شدن متناوب فرار بگیرند.



نمودار (۲ - ۳): تعداد موارد SCC در واحدهای ADIP

خوردگی، نقش مهمی را در ایجاد و آغاز نمودن ترکها بازی می‌کند. یک حفره، شیار، یا غیریکتواختی دیگر بر روی سطح باعث تمرکز تنش در آن نقطه می‌گردد (stress riser). تمرکز تنش در رأس یک شیار با تقلیل شعاع شیار به شدت افزایش می‌بادد. ترکهای SCC غالباً از ته حفره‌ها شروع می‌شوند. چنانچه قسمتهای حساس شده فلز قبل از انجام شستشوی قلیائی (بمنظور ختنی سازی کامل اسیدها) در معرض اکسیژن هوا و آب قرار گیرد (در هنگام shutdown)، بعلت حضور ترکیبات گوگردی مانند H_2S ، سولفیدهای فلزی یا سولفور عنصری، واکنشهایی که منجر به تولید اسیدهای پلی تیونیک یعنی اسیدهای دی، تری، ترا، پنتا، و هگزا تیونیک ($H_2S_{n=2-6}$) می‌شوند، صورت می‌پذیرند. این اسیدها، بخصوص اسید ترا تیونیک می‌توانند سبب ایجاد SCC بر روی فولادهای زنگ نزن آستانه‌ی شوند. در این مورد، ترکها از نظر مورفولوژی بین دانه‌ای خواهند بود. حد تنش مجاز برای مصنوبیت از SCC بستگی به دما، ترکیب شیمیائی فلز، و ترکیب شیمیائی محیط دارد. بطور کلی حد تنش مجاز بین ۱۰٪ تا ۷۰٪ تنش تسلیم است. برای هرزوح آلیاژ - محیط احتمالاً یک تنش مجاز وجود دارد، لکن این تنش مجاز را بایستی با احتیاط بکاربرد. زیرا شرایط محیطی ممکن است در حین عمل تغییر نماید. بنابراین، معیار اصلی تنشهایی که باعث SCC می‌گردد، این است که کششی بوده و از یک حدی بالاتر باشند. مسائل SCC معمولاً پس از ۶ تا ۱۴ سال کار سیستم بروز می‌کنند (۱۵). زمان نهفتگی SCC می‌تواند بسیار طولانی باشد و بستگی به فاکتورهای مؤثر ذکر شده دارد. زمان نهفتگی SCC برای شرایط تنش فشاری، حدود ۱۰ برابر طولانی تر است (۱۵). انجام یک عملیات حرارتی محلی، نمی‌تواند فلز را در برابر SCC کاملاً ایمن سازد بلکه بطور مؤثری زمان نهفتگی را افزایش می‌دهد.

حساسیت ایجاد شده در فولادهای زنگ نزن را می‌توان به تشکیل رسوب کاربیدکرم در نزدیکی مرز دانه‌ها و کاهش مقدار کرم در اطراف این محلها نسبت دارد.^(۱) میزان حساسیت ایجاد شده در این فلزات را سرعت نفوذ کرم تعیین می‌کند و در حقیقت شدت و ضعف آن ناشی از اثر دو جانبه تغییرات در حداقل غلظت کرم و شیب پروفیل غلظت کرم می‌باشد. بنابراین، پیش بینی درجه حساسیت ساده نبوده و تابع عرض منطقه خالی شده از کرم Chromium depleted zone می‌باشد. بر طبق

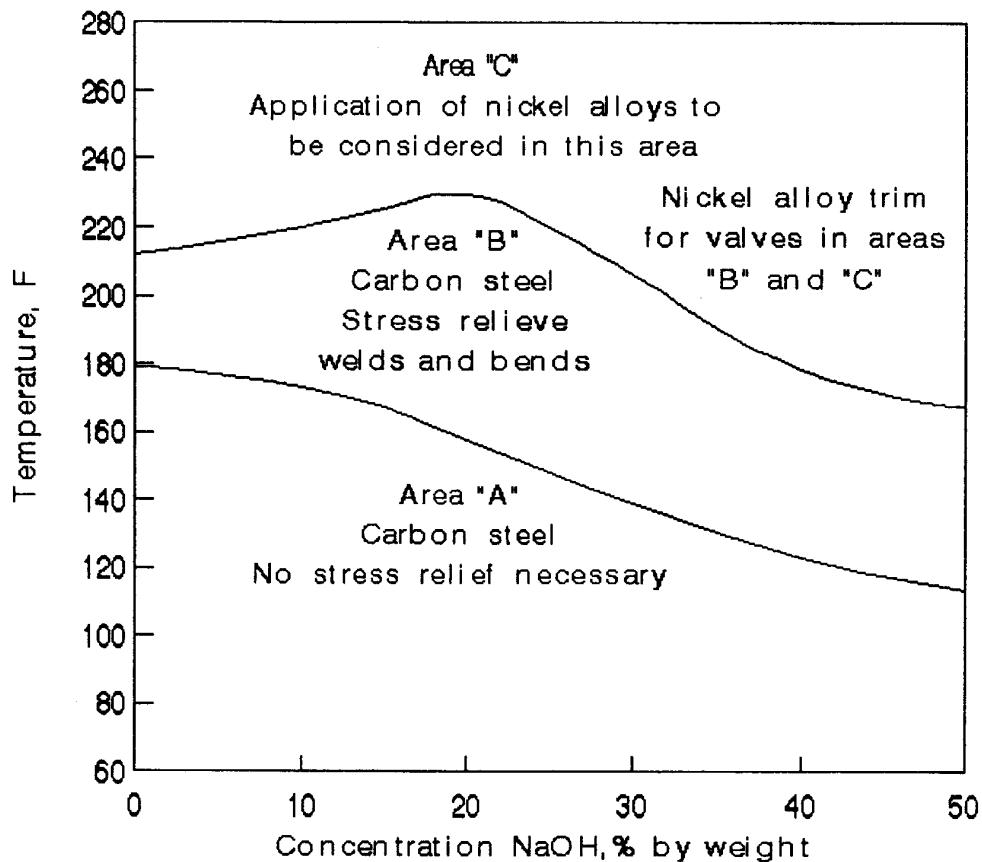
۱- در محدوده درجه حرارت $F = 800$ تا 1500 ، کاربیدکرم $Cr_{23}C_6$ (وکرین) تقریباً در محلول جامد نامحلول بوده و چنانچه مقدار کربن حدود ۲٪ درصد یا بیشتر باشد بصورت رسوباتی از محلول جامد جدا می‌شود و در نتیجه در حوالی مرز دانه‌ها، درصد کرم کاهش می‌یابد.

استاندارد ۰۱-۷۰ RP-NACE انجمن National Association of corrosion Engineers، خوردگی SCC معمولاً در حالتی اتفاق می‌افتد که آلیاژ دارای حد اکثر ۸٪ کربن بوده و در اثر حساس شدن در هنگام ساخت یا در عملیات حرارتی در محدوده دماهای حساس شدن، یعنی $1500-800^{\circ}\text{F}$ ، قرار گرفته باشد. آلیاژهای کم کربن که دارای ۳٪ کربن باشند، پایدارترند. لکن می‌توانند در دراز مدت حساس شوند.

جدول (۴-۳): موارد خوردگی SCC در سیستم‌های ADIP

Type of equipment*	Temperature, normal /maximum,F	Leak?	Stress Relieved?	Metallography done?
L/R exchanger	194/221	No	No	Yes
L/R exchanger	158/194	No	No	Yes
L/R exchanger	194	No	No	?
Regenerator	?	Yes	No(repair)	?
Lean Piping (4)	194	No	No	?
Lean exchanger	<194	Yes	No	?
Absorber	109	No	No	Yes
Settler	109	No	No	Yes
Lean Piping	109	No	No	Yes
Lean Piping	152	Yes	No	No
---	86-94	---	---	---
---	104-112(4)	---	---	---
---	113-121(2)	---	---	---
---	122-130(4)	---	---	---
---	131-139(2)	---	---	---
---	149-157(2)	---	---	---
---	158-166(3)	---	---	---
---	167-175(5)	---	---	---
---	186-184	---	---	---
---	185-193	---	---	---
---	203-211	---	---	---
---	212-220	---	---	---
---	230-247	---	---	---
---	248-256(3)	---	---	---
---	265-267	---	---	---

* اعداد داخل پرانتز نمایشگر تعداد موارد رخداده می‌باشد.



نمودار (۳ - ۳): نیاز به تنفس زدائی در سیستم‌های سودسوز‌آور با توجه به دما و غلظت سود.

(Hydrogen damage) ۲ - ۳

خسارت هیدروژنی یک اصطلاح کلی است که بر خسارت مکانیکی واردہ به فلز در اثر حضور یا واکنش با هیدروژن دلالت دارد. این خوردگی به چهار نوع تقسیم می‌شود.

(1) تاول هیدروژنی (Hydrogen Blistering)

(2) تردی هیدروژنی (Hydrogen Embrittlement)

(3) دکربوره کردن (Decarburization)

(4) خوردگی هیدروژنی (Hydrogen Attack)

در مورد سیستم‌های آمین، خسارت هیدروژنی محدود به تاول و تردی و خوردگی هیدروژنی

می‌شود.

مرکز اطلاعات مهندسی علمی ایران
تیمه مهندس

۱ - ۲ - ۳ - تاول هیدروژنی:

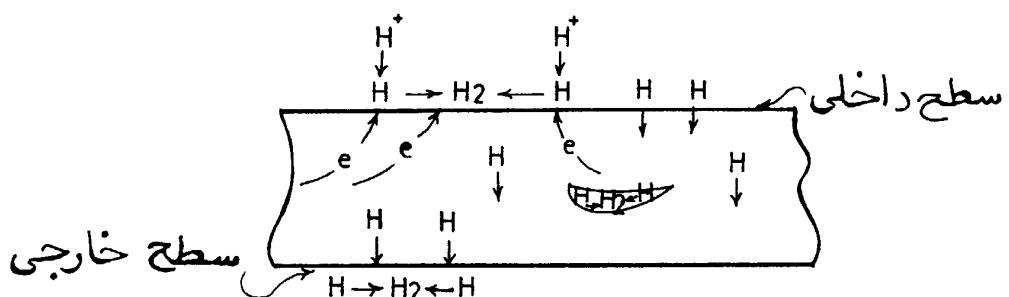
آزاد شدن هیدروژن روی سطح داخلی یک دستگاه یا مخزن در اثر واکنش خوردگی یا حفاظت کاتدی می‌تواند صورت پذیرد. مقداری از این اتمهای هیدروژن، بجای تشکیل مولکول، بصورت اتمی بداخل فلز نفوذ می‌کنند. قسمت عمده اتمهای هیدروژن از فولاد عبور نموده و در سطوح خارجی دستگاه تشکیل مولکول هیدروژن می‌دهند. اگر در هنگام عبور اتم هیدروژن از داخل فولاد، این اتم‌ها به یک حفره برسند، در این محل مولکول هیدروژن تشکیل می‌گردد و چون هیدروژن مولکولی نمی‌تواند از داخل فلز عبور کند غلظت هیدروژن و فشار آن در داخل حفره افزایش می‌یابد و سبب ایجاد تاول می‌شود. شکل (۳-۴) چگونگی تاول هیدروژنی را نشان می‌دهد. خوردگی و حفاظت کاتدی و فرآیندهای دیگری نظیر اسیدشوئی منابع تولید هیدروژن می‌باشند. بعضی مواد مثل یونهای سولفیدی، ترکیبات فسفروارسینیک سبب کاهش سرعت احیاء یون هیدروژن می‌شوند، اما غلظت هیدروژن اتمی روی سطح فلز را افزایش می‌دهند.

استفاده از پوشش‌های فلزی، معدنی، آلی که نسبت به هیدروژن غیر قابل نفوذ می‌باشند یکی از روش‌های مبارزه با این مسئله است. فولادهای روکش (Clad) شده با فولاد زنگ نزن آستانتی یا نیکل غالباً بهمین منظور استفاده می‌شوند.

استفاده از ممانعت کننده‌های سبب کاهش سرعت خوردگی و سرعت احیاء یون هیدروژن می‌شوند. از این‌رو می‌توانند از تاول زدن در اثر هیدروژن جلوگیری نمایند.

حذف سوم تاول هیدروژنی روشی دیگر جهت جلوگیری از این نوع خوردگی می‌باشد. منظور از سوم تاول هیدروژنی ترکیبات ارسنیک، سیانیدها، و یونهای حاوی فسفر هستند.

جایگزین کردن آلیاز نیز یکی از طرق جلوگیری می‌باشد. سرعت نفوذ هیدروژن در فولادهای نیکل دار و آلیازهای با پایه نیکل، کمتر می‌باشد. لذا غالباً از آلیازهای با پایه نیکل برای جلوگیری از تاول زدن استفاده می‌شود.



شکل (۴ - ۳): نمایش مکانیزم تشکیل تاول هیدروژنی

۲ - ۲ - ۳) تردی هیدروژنی:

بر خلاف تاول هیدروژنی، مکانیزم صحیح و دقیق تردی هیدروژنی معلوم نیست. بنظر می‌رسد که نفوذ هیدروژن در محدوده ماکریزم تنش منجر به تغییر شکل و ترک می‌شود. سرعت انتشار این ترکها $\frac{\text{mm}}{\text{year}}$ ۱۰ - ۴ اندازه گیری شده‌اند. بیشتر ترکها در محیط‌های دارای تنش باقیمانده بسبب جوشکاری و یا در قسمتهای متأثر از حرارت (Heat Affected Zone, HAZ) دیده شده‌اند. شواهد نشان می‌دهند که قسمت اعظم شکستهای ناشی از تأثیر محیط در فولادهای فریتی و مارتزیتی و آلیازهای تیتانیم ناشی از ترک حاصل از هیدروژن می‌باشد.

شکل این خسارت بصورت خطوط موئی کوچکی (ترکهای ریز) در سطح داخلی دستگاه،

جائیکه در تماس با محیط خورنده بوده، می‌باشد. این شکافهای سطحی کوچک، کاملاً عمود بر سطح استیل بوده و بنابراین دارای بیشترین اثر بر مقاومت مخازن تحت فشار می‌باشند. این شکافها در حوالی محلهای جوش بوجود می‌آیند. اگر چه هیچ ترک و شکافی در ظاهر دیده نمی‌شود، ولی سبب خسارات جبران ناپذیری بر روی استیل می‌گردد.

با افزایش غلظت هیدروژن، تمايل به تردی بیشتر می‌شود. در حضور سولفید آهن، قسمت عمده هیدروژن تشکیل شده در پروسه خوردگی H_2S و آب واستیل، بصورت هیدروژن اتمی به داخل استیل نفوذ می‌کند. نفوذ هیدروژن در PH های بالاتر از ۵/۷ و با افزایش فشار جزئی H_2S افزایش می‌یابد. در سیستم‌های آمین پالایشگاهها اغلب مقادیر زیادی سیانید و اسیدهای آلی حضور دارند که پیشبرنده و شتاب‌دهنده حملات خورنده در دمای‌های پائین تر از ۱۳۵F می‌باشند. معمولاً شرایط برج تماس بگونه‌ای است که میل به ترک هیدروژنی بیشتر از ترک تنشی SCC ناشی از قلیائیت آمین در دمای زیر ۱۳۵F است.

تردی هیدروژنی می‌تواند در مرحله عملیات اسید شویی که باعث آزاد شدن مقدار زیادی هیدروژن می‌گردد، اتفاق افتد. با افزودن ممانعت کننده که بایستی با دقت کافی انتخاب گردد، خوردگی فلز را می‌توان به مقدار قابل ملاحظه‌ای در این مرحله کاهش داد و در نتیجه جذب هیدروژن بوسیله فلز کم می‌شود.

تردی هیدروژنی یک پدیده تقریباً برگشت پذیر است، مخصوصاً در فولادها. یعنی اگر هیدروژن را از فلز خارج کنیم، خواص مکانیکی فلز تقریباً بمقدار اولیه آن می‌رسد. روش معمولی کم کردن هیدروژن در فولاد، حرارت دادن آن در درجه حرارت‌های بین ۲۰۰-۳۰۰F می‌باشد.

جایگزین کردن فولادهای آلیاژی دارای نیکل و مولیبدن، استعداد تردی هیدروژنی را کاهش می‌دهد. فولادهای با استحکام خوبی بالا، به تردی هیدروژنی مستعد نزند.

چنانچه در هنگام جوشکاری از الکترودهای مناسب (کم هیدروژن) استفاده شود و همچنین محل و اطراف جوش در عمل جوشکاری خشک نگهداشته شود، (زیرا بخار آب و مواد هیدروکربوری منبع هیدروژن اند) استعداد ایجاد تردی هیدروژنی بسیار کم می‌شود.

۳-۲-۳- دکربوره کردن و خوردگی هیدروژنی:

تأثیر عمده هیدروژن در دماهای بالا، دکربوره کردن یا خارج کردن کربن آلیاژ می‌باشد. اگر استحکام آلیاژ در اثر کربن بین نشینی یا رسوبات کاربیدی باشد، دکربوره شدن باعث کاهش استحکام و افزایش انعطاف پذیری و سرعت خروش خواهد شد. عکس این حالت، کربوره شدن در محلول‌های گازی هیدروژن - هیدروکربن است که سبب اضافه شدن کربن به یک آلیاژ و در نتیجه کاهش انعطاف پذیری آن می‌شود و ممکن است با تشکیل رسوبات، بعضی عناصر آلیاژی را از محلول جامد خارج نماید.



سرعت و جهت واکنش فوق بستگی به مقدار هیدروژن و متان موجود در فاز گازی و مقدار کربن آلیاژ دارد. تشکیل متان در حفره‌های داخلی یک فلز (طبق واکنش فوق)، سبب ترک خوردگی در فلز می‌شود. کرم و مولیبدن موجب بهبود مقاومت فولاد در برابر دکربوره شدن در این محیط‌ها می‌گردند.

چنانچه فلز در معرض بخار آب در دماهای بالا قرار گیرد می‌تواند موجب این واکنش دکربوره شدن بشود.

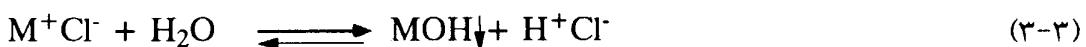


۳-۳- خوردگی شیاری (crevice corrosion)

اکثراً در شیارها و نواحی دیگر روی سطح فلز که حالت مرده دارند و در معرض محیط خورند

قرار دارند خوردگی موضعی شدیدی رخ می‌دهد. رسواتی که ممکن است باعث خوردگی شیاری شوند عبارتند از: ماسه، لجن و کثافات، محصولات خوردگی و جامدات دیگر. تماس بین سطوح فلز و غیر فلز نیز می‌تواند باعث این خوردگی باشد. فولادهای زنگ نزن خصوصاً مستعد خوردگی شیاری هستند.

در یک شیار، واکنشهای خوردگی همانند سطوح دیگر فلز انجام می‌شوند. پس از مدتی کوتاه، ماده اکسید کننده داخل شیار تمام می‌شود و از آنجاکه سطح داخل شیار نسبت به سطوح دیگر فلز خیلی کوچک است، سرعت کلی احیاء اکسید کننده تقریباً بدون تغییر می‌ماند. بنابراین، تجمعی از بارهای مثبت (M^+) در محلول داخل شیار بوجود می‌آید که لزوماً با مهاجرت یونهای منفی کلر محلول داخل شیار باستی خنثی گردد. یونهای هیدروکسیل نیز از خارج شیار به داخل آن مهاجرت می‌کنند، ولی بدلیل سرعت حرکت کمترشان نسبت به یونهای کلر، آهسته‌تر حرکت می‌کنند. نتیجتاً غلظت کلرور فلز M^+Cl^- در داخل شیار افزایش می‌یابد. باستثناء فلزات قلیائی (مثل سدیم و پتاسیم) نمکهای فلزی منجمله کلرورها و سولفاتها در آب هیدرولیز می‌شوند.



در نتیجه این هیدرولیز، فرآیند شتاب گرفته و یک واکنش اتوکاتالیتیکی بوجود می‌آید. آزمایشات مشخص کرده اندکه محلول داخل شیارهایی که در معرض محیطهای کلراید دار هستند دارای غلظت یون کلر بیشتر و PH کمتری بوده‌اند.

این خوردگی در محل اتصال تیوبها به صفحه تیوبگیر tubesheet دیده شده‌اند. در این نقطه گاهی شدت خوردگی بحدی است که یک شکاف قابل مشاهده بر روی تیوبها یا تیوبگیر پیدا می‌شود. غالباً این شکافها همراه با خوردگی‌های حفره‌ای می‌باشند که بفاصله نیم اینچ تا دو فوت از آنها قرار دارند. روش‌های مبارزه با خوردگی شیاری عبارتند از: استفاده از جوش بجای پرچ و پیچ و مهره.

طراحی تانکها به گونه‌ای که هنگام تخلیه، هیچ مایعی در داخل آنها باقی نماند و از گوشش‌های تیز و نواحی ایجاد کننده محیط ساکن و مرده پرهیز شود.

تجهیزات را بطور منظم هر چند وقت یکبار بازررسی و تمیز باید نمود.

جامدات معلق در سیکل محلول آمین را تا حد امکان حذف باید نمود.

حذف مواد جذب الرطوبه در هنگام از سرویس خارج بودن طولانی پالایشگاه استفاده از واشرهایی که جاذب الرطوبه نیستند، مثل تفلون.

۴ - ۳) خوردگی حفره‌ای (pitting)

معمولًاً چنانچه قطر دهانه محل خورده شده تقریباً برابر با کمتر از عمق آن باشد، شکل خوردگی را حفره می‌نامند. غالباً حفره‌های ایجاد شده را محصولات حاصل از خوردگی می‌پوشانند. حفره‌ها معمولاً در جهت نیروی جاذبه رشد می‌کنند. بندرت حفره‌ها در روی سطح بالای محیط خورنده رشد می‌کنند. دوره شروع حفره دار شدن از چند ماه تا چند سال طول می‌کشد، اماً بمجرد اینکه حفره‌ها شروع شدند، با سرعت افزاینده‌ای بداخل نفوذ می‌کنند. مشخص شده که با افزایش PH ، خوردگی از نوع یکنواخت به حفره‌ای موضعی بسیار شدید تبدیل می‌شود (۱). از $\text{PH} = 4$ به بالا، حفره‌ها بوسیله کلاهکی از مواد خورنده پوشیده می‌شوند. در $\text{PH} = 12$ محصولات خوردگی شکل لوله‌ای عجیبی به خود می‌گیرند.

خوردگی حفره‌ای و شیاری دارای مکانیزمی مشابه‌اند. اما برای خوردگی حفره‌ای نیاز به هیچ‌گونه شیاری نمی‌باشد بلکه خودش آنرا بوجود می‌آورد. اگر به هر دلیلی سرعت اتحلال فلز بطور لحظه‌ای در یک نقطه خاص بالاتر باشد، یونهای کلر به این نقطه مهاجرت می‌کنند. چون یونهای کلر اتحلال فلزی را تسريع می‌کنند شرایط مساعدی برای خوردگی سریع تر فلز در آن نقطه فراهم می‌شود.

سرعت اتحال ممکن است در اثر یک غیر یکنواختی ترکیب شیمیائی محلول بطور لحظه‌ای در یک نقطه بالا باشد.

از نظر مسائل عملی، اکثر خوردگی‌های حفره‌ای در اثر کلوروها و یونهای هالوژنه (فلورورها و

یدورها تمایل کمتری به شرکت در حفره دارکردن دارند) می‌باشند.

هالوژنیدهای کوپریک و فریک شدیداً خورنده‌اند. مقاومترين آلیاژهای فعلی، بواسیله CuCl_2 و FeCl_3 حفره دار می‌شوند. هالوژنیدهای یونهای غیر اکسیدان فلزی (مثل $\text{CaCl}_2, \text{NaCl}$) با شدت کمتری می‌توانند در این خوردگی شرکت داشته باشند. در مورد کلروفریک و کلوروکوپریک نیازی وجود اکسید کننده دیگری نیست زیرا کاتیونهای آنها واکنش احیاء را انجام می‌دهند.



در اکثر موارد، هیدروکسیدها، کرومانتها یا نمکهای سیلیکاتی می‌توانند مانع حفره دار شدن شوند.

لکن در صورتیکه غلظت آنها به اندازه کافی نباشد حفره دار شدن شدت می‌یابد.

آلیاژهای فولاد زنگ نزن برای حفره دار شدن مستعد تر از آلیاژهای دیگر هستند. کار سرد شدید مانند خم کاری، حفره دار شدن فولاد زنگ نزن ۱۸-۸ را تشید می‌کند. در اکثر محصولات نوردی فولاد زنگ نزن، معمولاً حفره دار شدن در لبه‌ها اتفاق می‌افتد. عملیات Quench سبب بالا رفتن مقاومت فولادهای زنگ نزن آستینی در برابر حفره دار شدن می‌گردد.

جهت بیان این خوردگی، همبشه عمق متوسط اختلاف زیادی با واقعیت دارد. اندازه‌گیری عمیق

ترین حفره روش مطمئن تری برای بیان خوردگی می‌باشد.

روشهایی که برای مبارزه با خوردگی شیاری ذکر گردیدند معمولاً برای خوردگی حفره‌ای نیز بکار می‌روند. در صورت استفاده از بازدارنده، غلظت بازدارنده خیلی پر اهمیت است؛ چنانچه نتوان این

خوردگی را با استفاده از بازدارنده بطور کامل متوقف نمود، حفره دار شدن شدید خواهد شد.

۵-۳) خوردگی بین دانه‌ای (*Intergranular Corrosion*)

اگر یک فلز در یک شرایط خاص ناپایدار باشد و در نتیجه خوردگی شود، تحت بعضی شرایط، مرز دانه‌ها نسبت به دانه‌ها خیلی فعالتر می‌شوند و خوردگی موضعی در مرز دانه‌ها یا نواحی نزدیک به آنها رخ می‌دهد، در حالیکه خود دانه‌ها یا اصلًاً خوردگی نمی‌شوند یا کم خوردگی می‌شوند. این خوردگی را بین دانه‌ای می‌نامند که اغلب بواسطه ناخالصی در مرز دانه‌ها و غنی شدن یا فقر شدن مرز دانه‌ها نسبت به یک عنصر آلیاژی در این نواحی واقع می‌شود. فقر شدن مرز دانه‌ها نسبت به کرم باعث خوردگی بین دانه‌ای فولادهای زنگ نزن می‌شود. در این مورد، کاهش مقدار کرم در مرز دانه‌ها سبب کاهش مقاومت خوردگی در این منطقه می‌گردد و نتیجتاً، تماس دو آلیاژ با ترکیب شیمیائی مختلف و نسبت سطحی بسیار نامتناسب بوجود می‌آید که موجب محافظت دانه‌ها و خوردگی شدن نواحی خالی شده از کرم می‌شود.

mekanizm فاسد شدن خط جوش نیز همان مکانیزم خوردگی بین دانه‌ای است. در مورد ورقهای نازک (مثلاً به ضخامت $1/8$ و کمتر)، زمان فرار گرفتن در درجه حرارت حساسیت آنقدر نیست و در محیط‌های با دماهای کمتر از 50°C (که شامل شرایط عملیاتی واحدهای پالایشگاهی با آمینها می‌شود)، باعث خوردگی بین دانه‌ای نمی‌شود. اثرات زمان و دما از دلایلی می‌باشد که جوشکاری قوس الکتریکی را بیشتر از جوشکاری گازی در مورد فولادهای زنگ نزن بکار می‌برند. استفاده از فولادهای زنگ نزن کم کردن (با استفاده از عناصری که تمایل شدیدی به تشکیل کار بید دارند یا با دمیدن هوا در هنگام ساخت آلیاژ) و عملیات Quenching سبب افزایش مقاومت این آلیاژها در برابر خوردگی مذکور می‌شوند. موقعیکه جوشکار قبل از عمل جوشکاری، محل جوش را با پارچه روغنی یا نفتی

تمیز می‌کند، خاصیت کم کربن فولاد زنگ نزن از بین می‌رود و این موجب کاهش مقاومت آلیاژ در برابر خوردگی بین دانه‌ای می‌شود.

۶- (۳) جدایش انتخابی (*Selective leaching*)

جدایش انتخابی، خارج شدن یکی از عناصر آلیاژی از آلیاژ جامد در فرآیند خوردگی می‌باشد.

این خوردگی در Monel که در سیستم آمین بکار رفته باشد دیده می‌شود، که مس بصورت انتخابی از آلیاژ مس - نیکل در حضور اکسیژن استخراج می‌شود و موجب تخریب آن می‌گردد.

۷- (۳) خوردگی گالوانیکی (*Galvanic corrosion*)

وقتی که دو فلز غیر همجنسبه در تماس الکتریکی با یکدیگر هستند، در معرض یک محلول هادی یا خورنده قرار بگیرند، اختلاف پتانسیل بین آن دو باعث برقراری جریان الکترون بین آنها شده و خوردگی فلز با مقاومت کمتر افزایش یافته و بر عکس، خوردگی فلز مقاومتر نقلیل می‌باشد. در این شرایط، فلز مقاومتر کاتدی می‌شود و فلزی که مقاومت خوردگی کمتری دارد آندی می‌شود.

جدول نیروی الکترو موتوری (EMF) نمایشگر اختلاف پتانسیل فلزات نسبت به یکدیگر می‌باشد. اما چون اکثر مواد مهندسی را آلیاژها تشکیل می‌دهند، جدول گالوانیکی، جدول (۳-۵)، که از آزمایشات مختلف با آلیاژهای گوناگون شکل گرفته، پیش‌بینی دقیق‌تری از روابط گالوانیکی می‌کند (۱). از جمله پارامترهایی که بر رفتار خوردگی گالوانیکی مؤثر است، غیرفعال شدن می‌باشد. در صورت عدم وجود نتایج آزمایشات در یک محیط خاص، سری گالوانیکی راهنمای خوبی برای اثرات احتمالی گالوانیکی می‌باشد.

جدول (۵ - ۳): جدول گالوانیکی

نجیب یا کاتدی	پلاتین طلاء گرافیت تیتانیوم نقره
کلریمت ۳ (۶۲ نیکل - ۱۸ کرم - ۱۸ مولیبدن) هاستولی (۶۲ نیکل - ۱۷ کرم - ۱۵ مولیبدن)	فولاد زنگ نزن ۸ - ۸ مولیبدن (غیرفعال) فولاد زنگ نزدن ۸ - ۸ (غیرفعال) فولاد زنگ نزن حاوی ۱۱ تا ۳۰ درصد کرم (غیرفعال) اینکونل (غیرفعال) (۸۰ نیکل - ۱۳ کرم - ۷ آهن) نیکل (غیرفعال) لحیم نقره
مونل (۷۰ نیکل، ۳۰ مس) کوپرونیکل‌ها (۶۰ تا ۹۰ مس، ۴۰ تا ۱۰ نیکل) برنزها (مس - قلع) مس برنجها (مس - روی)	کلریمت ۲ (۶۶ نیکل - ۳۲ مولیبدن - ۱ آهن) هاستولی (۶۰ نیکل - ۳۰ مولیبدن - ۶ آهن - ۱ منگنز)
اینکونل (فعال) نیکل (فعال) قلع سرب لحیم سرب - قلع	فولاد زنگ نزن ۸ - ۸ مولیبدن (فعال) فولاد زنگ نزن ۸ - ۸ (فعال) چدن پرنیکل (Ni-Resist) فولاد زنگ نزن با ۱۳ درصد کرم (فعال)
چدن فولاد یا آهن آلومینیوم ۲۰۲۴ (۴/۵ مس - ۱/۵ منیزیم - ۰/۶ منگنز) کادمیم آلومینیم خالص تجاری (۱۱۰۰) روی منیزیم و آلیاژهای آن	فعال یا آندی

ماهیت و خورندگی محیط بمیزان زیادی بر شدت خوردگی گالوانیکی تأثیر می‌گذارد. بعضی وقایعه پتانسیل یک زوج گالوانیکی در یک محیط دیگر با تغییر بعضی پارامترهای عملیاتی بر عکس می‌شود. خوردگی گالوانیکی معمولاً نزدیک محل اتصال دو فلز شدیدتر است و با دور شدن از این نقطه، خورندگی نیز کم می‌شود. فاصله‌ای که تحت تأثیر خوردگی قرار می‌گیرد بستگی به مقاومت محلول آمین دارد. خوردگی گالوانیکی را از موضعی بودن آن در نزدیکی محل اتصال دو فلز بسهولت می‌توان تشخیص داد.

یک فاکتور مهم دیگر در این نوع خوردگی اثر سطح، یا نسبت سطح کاتد به آند می‌باشد. نسبت سطحی نامناسب مشتمل بر کاتد بزرگ و آند کوچک است. تخلف از این اصل ساده منجر به خسارات زیادی می‌گردد.

خوردگی پیچ و مهره‌های از جنس کربن استیل که جهت اتصال سینی‌های از جنس فولاد زنگ نزن استفاده می‌شوند و خوردگی قسمتی از شافت پمپی که با پکینگ گرافیتی در تماس است از نمونه‌های این نوع خوردگی می‌باشند.

روشهای جلوگیری از این خوردگی بدین شرح می‌باشند: - استفاده از فلزات غیر همجناس (در صورت نیاز) نزدیک به یکدیگر در جدول گالوانیکی (جدول ۳-۵)

عایق نمودن فلزات غیر همجناس (در صورت امکان) با استفاده از رنگ و نوار پیچی استفاده از ممانعت کننده اثر قابل توجهی بر کاهش این نوع خوردگی می‌تواند داشته باشد. طراحی قسمتهای آندی بگونه‌ای که براحتی قابل تعویض باشند، یا اینکه به اندازه کافی ضخیم باشند.

به اتصال‌های گالوانیکی می‌توان فلز سومی که نسبت به دو فلز قبلی آند باشد متصل نمود.

۸-۳) خوردگی یکنواخت (*Uniform attack*)

معمولًا بوسیله یک واکنش شیمیائی که بطور یکنواخت در سرتاسر سطحی که در تماس با محلول آمین قرار دارد آشکار می‌شود. این خوردگی با انتخاب مواد و پوشش‌های صحیح، بوسیله ممانعت کننده و حفاظت کاتدی (که البته این روش در سیستم‌های آمین معمول نیست) متوقف یا کند می‌شود.

در سیستم گردش آمین، علت اصلی خوردگی یکنواخت وجود گازهای اسیدی CO_2 و H_2S می‌باشد. تستهای جهت تعیین میزان این خوردگی با نسبت‌های مختلف CO_2 و H_2S صورت گرفته‌اند. همچنین تستی برای تعیین خوردگی در کربن استیل در تماس با آلکانول آمینها و آب صورت گرفته که تحت گازهای خنثی، خوردگی کربن استیل در تماس با آب بیشتر بوده. علاوه بر تأثیر گازهای اسیدی چندین مورد دیگر را نیز می‌توان نام برد که در خورندگی محلول آمین نقش قابل توجهی را نشان داده‌اند. وجود ناخالصیهای همچون آمینهای فاسد شده (Degraded Amines) که شامل نمکهای مقاوم در برابر حرارت (HSS) و پلیمرهای آمین می‌باشند، از جمله این مواردند که در فضمهای بعد به تفصیل مورد بحث قرار خواهند گرفت.

هر چند اغلب مسائل و مشکلاتی که برای واحدهای آمین پیش می‌آید ناشی از خوردگی نقطه‌ای و منمرکز است، اما کاهش خوردگی یکنواخت و کنترل آن در یک محدوده معقول ضروری می‌باشد.

۹-۳) خوردگی سایشی (*Erosion Corrosion*)

افزایش سرعت خوردگی با از بین رفتن یک فلز در اثر حرکت نسبی بین یک مایع خورنده و سطح فلز را خوردگی سایشی گویند. این نوع خوردگی سطح فلز را شیار دار، موجی شکل، سوراخهای کروی

شكل، و ناهموار می‌کند و معمولاً این آشکال در جهت خاصی قرار گرفته‌اند.

اکثر فلزات و آلیاژها مستعد این خوردگی هستند. در بسیاری از آنها مقاومت در برابر خوردگی

بستگی به نوع پوسته سطحی دارد. مثال‌هایی در این مورد عبارتند از آلومینیوم، فولاد زنگ نزن و سرب.

صدمه دیدن پوسته‌های محافظ یا سائیده شد نشان سبب خوردگی سایشی می‌شود.

۱ - ۹ - ۳) شرایط فرآیند:

افزایش دما می‌تواند سرعت خوردگی را افزایش دهد. از طرفی PH محیط می‌تواند تأثیر بسزائی

در مقاومت و پایداری پوسته‌های محافظ داشته باشد. در سیستم‌های آمین، پوسته سولفیدی نسبتاً

محافظی بر روی لوله‌های فولادی تشکیل می‌شود که در صورت حضور سیانیدها، این پوسته سولفیدی

یکپارچه، متخلخل شده و دیگر محافظ نخواهد بود.

۱ - ۹ - ۴) سرعت حرکت:

اثر سرعت ممکن است تا رسیدن به یک سرعت بحرانی صفر باشد یا خیلی کم و به مجرد رسیدن

به سرعت بحرانی بشدت افزایش یابد. در حضور ممانعت‌کننده‌های خوردگی، افزایش سرعت حرکت

می‌تواند با رسیدن ممانعت‌کننده به سطح فلز با سرعت بیشتر، باعث کم شدن خوردگی گردد.

۱ - ۹ - ۵) توربولانسی:

اکثر انهدام‌های ناشی از خوردگی سایشی در اثر جریان آشفته سیال است. متدائلرین مثال این

مورد، انهدام سر لوله‌های کندانسورها و مبدل‌های آمین تمیز و کثیف در مدخل ورودی جریان آمین به

لوله‌است. این نوع خوردگی را خوردگی مدخل ورودی inlet end corrosion می‌نامند. این

خوردگی معمولاً در چند اینچ اول لوله در قسمتی که مایع وارد لوله می‌شود متمرکز است. شکل (۳-۷) نمایشگر چگونگی تغییر فشار و جریان در این قسمت لوله می‌باشد. (۴) نوع جریان به سرعت و همچنین به شکل هندسی و نوع طراحی بستگی دارد. لبه‌های تیز، شیارها، رسوبات، تغییر سریع مقطع عبور محلول و موانع دیگری که جریان لایه‌ای (laminar) را مختل می‌نمایند ممکن است باعث خوردگی سایشی گردند. بطور کلی می‌توان گفت هر تغییر سریع در سطح مقطع جریان موجب ایجاد یک قسمت فشار پائین و در نتیجه، آزاد شدن گازهای اسیدی می‌گردد. شکل (۳-۶) نمایشگر این مورد می‌باشد. خوردگی سایشی که ناشی از برخورد محلول آمنین با سطح فلز است را برخورد می‌گویند. زانوها و تی‌ها فسیتمهای هستند که در معرض خوردگی سایشی ناشی از برخورد قرار دارند. حضور جامدات معلق و گاهی حبابهای گاز در محلول آمنین، اثر برخوردی را افزایش می‌دهند.

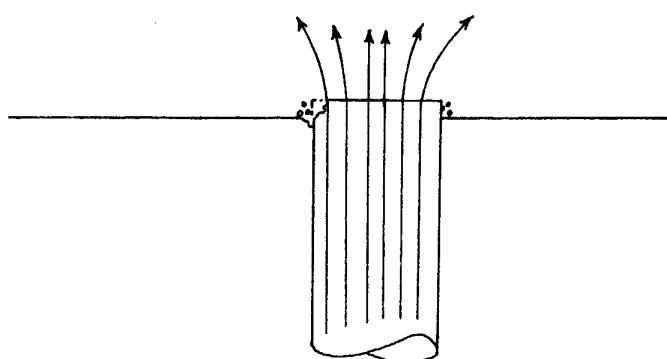
روشهای مبارزه با خوردگی سایشی به ترتیب اهمیت عبارتند از: کاربرد مواد با مقاومت بهتر، منظور نمودن موارد پیش‌بینی‌هایی در طراحی (برای مثال، خط مکش پمپها باید حداقل فاصله مستقیمی به اندازه سه برابر قطر لوله تا پمپ داشته باشد)، تغییر در محیط (محلول)، کاربرد پوشش‌ها

۱۰ - (۳) خسارت حبابی (Cavitation)

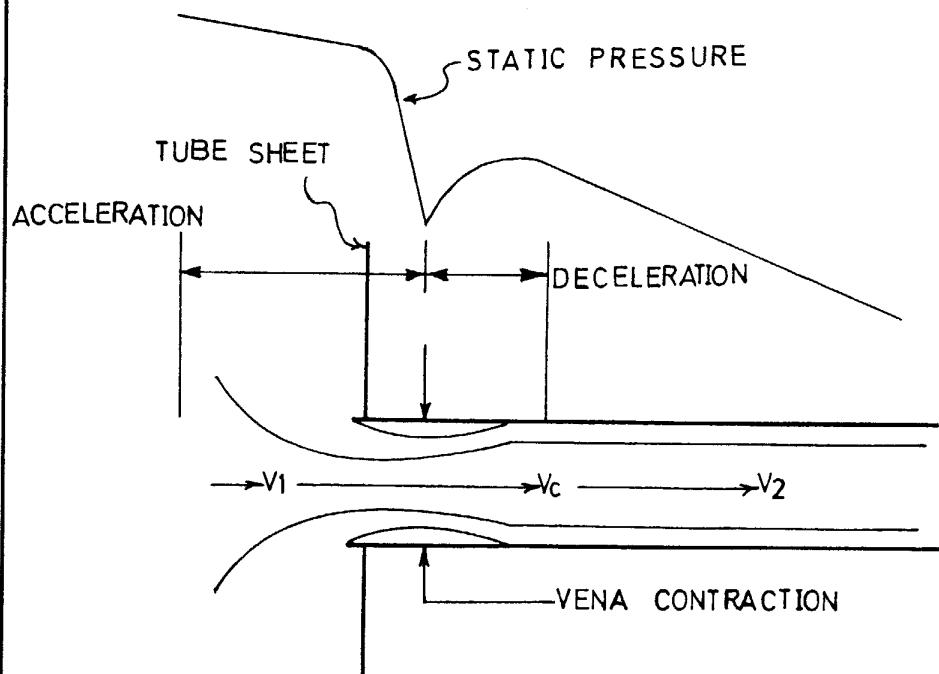
خسارت حبابی، شکل خاصی از خوردگی سایشی است که در اثر تشکیل حبابهای بخار و گاز در مایع و ترکیدن آنها روی سطح فلز بوجود می‌آید. ظاهر خسارت حبابی تا حدودی شبیه حفره دار شدن می‌باشد، با این تفاوت که در ناحیه حفره دار شده حفره‌ها نزدیک یکدیگر قرار داشته و سطح فلز بطور قابل ملاحظه‌ای خشن می‌شود.

خسارت حبابی ناشی از تأثیر همزمان خوردگی و تنشهای مکانیکی است. مراحل این خوردگی

بدین گونه اند: ۱ - روی پوسته محافظ یک حباب تشکیل می‌شود ۲ - حباب ترکیده و پوسته را از بین می‌برد ۳ - سطح جدید فلز در معرض محیط خورنده قرار می‌گیرد و پوسته محافظ مجددًا تشکیل می‌شود. ۴ - در همان محل یک حباب دیگر تشکیل می‌گردد و البته برای ایجاد خسارت حبابی، وجود پوسته‌های سطحی محافظ کاملاً ضروری نیست. زیرا حباب‌های منفجر شده دارای قدرت کافی برای کندن ذرات فلزی از روی سطح می‌باشند.



شکل (۶ - ۳): اثر تغییر سریع مقطع



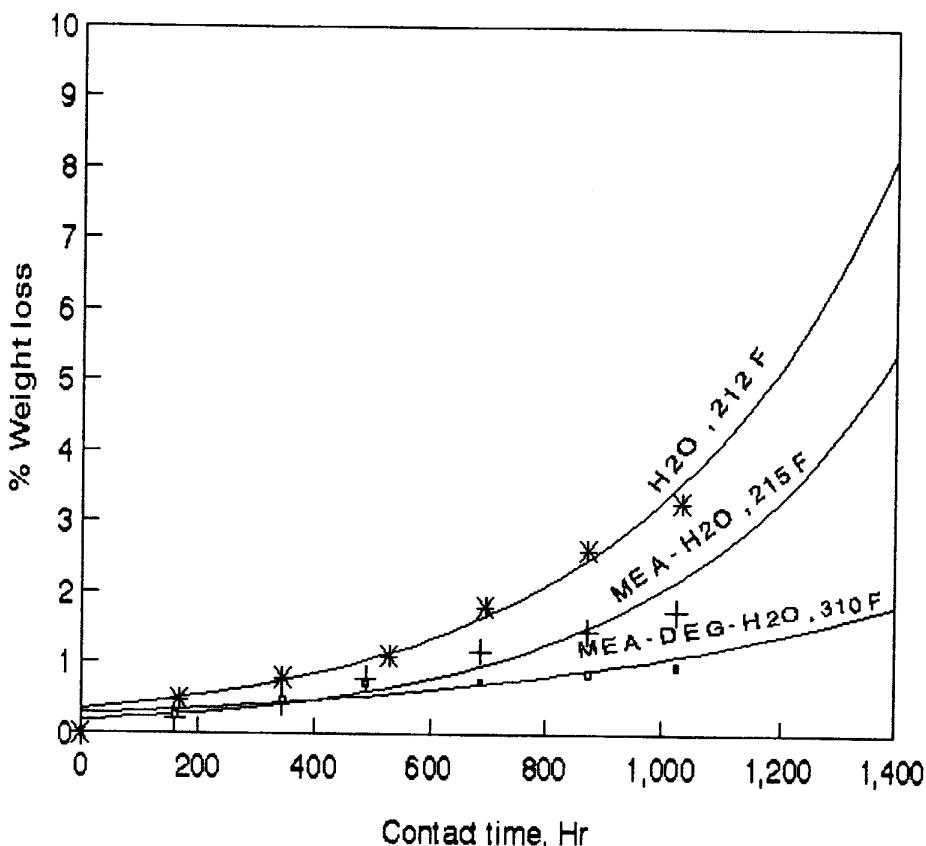
شکل (۷ - ۳): اثر مدخل ورودی

فصل چهارم

نقش پاراہترهای مختلف و شناخت
عواهل خورندگی محلولهای آهین

اتانول آمینها خورنده کردن استیل نمی باشند، حتی در دمای بالا در حقیقت، اتانول آمینها بعنوان بازدارنده خوردگی در حضور CO_2 عمل می کنند. نمودار (۱-۴) یک مقایسه ای از میزان خوردگی کردن استیل در آب، محلول MEA و محلول گلیکول - MEA را نمایش می دهد (۱). همانطور که نمودار نشان می دهد، حضور اتانول آمین در دمای جوش محلول، خوردگی کردن استیل را در مقایسه با آب کاهش می دهد.

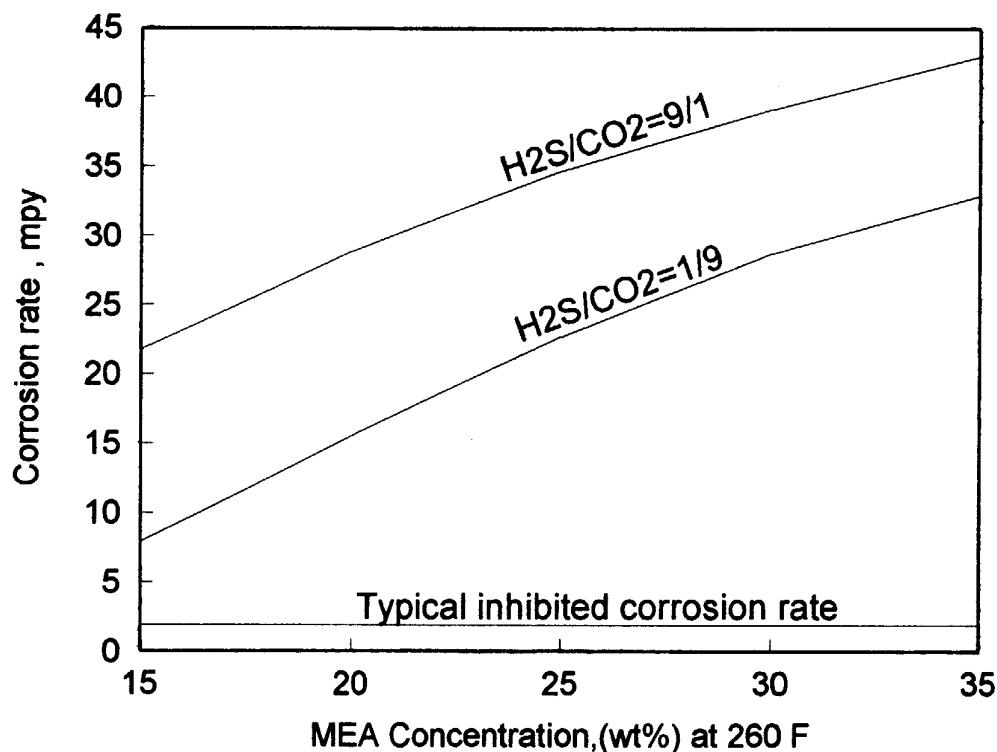
بنابراین علل خورندگی محلولهای آمین را باید در مواد و آلودگی های همراه آنها جستجو نمود.



نمودار (۱-۴): میزان خوردگی شدن استیل در آب، آب - MEA و آب - DGA - MEA در نقاط جوششان در کنار کردن استیل CS.

۱-۴) اثر H_2S و CO_2 در خورندگی محلول

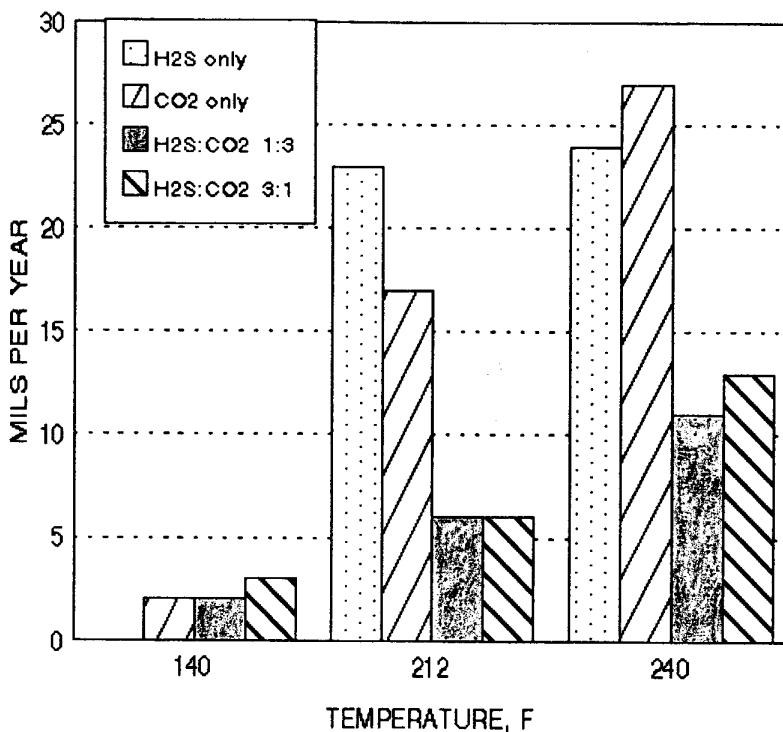
در سیستم هائی که با محلولهای تمیز و غیر آلوده و بدون ذرات جامد عمل می کنند اغلب، خورندگی در محلهایی که بیشترین غلظت گازهای اسیدی توأم با بیشترین دماها است دیده می شود. CO_2 آزاد یا مهاجم سبب خورندگی شدیدی در حضور آب و در دماهای بالا می شود. عقیده بر این است که مکانیزم حاکم بر اینگونه سیستم ها، واکنش آهن فلزی با اسید کربنیک است که سبب تولید بی کربنات آهن محلول می شود. گرم کردن زیاد محلول سبب آزاد سازی CO_2 و ته نشینی آهن بصورت کربنات غیر محلول بشود. همچنین ممکن است این آهن هیدرولیز شده و به ترکیبات آهنه کم محلول تر تبدیل شود یا اینکه بصورت سولفات (H_2S) در محلول ته نشین شود. اشباع شدن محلول با CO_2 و حرارت دیدن، آن را آماده می سازد تا آهن بیشتری را حل نماید.



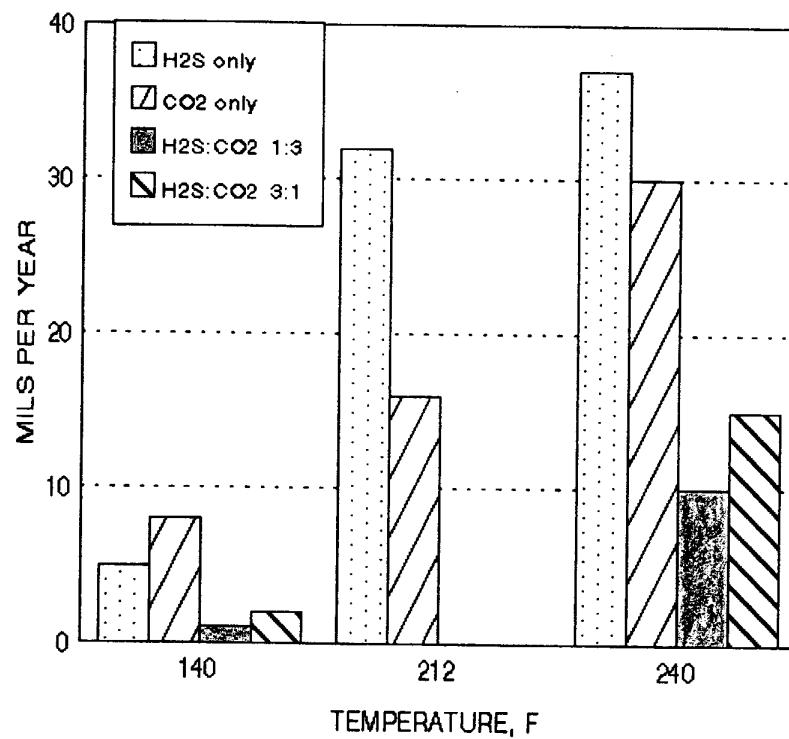
نمودار (۲ - ۴): افزایش خورندگی با تغییر نسبت H_2S/CO_2 و غلظت محلول

H_2S بعنوان یک اسید به استیل حمله می‌برد که منجر به تولید سولفید آهن (II) غیر محلول می‌شود. این ترکیب، لایه‌ای را بر روی سطح فلز بوجود می‌آورد که البته چندان محکم به سطح فلز نمی‌چسبد و بنابراین فقط سبب می‌شود که سطح فلز به مقدار کمی از خوردنگی محفوظ بماند. آزمایشات مختلف نشان داده اند که تحت بعضی شرایط، هر یک از گازهای اسیدی CO_2 و H_2S موجب افزایش خوردنگی خاصی می‌شوند.

چگونگی کنترل خوردنگی با طبیعت گاز ترش (وجود H_2S ، CO_2 یا مخلوط H_2S و CO_2) تغییر کرده و امری پیچیده است. بطور کلی، افزایش نسبت $\frac{H_2S}{CO_2}$ منجر به خوردنگی شدیدتری می‌شود. نمودار (۴-۲) نمایشگر میزان خوردنگی حاصل از دو نسبت متفاوت از $\frac{H_2S}{CO_2}$ در شرایط مساوی می‌باشد(۵). اما حضور مقدار کمی CO_2 همراه H_2S در محلول آمین می‌تواند خوردنگی را بطور قابل توجهی کاهش دهد. این حالت را می‌توان در نتیجه تشکیل لایه محافظ FeS بر روی سطح فلز و کاهش میزان CO_2 همراه محلول دانست. البته بدیهی است که عوامل دیگری نظیر نوع و غلظت محلول آمین، دما، ضریب انبساط آلیاژ و میزان تنشهای فشاری تأثیرات قابل توجهی در تعادل گازهای اسیدی با محلول و مقاومت و چسبندگی لایه FeS دارند. آزمایشات بسیاری برای تعیین اثر هر یک از گازهای H_2S و CO_2 یا مخلوط‌هایی از این دو برخوردنگی کریں استیل صورت گرفته‌اند که نمودارهای (الف ۴-۳) و (ب ۴-۳) نشان دهنده نتایج نمونه‌ای از این آزمایشات در دو محلول MEA و DEA می‌باشد(۶).



نمودار (الف ۳ - ۴): میزان خوردگی کربن استیل در محلول ۳٪ - ۴٪ DEA



نمودار (ب ۳ - ۴): میزان خوردگی C.S. در محلول ۳٪ - ۴٪ MEA

۲-۴) اثر بارگازهای اسیدی در محلول آمین

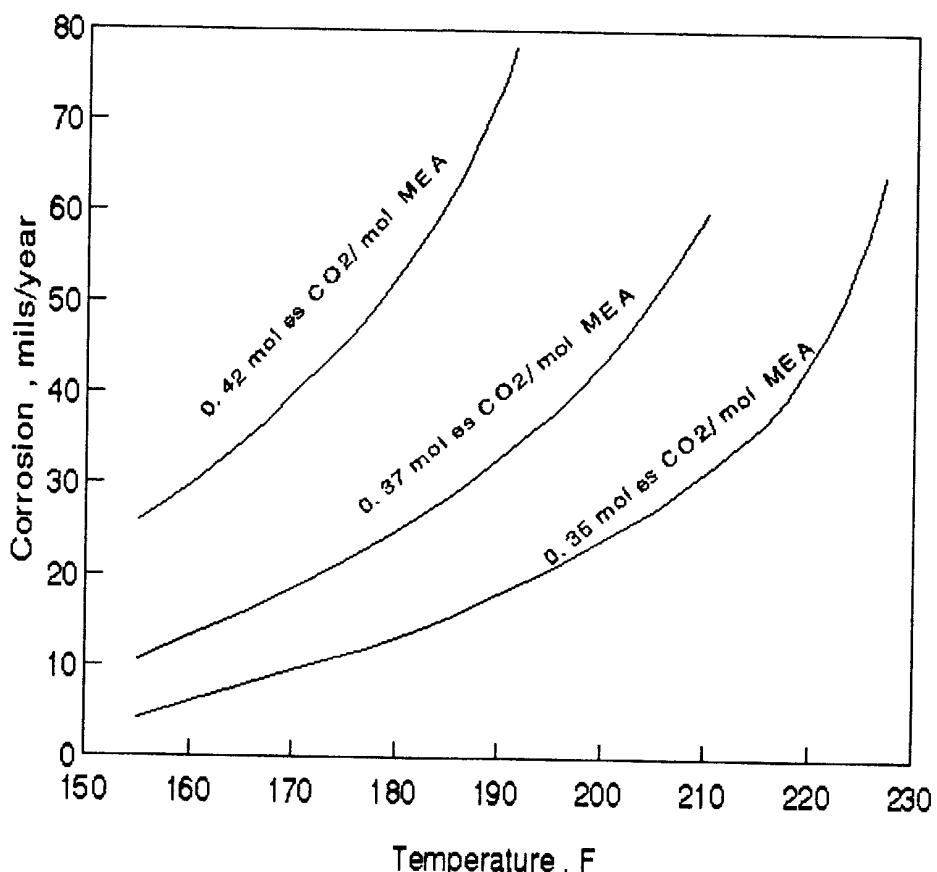
چنانچه بارگاز اسیدی آمین کثیف خیلی بالا باشد در زمانیکه فشار جریان آمین در پائین دست برج تماس (در شیرکنترل سطح و در FD) کاهش یابد و زمانیکه آمین کثیف حرارت داده می شود (در مبدل R/L)، تعادل آمین - گاز اسیدی بهم خورده و گاز اسیدی داغی آزاد می شود و شروع به خوردنگی فلز می کند. همچنین از آنجاییکه گاز اسیدی آزاد شده فاز ثانویه‌ای را نسبت به فاز مایع تشکیل می دهد در قسمتهای فوق الذکر با سرعتهای بالای جریان مواجه شده و شرایط برای خوردنگی سایشی آماده خواهد بود.

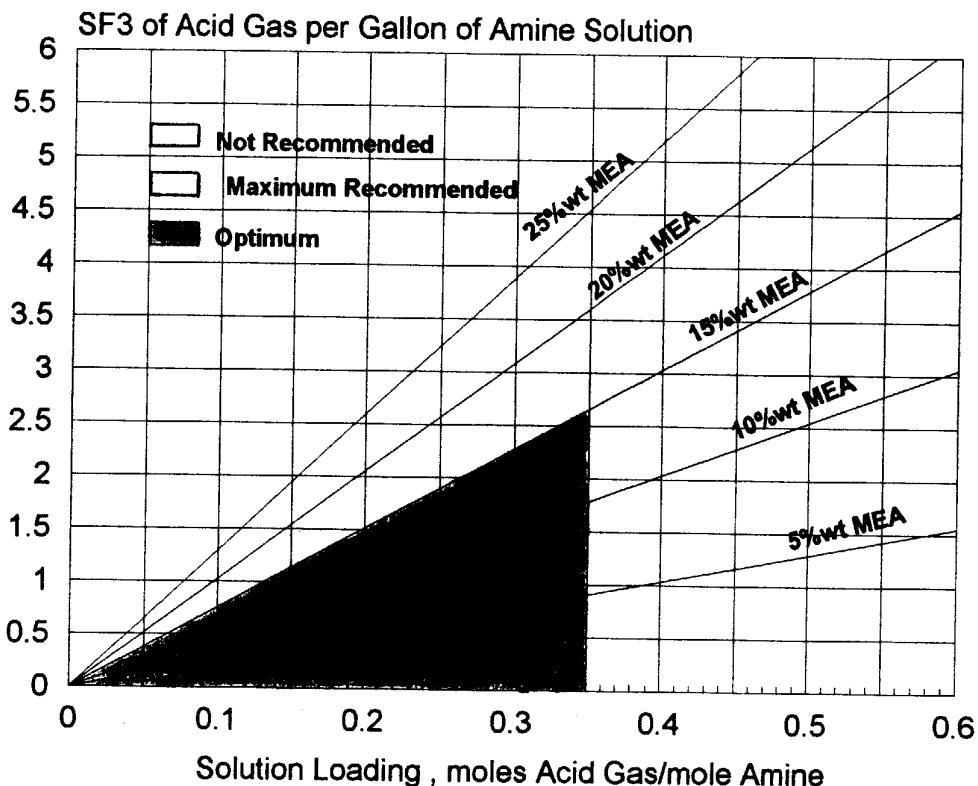
بالا بودن بارگاز اسیدی آمین تمیز نشانده‌نده یک احیاء ضعیف و ناقص وجود گازهای اسیدی داغ خورنده در ریبویلر و پائین برج احیاء خواهد بود.

یک نمودار بسیار جالبی که نمایش دهنده اثر بارگازهای اسیدی و دما برخوردنگی است توسط آقایان Howard و Langdon و Fochtran (۸) با استفاده از یک واحد آزمایشگاهی برای محلول MEA، جهت جذب CO_2 تهیه شده که در نمودار (۴-۴) می توان دید. البته اطلاعات حاصل از این نمودار را نمی توان مستقیماً برای سیستم‌هایی که جذب CO_2 و H_2S را بعده دارند استفاده نمود. نموداری دیگر که نمایشگر مقدار ماکریزم و بهینه بارگازهای اسیدی و غلظت MEA است را میتوان در نمودار (۴-۵) مشاهده نمود (۸).

آقای Jones (۳۰) توصیه‌هایی را برای گازهای اسیدی، شامل CO_2 و H_2S ، در طراحی واحدهای DEA و MEA ارائه نموده‌اند. بر اساس توصیه ایشان، در تعیین میزان آمین گردشی برای واحدهای MEA بار ۳۳٪ (مول گاز اسیدی)، برای واحدهای معمولی DEA بار $\frac{\text{مول گاز اسیدی}}{\text{مول DEA}}$ و برای واحدهای بار زیاد $\frac{\text{مول گاز اسیدی}}{\text{مول DEA}} = ۰/۷$ در نظر $\frac{\text{مول گاز اسیدی}}{\text{مول DEA}} = ۰/۵$

گرفته می‌شود. آنچه مسلم است، دمای گاز ورودی به برج جذب در تعیین میزان بارگازهای اسیدی در آمین بسیار مؤثر و قابل توجه است. لذا، از ارقام فوق الذکر می‌توان بعنوان حدود بالائی بارگازهای اسیدی استفاده نمود. جهت تعیین بارگازهای اسیدی در آمین هر واحد بطور اختصاصی، می‌توان شرایط تعادلی محلول آمین مورد استفاده برای تصفیه گاز ترش خاصی را در پائین برج جذب (در بیشترین دمای محلول در برج جذب) مورد بررسی قرار داد. آقای Zapffe (۳۱) توصیه نموده‌اند که گردش آمین باید در حدی باشد که در قسمت پائین برج تماس، حداقل ۶۵٪ تعادل کسب شود. از طرفی آقایان Riesenfeld و Kohl (۱۱) توصیه خوب‌بینانه تری را مبنی بر ۸۰٪ تعادل در قسمت پائین برج تماس ارائه نموده‌اند. آقای Maddox با توجه به توصیه‌های فوق، حد میانی ۷۰٪ تعادل در قسمت پائین برج تماس را مد نظر قرارداده است.^(۲۹) بدین ترتیب، با تعیین نسبت (مول آمین) / (مول گازهای اسیدی) در شرایط تعادلی پائین برج تماس و با اعمال یکی از ضرایب توصیه شده فوق الذکر می‌توان بارگازهای اسیدی مناسب در محلول آمین را بدست آورد.

نمودار (۴-۴): تأثیر بارگاز اسیدی (CO₂) و دما بر خوردگی



نمودار (۵ - ۴): محدوده عملیاتی توصیه شده برای واحدهای آمین MEA

جدول (۱ - ۴): توصیه هایی برای بارگازهای اسیدی در آمین تمیز و کثیف

آمین	بارگاز اسیدی در آمین کثیف (مول آمین) / (مول گازهای اسیدی)	بارگاز اسیدی در آمین تمیز (مول آمین) / (مول گازهای اسیدی)
MEA	0.35	0.15
DEA	0.40	0.07
MDEA	0.45	0.01

نمودارهای ضمیمه شماره (۲) نمایشگر تعادل MEA با گازهای اسیدی H_2S و CO_2

در چند دمای خاص می باشند که جهت انتخاب بارگاز اسیدی مناسب و بهینه در محلول می توانند بکار روند. از طرفی آفایان *Dupart* و *Abry* توصیه های کلی برای بارگازهای اسیدی در آمین تمیز و کثیف ارائه داده اند که در جدول (۴-۱) ذکر گردیده.

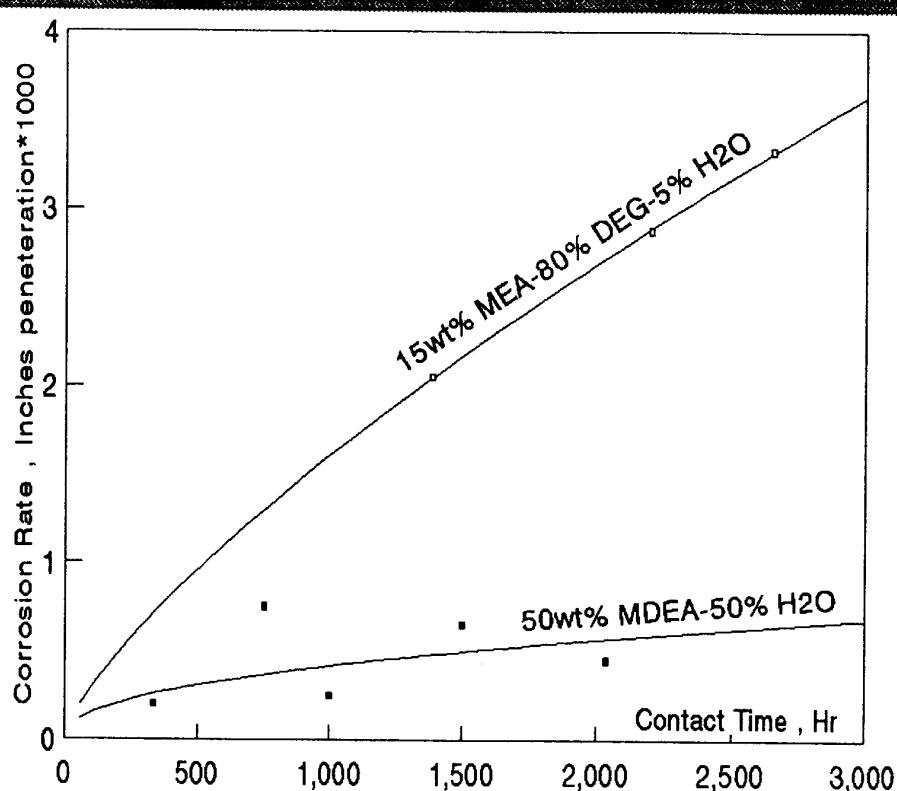
هر چند در بعضی طراحی ها بارگازهای اسیدی در آمین کثیف در حد ۰/۵، ۰/۸ و حتی ۱/۱

مول گاز اسیدی دیده شده اند (۷).

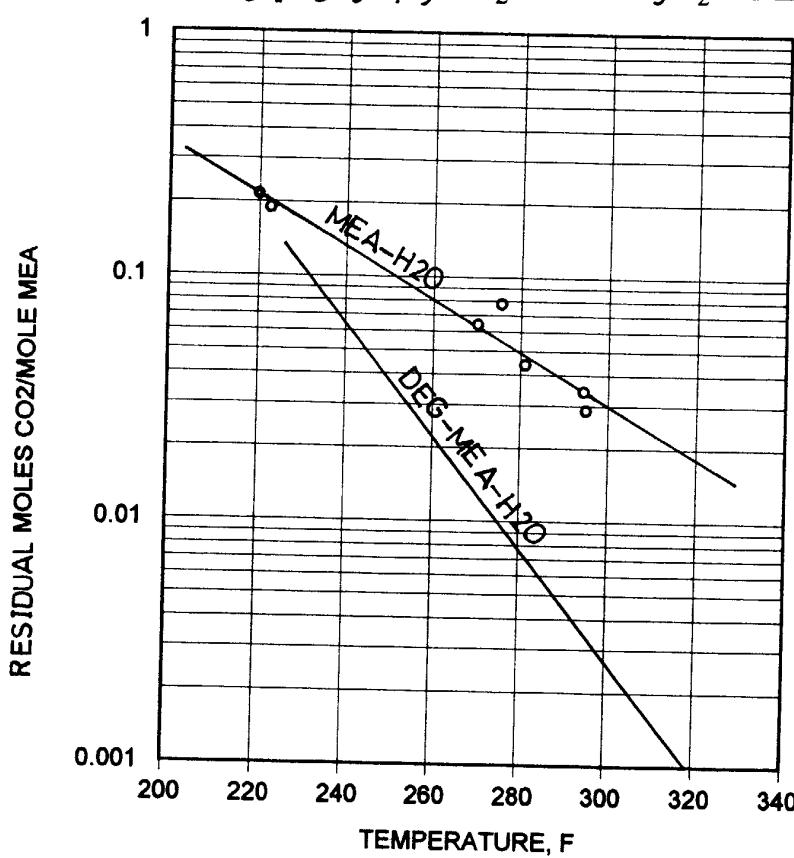
مول MEA

۳-۴) اثر نوع آمین و غلظت آن در محلول

آمینهای نوع اول تمايل بيشتری در مقایسه با آمینهای نوع دوم و سوم به جذب گازهای اسیدی نشان می دهند. بنابراین ، آشکار است که در سیستمهای MEA ، ریویلرها از محلهای بسیار حساس و مستعدی هستند که تهاجمات خورنده می توانند در آنها رخ دهد. در سیستمهایی که از DEA و TEA یا MDEA که گازهای اسیدی بسیار آسانتر از آنها جدا می شوند استفاده می شود، مبدل R/L در معرض تهاجمات بیشتری قرار دارد. در سیستم هایی که از گلیکول و یک آمین استفاده می شود، بالاترین غلظت گاز اسیدی در قسمتی از مبدل R/L با بالاترین دما (در قسمت آمین کثیف) می تواند موجب خوردنگی قابل توجهی در این محل شود. در واحدهایی که از محلول MEA آبی استفاده می کنند، خوردنگی گسترده تر و پراکنده تری نسبت به واحدهایی که از مخلوطهای گلیکول و MEA یا دیگر اتانول آمینه استفاده می کنند بچشم می خورد. علت این مسئله بدین صورت بیان شده که محلول احیاء شده MEA هنوز مقادیر قابل توجهی از گاز اسیدی ، خصوصاً CO_2 را همراه دارد. در نمودار (۴-۶) کمتر بودن سرعت خوردنگی کربن استیل در محلول آبی MDEA نسبت به سرعت خوردنگی کربن استیل در محلول آبی $\text{DEG} - \text{MEA}$ نمایش داده شده (۱۱).



نمودار (۶ - ۴): میزان خوردگی کربن استیل در محلولهای H₂O-MDEA و H₂O-DEG-MEA همراه با گازهای اسیدی



(۷ - ۴): تأثیر دما بر میزان باقیمانده در محلولهای CO₂ آمین. در نمودار مقابل برای افزایش دما، متناسبًا فشار محلول آمین افزایش می‌یابد. میزان گلیکول محلول آمین گلیکول نیز بدین منظور افزایش داده شده.

نمودار نمودار (۴-۷) نشانده میزان CO_2 باقیمانده در محلول تمیز MEA با توجه به دمای

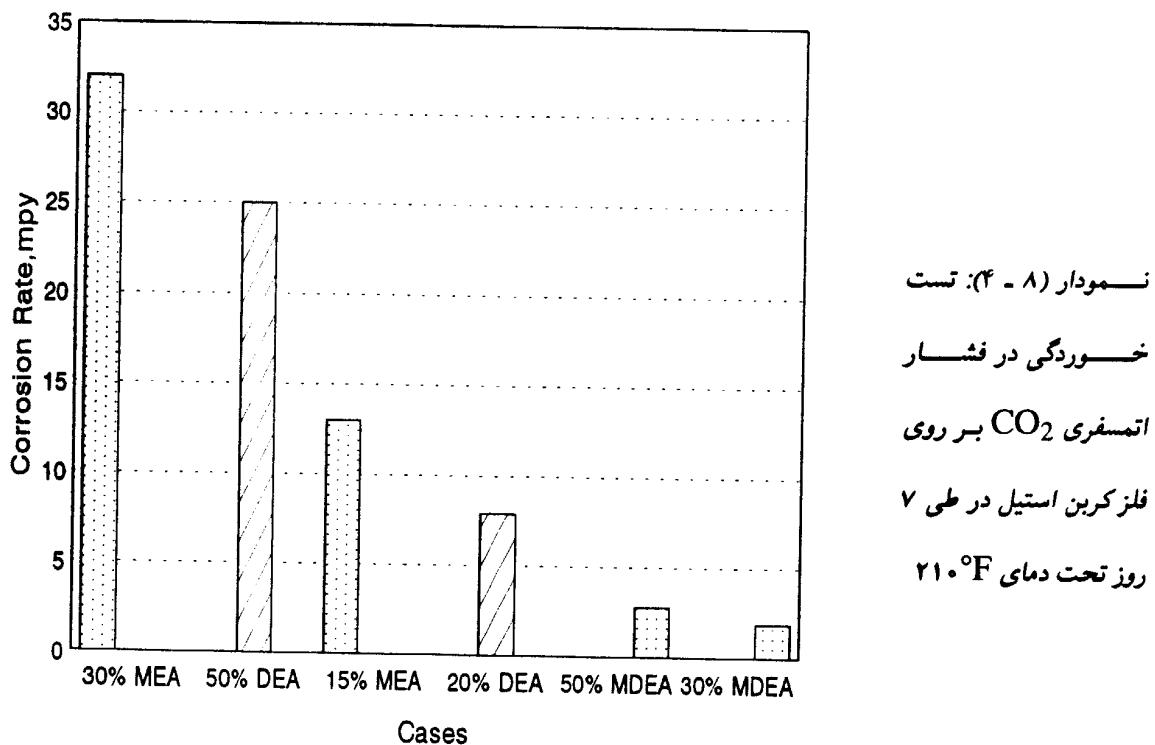
احیاء می باشد که توسط آقایان Reed و Chapin ارائه گردیده (۳۲ و ۳۳).

معمولًا با افزایش غلظت محلول آمین، خوردگی زیاد می شود که عمدتاً متأثر از گازهای اسیدی حل شده می باشد. بدین گونه که واحدهای بالای آمین کار می کنند معمولًا گاز اسیدی بیشتری را در واحد حجم محلول باید جذب کنند و این سبب افزایش دمای محلول می شود. این افزایش دما موجب افزایش فشار بخار گاز اسیدی محلول و افزایش فشار جزئی گاز اسیدی گشته و نتیجتاً در قسمتهای پائینی برج تماس، بعد از شیرکنترل سطح مایع برج تماس، فلاش درام و نهایتاً در مبدل R/L مقداری از گازهای جذب شده از محلول جدا می شوند و سبب یک خوردگی بالا در این محلها می شوند. فاکتور دیگری که در غلظتهای بالای آمین می تواند از اهمیت مشابهی برخوردار باشد، امکان تشکیل ترکیبات آهن - اتانول آمین قابل حل می باشد. آقایان Dixon و Williams، جداسازی و شناسائی این ترکیبات را طی گزارشی بیان نموده اند (۲۸). بطور کلی، حد بهینه غلظت برای محلولهای DEA بین ۲۰ تا ۳۵ درصد وزنی و برای MEA بین ۱۵ تا ۲۰ درصد وزنی توصیه می شود. البته حدود کلی دیگری نیز در بعضی مقالات ذکر شده اند که اعمال آنها بدون بررسی دقیق فشار بخار گازهای اسیدی در مقاطع مختلف مسیر محلول کثیف بهتر است صورت نگیرد (۳۵). جدول (۴-۲) یک نمونه از این موارد است که توسط آقایان P.W.Sigmund, K.F.Butwell, D.J.Kubek از شرکت Union Carbide در ۱۹۸۲ به چاپ رسیده است (۳۶). اگرچه با استفاده از مواد بازدارنده خوردگی در بعضی واحدها، غلظت محلول DEA تا حد ۵۵٪ و محلول MEA تا ۳۰٪ بالا برده شده است (۵). نمودار (۴-۸) مقایسه ای را بین خوردگی در چند آمین با غلظتهای متفاوت و در حضور CO_2 نشان می دهد (۸) (مسلمان در حضور H_2S میزان خوردگی نسبت به آنچه در نمودار (۴-۸) مشخص شده متفاوت خواهد بود). همانطور که در نمودار مشخص است، محلولهای MEA در مقایسه با DEA و

شدت خورندگی CO_2 در حضور MDEA، شدت خورندگی بیشتری را از خود نشان می‌دهند برای مثال، شدت خورندگی MEA ۰.۳٪ بیشتر از ده برابر شدت خورندگی MDEA ۰.۵٪ و چهار برابر خورندگی DEA ۰.۲٪ می‌باشد. شایان ذکر است که در افزایش غلظت محلول، از دیاد میزان فساد آمین نیز باید مد نظر قرار گیرد (به ضمیمه (۳) رجوع شود).

جدول (۲ - ۴) - توصیه‌هایی برای طراحی واحدهای آمین

Items \ Amin	MEA	DGA	DEA	DIPA
Design	10-20% sol	50-65% sol	20-40% sol	20-40% sol.
Acid gas loading limitation, (mol/mol)	0.25-0.45	0.25-0.45	0.50-0.85	0.50-0.85
Metallurgical requirements	CS/SS	CS/SS	CS	CS



۴-۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد حرارتی و فساد ناشی از واکنش با CO_2

ترکیباتی در محلولهای آمین شناخته و تفکیک شده اند که اثرات قابل بررسی برخوردگی دارند.

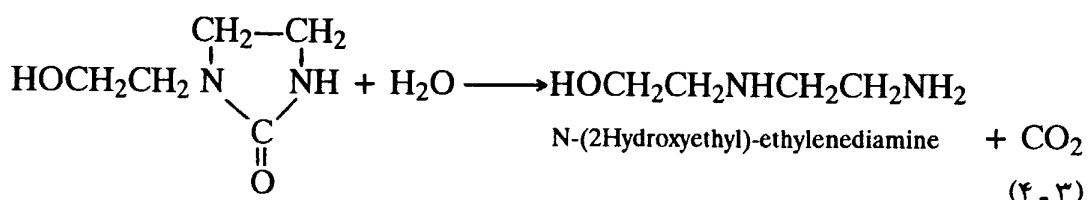
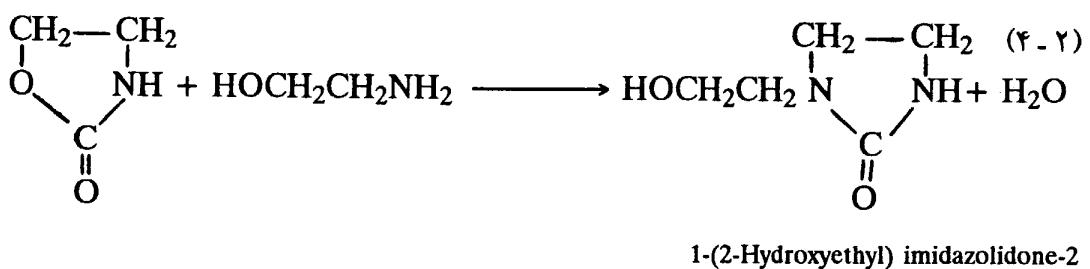
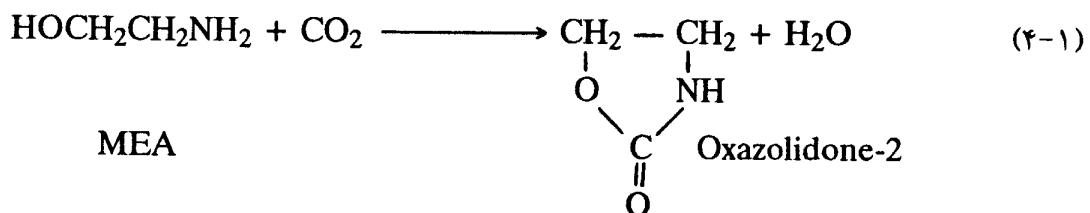
گفته شده که این ترکیبات، همچون HEED، که حاصل از واکنش MEA و CO_2 است، بعنوان عوامل چسبنده به آهن در قسمتهای داغ سیستم عمل می کنند. زمانیکه عامل چسبنده به آهن سرد می شود، ناپایدار شده و در هنگام تماس با H_2S در برج جذب واکنش می دهد که موجب تشکیل رسوب FeS و احیاء عوامل چسبنده و در نتیجه شدت خوردگی می شود. این مکانیزم تا حد زیادی اختلاف بین رفتار و عوامل خوردگی سیستمها را در استفاده از آمینهای مختلف شرح می دهد. برای مثال، محصول اصلی فساد DEA که در نتیجه واکنش با CO_2 تولید می شود، ترکیبات heterocyclic می باشند که عوامل چسبنده بسیار ضعیفتری نسبت به MEA حاصل از HEED هستند.

سرعت خوردگی پائین گزارش شده برای واحدهای DIPA ممکن است حداقل در نتیجه تأثیراتی مشابه آنچه گفته شد باشد.

ترکیبات اصلی حاصل از فساد DEA در واکنش با CO_2 عبارتند از HEOD، BHEP و THEED (جدول (۳-۳)) (۹). بسیاری از ترکیبات فساد دیگر نیز پیدا شده اند، اما اغلب غلظتشان پائین و قابل صرفنظر می باشد.

در میان آمینهای مورد استفاده در اغلب واحدها، MEA دارای بیشترین پایداری و DEA دارای کمترین پایداری در برابر فساد حرارتی می باشند. خلاصه ای از پژوهشی که اخیراً توسط آقایان Meisen و Kenard برای تعیین مکانیزم فساد DEA صورت گرفته در ضمیمه (۳) ذکر گردید.^(۹) علم به مکانیزم تبدیل DEA به ترکیبات فسادش می تواند کمک بزرگی در کنترل خوردگی ناشی از این ترکیبات باشد. واکنشهای بازگشت ناپذیر MEA و DEA با CO_2 نسبتاً آهسته اند اما تحت شرایط حاکم بر

عملیات احیاء در پالایشگاههای دارای سرعت قابل ملاحظه‌ای می‌باشد.



هیدرولیز شدن ایمیدازولیدون جانشین شده به دی‌آمین، قسمتی از قلیائیت تلف شده و ظرفیت جذب گازهای اسیدی محلول را تجدید می‌کند، ولی چون مشتقات اتیلن دی‌آمین، باز قوی تری نسبت به MEA هستند، احیاء نمکهای کربناتی و سولفیدی آن قدری مشکل است. با توجه به آنکه هیدرولیز HEI به HEED یک واکنش تعادلی است، امکان این وجود دارد که بتوان با خارج سازی ایمیدازولیدون از مقدار دی‌آمینها، که موجب خوردگی در سیستم می‌شوند، در محیط کاست.

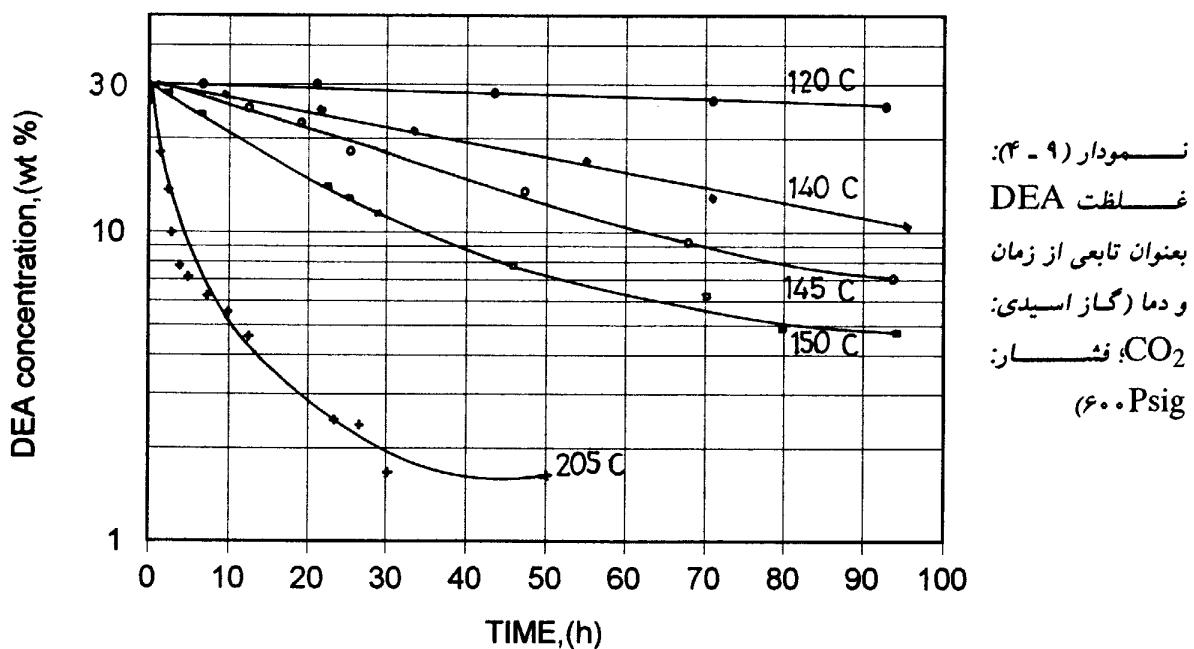
در عملیات واحدهای صنعتی، سرعت کمتری برای تبدیل DEA به ترکیبات فسادر مقایسه با MEA گزارش شده است. در حالی که نتایج آزمایشگاهی عکس این مطلب را نشان می‌دهند. این تنافض ممکن است به نسبتهای تعادلی بخار - مایع سیستم های CO₂-DEA و CO₂-MEA در قسمتی از واحد با بالاترین دما (ریبویلرهای) مربوط باشد. به بیانی دیگر، مقادیر قابل توجهی از CO₂ توسط محلول MEA در نقاط مختلف واحد حمل می‌شوند. بطورکلی، وجود تولیدات فسادر لطمه‌ای به مشخصات جذب محلول نمی‌زند، اگر چه تجمع مقادیر زیاد تولیدات فسادر سبب افزایش خوردگی و افزایش ویسکوزیته و نتیجتاً کاهش بازدهی جذب و ظرفیت واحد می‌شود.

جدول (۳-۴): ترکیبات شناسائی شده فساد DEA

نام	نام اختصاری	فرمول ساختمانی
N-(hydroxyethyl)ethyleneimine	HEM	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)$
N-(hydroxyethyl)ethylenediamine	HEED	$\text{HOC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
N-(hydroxyethyl)piperazine	HEP	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NH}$
Oxazolidone	OZD	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$
N,N-bis(hydroxyethyl)ethylenediamine	BHEED	$(\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
N,N-bis(hydroxyethyl)piperazine	BHEP	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
3-(hydroxyethyl)-2-Oxazolidone	HEOD	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$
N-(hydroxyethyl)imidazolidone	HEI	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$
N,N,N-tris(hydroxyethyl)ethylenediamine	THEED	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$
N,N-bis(hydroxyethyl)imidazolidone	BHEI	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)$
N,N,N,N-tetra(hydroxyethyl)-ethylenediamine	TEHEED	$(\text{HOC}_2\text{H}_4)_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$
N,N-bis(hydroxyethyl)aminoethylether	BHEAE	$\text{OHC}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
DiethanolPiperazine	DEP	$\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$
N,N-bis(hydroxyethyl)glycine	BHG	$\text{HOC}_2\text{H}_4-\text{N}(\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2)-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$

تشکیل پلیمرهای آمین (فساد آمین) پدیده‌ای پیچیده است که بستگی به شرایطی همچون دما، فشار، ترکیبات گاز، غلظت محلول آمین، PH محلول و احتمالاً حضور یونهای فلزی دارد. در ضمیمه ۳، رابطه این پارامترها با تبدیل DEA به ترکیبات فساد مورد بحث قرار گرفته. فساد حرارتی آمین‌ها به علت پائین بودن درجه حرارت عملیاتی قسمت پائین برجهای احیاء کمتر بوده و می‌توان گفت که بیشتر فساد در واحدهای صنعتی شیمیائی است. فساد آمین در دما و فشارهای بالا و یا در غلظت‌های بالای محلول افزایش می‌یابد. بنابراین هیچگاه نباید دمای پائین برج احیاء را در سیستم آمین‌های MEA و DIPA و DGA و DEA بر ترتیب از ۱۲۰، ۱۲۷، ۱۲۱ و ۱۲۱ درجه سانتیگراد بالاتر برد. همچنین، منبع حرارتی ریبویلرها نباید دمایی بیش از 148°C داشته باشد (شکل ۴ - ۹).

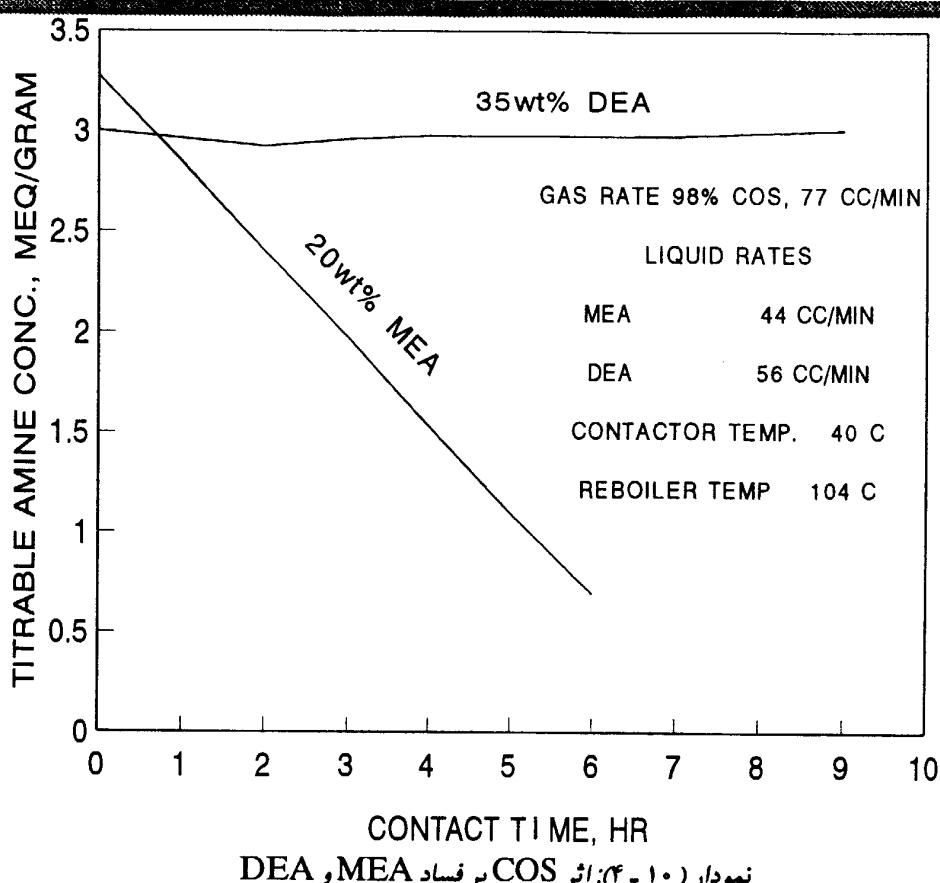
تحقیقات انجام شده نشان می‌دهند که وجود H_2S مانع فساد آمین گشته و بالا بودن نسبت $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2$ باعث کاهش فساد آمین می‌شود. این پدیده می‌تواند به علت کاهش میزان CO_2 موجود در حجم خاصی از محلول آمین باشد. از طرفی حضور ترکیبات فاسد نیز موجب ممانعت محلول از فساد بیشتر محلول می‌گردد. با این وجود اگر چه خارج کردن محصولات فساد آمین، اتلاف آمین را کاهش نمی‌دهد ولی برای کاهش خوردگی و افزایش ظرفیت واحد (کاهش قابلیت کف‌زائی آمین) ضروری بمنظور می‌رسد.



۵ - ۴) اثر ترکیبات حاصل از فساد ناشی از واکنش آمینها با CS_2 و COS

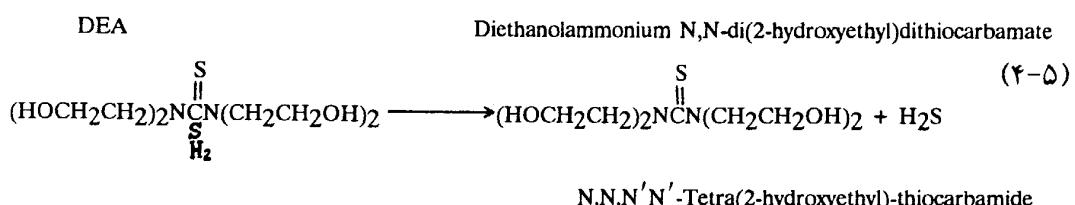
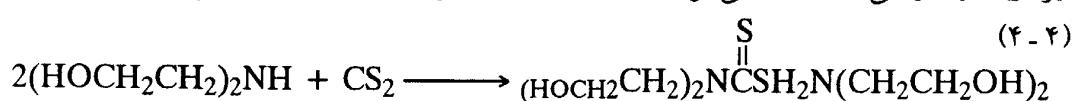
ناخالصی هائی همچون مرکاپتانها و تیوفن ها با آمینها واکنش نمی دهند. واکنش COS با اتانول آمینها توسط محققین بسیاری بررسی شده است. آقای Pearce و همکارانش (۳۶) دریافتند که واکنش های بین COS و MEA در اصل نظیر واکنشهای CO_2 با MEA است. بجز اینکه واکنشهای بین COS و MEA می توانند در دمای محیط نیز بخوبی صورت پذیرند. در میان تولیدات این واکنش، علاوه بر **Oxazolidione** و **Imidazolidone** وجود **Diethanolurea** نیز مشخص شده. آقایان Selleck و Orbach (۳۷) آزمایشاتی را بوسیله یک واحد آزمایشگاهی و با دو محلول MEA ٪ ۲۰ و DEA ٪ ۳۵ انجام دادند و مشاهده نمودند که در حضور COS زیاد، قلیائیت محلول MEA بشدت افت کرد اما در مدت آزمایش هیچ افت قابل ملاحظه ای در قلیائیت محلول DEA رخ نداد. نمودار (۴-۱۰) نمایشگرن تایج این تستها می باشد. این اطلاعات با نظریه آقای Pearce که عقیده داشت هیچ فسادی در محلول DEA توسط COS ، چه در آزمایشگاه و چه در تستهای عملیاتی رخ نمی دهد، همخوانی دارند. قسمت اعظم COS پس از ورود به محلول MEA هیدرولیز می شود و تولید H_2S و CO_2 می نماید. و فقط حدود ۱۵ تا ۲۰ درصد از MEA با واکنش برگشت ناپذیر می دهد. افزودن موادی همچون کربنات سدیم یا هیدروکسید سدیم به محلولهای MEA موجب کاهش تلفات ناشی از واکنش با COS می شود که این حالت احتمالاً با افزایش سرعت هیدرولیز COS بوقوع می پیوندد. استفاده از DEA جهت شیرین سازی گازهایی که حاوی مقادیر قابل توجهی COS می باشند مناسبتر است. آمینهای نوع سوم مانند TEA و $MDEA$ با COS واکنش نمی دهند.

با توجه به مطالب فوق، مکانیزم خوردگی فلزات در تماس با ترکیبات حاصل از واکنش MEA با COS همان مکانیزم خوردگی ناشی از تولیدات فساد حاصل از واکنش این آمین با CO_2 می باشد.

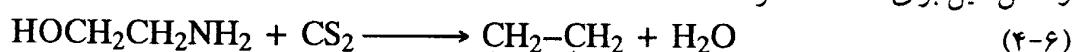


با آمینهای درجه اول و دوم واکنش می دهد که ابتدا دی

تیوکارباماتها در طی یک جانشینی تولید شده و بدنبال آن، تیوکار با میدها را تولید می کنند.



واکنش ذیل برای MEA ذکر شده:



Oxazolidone-2-thione

یک تحقیق آزمایشگاهی برروی واکنشهای CS_2 با MEA و DEA و DIPA توسط Knight

و Osenton صورت گرفته است (۳۸). نتایج این مطالعه نشان می‌دهد که هر سه آمین مذکور بسیار

سریع با CS_2 واکنش داده و تولید نمکهای اسید دی‌تیوکاربامیک (Dithiocabamic) می‌کنند.

نمکهای حاصل از DIPA و DEA در برابر حرارت پایدار می‌باشند، در حالی که نمک حاصل از

MEA دارای پایداری کمتری بوده و به ازاء هر مول MEA ، یک مول Oxazolidone 2-thione

تولید می‌شود که البته در سیستم‌های MEA می‌توان این ترکیبات را بوسیله یک تقطیر ساده از محیط

خارج نمود. اتلاف آمین ناشی از تشکیل این ترکیبات مهمترین مسئله آنهاست. در سیستم‌های DEA

نمکهای Dithiocarbamic را می‌توان بوسیله فیلتر کردن فعال تا حدی از محلول خارج نمود.

تستهای عملیاتی انجام شده توسط آقای Pearce نشان می‌دهد که تحت شرایط عملیاتی

خاصی، بیشتر از نیمی از CS_2 در برج احیاء قابل هیدرولیز و تبدیل به H_2S و CO_2 است (۳۶).

یکی دیگر از این ترکیبات، نمکهای حاصل از واکنش DEA با اسید هیدروفروسیانیک است که

شناسائی شده و در رابطه با مکانیزم خوردنگی احتمالی ترکیبات فوق الذکر هیچ مرجعی بطور قطعی

اظهار نظر نکرده، اما گفته شده که این ترکیبات بعنوان عوامل چسبنده به آهن عمل کرده و از این طریق

می‌توانند در افزایش خوردنگی نقش داشته باشند.

۶ - ۴) اثر تشکیل نمکهای مقاوم (HSAS)

(نمکهای آمین مقاوم در برابر حرارت) آن نمکهایی از آمین هستند که در شرایط فشار و

دمای برج احیاء واحدهای آمین پایدارند و همچون نمکهای سولفید (H_2S) و کربنات - بی کربنات -

کاریامات (CO_2) قابل احیاء نمی‌باشند. آنچه مسلم است، این نمکها از ترکیب آمین بالاسیدهای قوی

تر تولید می‌شوند. آنیون این اسیدها عبارتند از فرمات، اگسالات، استات، تیوسیانات، سولفات،

ساکسنات، مالونات، گلابیکولات، و هیدروسیانات. اگر چه اسید هیدروسیانیک (HCN) یک اسید ضعیفتری نسبت به H_2S و CO_2 است، اما این اسید با H_2S واکنش می‌دهد و تولید اسید تیوسیانیک (HSCN) می‌نماید که یک اسید قوی تری نسبت به H_2S و CO_2 بوده و ماده ایست که در خورنگی شرکت می‌کند. نمکهای آمین - کلرايد نیز جزو HSAS می‌باشند (۱).

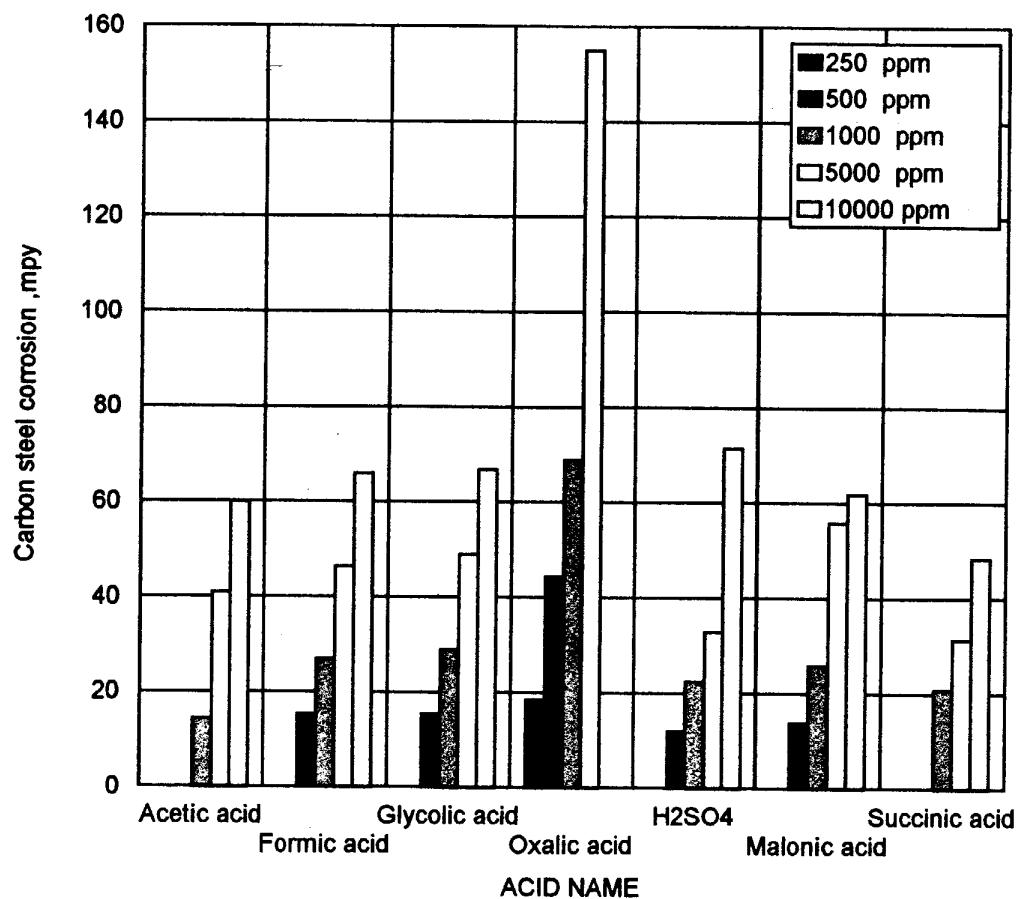
HSAS ها باعث کاهش قدرت جذب و افزایش لزجت محلول می‌شوند که البته از دیاد لزجت محلول سبب افزایش تمايل محلول به کف نمودن و پایداری کف و در نتیجه کاهش ظرفیت برجهای احیاء و تماس می‌گردد. علاوه بر این، مشخص شده که حضور HSAS سبب افزایش خورنگی محلول آمین می‌شود. البته فرمول خاصی بدست نیامده که بتوان بوسیله آن برنامه ریزی و یزهای را برای خورنگی ناشی از HSAS در واحدهای صنعتی نمود. نمودار (۴-۱۱) نتایج بدست آمده از آزمایشاتی با غلظتهاي مختلف از آنيونها را در محلول ۵٪ MDEA در کنار کربن استیل نمایش می‌دهد (۱۲).

تمام تستهای فوق خورنگی معادل ۵٪ mpy را بر آلیاژهای ۴۱SS و ۳۱۶SS (در فازهای مایع و بخار) نشان دادند، حال آنکه محلول ۵٪ MDEA بدون حضور نمکهای مقاوم، یک خورنگی معادل ۱٪ mpy را بر آلیاژهای استیلس استیل سبب شد. نکته قابل توجه در این نمودار، خورنگی بسیار کم نمکهای سدیم آنیونهای مختلف نسبت به مواد دیگر می‌باشد. چنانچه PH محلول آمین خیلی بیشتر از PK_a یک اسید ضعیف باشد، این اسید همچون یک اسید قوی عمل کرده و تماماً با آمین واکنش می‌دهد. PK_a چندین اسید که در سیستمهای آمین ممکن است حضور پیدا کنند در جدول (۴-۴) ذکر شده اند (۱۲). اثر غلظت اسید بر PH محلول آمین را می‌توان با رابطه ذیل محاسبه نمود.

$$\text{Amine} + \text{Hx} \rightarrow \text{Amine} - \text{H}^+ + \text{x}^-$$

$$\text{PH} = \text{PK}_A - \log \frac{[\text{Amine} - \text{H}^+]}{[\text{Amine}]} \quad (4-7)$$

تأثیر PH بر خورنگی را می‌توان در نمودار (۴-۱۲) که نتیجه یک آزمایش با ۵۰٪ MDEA و



نمودار (۱۱ - ۴): خوردگی کربن استیل (C.S.) در مجاورت محلول ۵۰ درصد MDEA و آنیونهای ایجاد کننده HSS

جدول (۴ - ۴): چند اسید ضعیف در ۲۵ درجه سانتیگراد

Acid		PKa
Formic acid	$\text{HCOOH} \longrightarrow \text{HCOO}^- + \text{H}^+$	3.75
Acetic acid	$\text{CH}_3\text{COOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$	4.76
Oxalic acid	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \longrightarrow \text{HC}_2\text{O}_4^- + \text{H}^+$	1.27
	$\text{HC}_2\text{O}_4^- \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_4^{2-} + \text{H}^+$	4.27

جدول (۵-۴): ثابت‌های تعادل برای تشکیل کمپلکس آهن و اسیدهای مختلف

	LogK($25^{\circ}\text{C}, \mu=1.0$)		LogK($25^{\circ}\text{C}, \mu=1.0$)
Oxalic acid		Formic acid	
$\text{Fe}^{2+}\text{Ml/M.L.}$	3.05	$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	—
$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	7.59	$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	3.1
Malonic acid		Glycolic acid	
$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	2.17, 2.24	$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	1.33
$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	7.50	$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	2.9
Succinic acid		Sulfuric acid	
$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	1.4($37^{\circ}\text{C}, \mu=0.15$)	$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	—
$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	6.88($\mu=0.5$)	$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	2.0
Acetic acid			
$\text{Fe}^{2+}\text{ML/M.L.}$	—		
$\text{Fe}^{3+}\text{ML/M.L.}$	3.2		

چند آنیون اسیدی در 25.0°C در کنار C.S می‌باشد، مشاهده نمود (۱۲). جدول (۴-۵) نشان می‌دهد که ثابت تعادل ترکیب Fe^{3+} و اسید اگسالیک چندین برابر ثابت تعادل ترکیب Fe^{3+} و اسید فرمیک، اسید استیک و یا اسید سولفوریک است. این نشان می‌دهد که میل آنیون اگسالات به چسبیدن به لایه اکسید یا سولفید آهن تشکیل شده روی دیواره مخازن و دستگاهها چندین برابر میل چسبندگی آنیونهای دیگر به این لایه می‌باشد. پس مکانیزم خوردگی حاصل از حضور HSAS را می‌توان علاوه بر کاهش pH در دماهای بالا (در برج احیاء و در ریبویلرها و مبدل‌های R/L)، چسبندگی به کاتیونهای آهن نیز دانست. هنگامیکه سطح کرین استیل در مجاورت محلول آمین مقداری خوردگه می‌شود، HSAS ها به آهن اکسید شده چسبیده و موجب می‌شوند که سطح فلز در معرض خوردگی بیشتری

فوار بگیرد. با توجه به این مکانیزم و ثابت تعادل ترکیب Fe^{3+} با اسید اگزالیک و دیگر اسیدها می‌توان گفت که کاهش pH و مقدار غلظت آمین در محلول بتنهایی گویای میزان خورنگی نمی‌باشد. جهت کاهش وکنترل خورنگی منتجه از HSAS توصیه هائی شده است. از جمله آن، حد مجاز ترکیبات عامل تشکیل HSAS در محلولهای آمین می‌باشد که در جدول (۴-۶) ذکر شده (۱۲). البته کل HSAS نباید بیش از ۵٪ از کل محلول را به خود اختصاص بدهند.

جدول (۶-۴): حدود توصیه شده برای هر HSAS در محلولهای آمین جهت رسیدن به خورنگی کمتر از ۱۰ mpy

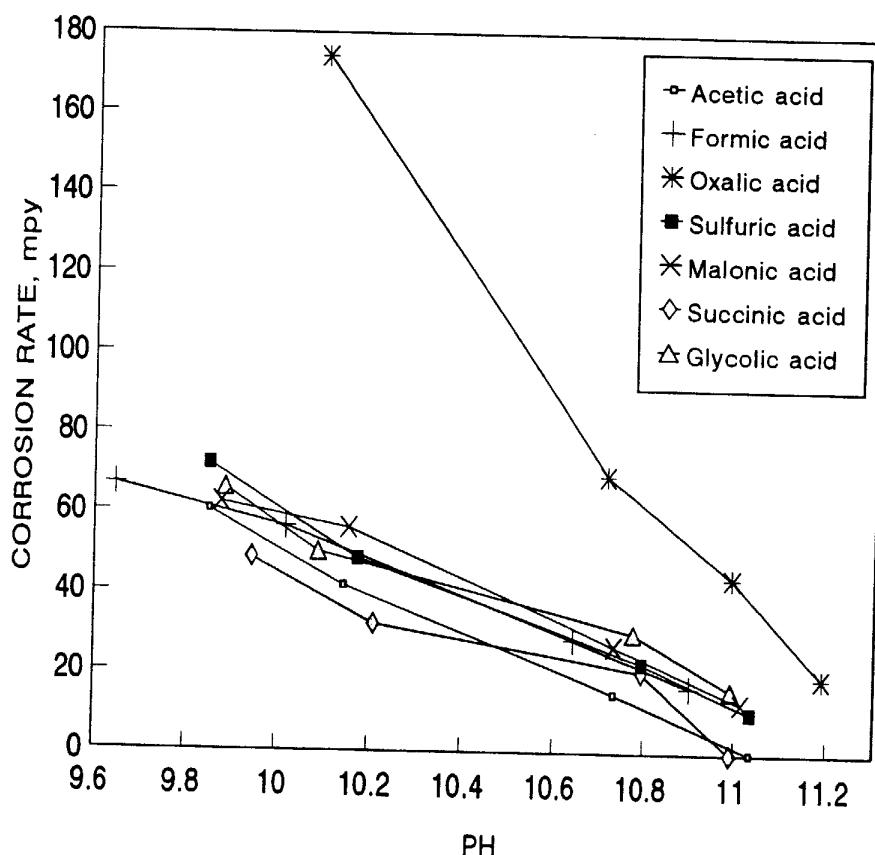
Oxalate	250 ppm
Formate, glycolate, malonate, Sulfite or Sulfate	500 ppm
Acetate or Succinate	1000 ppm
Thiosulfate	10,000 ppm

همانطور که در نمودار (۴-۱۳) مشاهده می‌شود، نمکهای سدیم این اسیدها یک خورنگی بسیار پائینی را سبب می‌شود، بنابراین میتوان با افزودن NaOH به محلول درگردش MDEA و DEA یا در ریکلایمر واحدهای HSAS عمدهMEA موجود در این محلولها را شکسته و آمین آنها را فعال نمود. حضور بیش از اندازه سدیم در محلول موجب افزایش نمکهای غیر محلول و بالارفتن ویسکوزیته محلول می‌شود. این مسئله را با روش‌های همچون، جدا کردن مقداری از محلول آمین و افزودن یک الكل، ترجیحاً ایزوپروپیل الكل و فیلتراسیون و سپس تقطیر الكل، می‌توان رفع کرد.

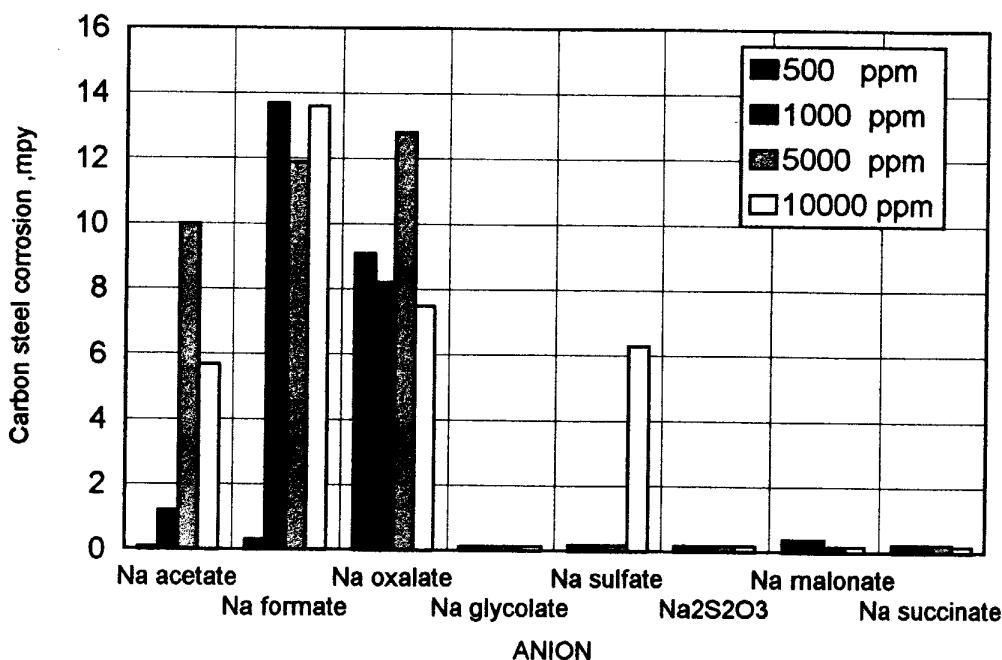
۷-۴) اثر حضور اکسیژن در محلول

حضور اکسیژن در محلول‌های اتانول آمین سبب فساد آمین می‌شود. ممکن است اکسیژن با H_2S واکنش داده و گوگرد تولید نماید که تحت حرارت با آمین واکنش داده و دی‌تیوکارباماتها و تیواوره‌ها

(Dithiocarbamats,thioureas) و محصولات دیگری که با حرارت (در شرایط احیاء در واحدها) قادر به تبدیل آنها به آمین آزاد نخواهیم بود، تولید کند. ممکن است اسید تیوسولفوریک (thiosulfuric) تولید شده که این اسید تولید HSAS می نماید. حضور اکسیژن در محلول می تواند سبب تولید اسید اگسالیک و اگسالات آمین شود. استفاده از سدیم برای آزادسازی آمین از نمک اگسالات آمین، تولید اگسالات سدیم می کند که این نمک حلالت کمی داشته و ته نشین می شود. نمک اگسالات پتابسیم حلالت بهتری دارد. بنابراین ترجیح داده می شود که از هیدروواکسید پتابسیم یا کربنات پتابسیم جهت آزاد سازی آمین استفاده شود. یک تحقیق مشخص کرد که MEA در معرض اکسیژن، تولید اسید فرمیک، آمونیاک، آمیدهای جانشین شده و پلیمرهای با جرم مولکولی زیاد می کند (۳۹). در این تحقیق مشخص شد که MEA بیشتر از اتانول آمینهای دیگر در اثر اکسیژن تنزل می کند. اکسیژن معمولاً از طریق مخازن ذخیره آمین، مخازن تخلیه دستگاهها (Drain sump)، مخازن آنتی فوم تزریقی به محلول آمین و از طریق مکش هوا از قسمتهای آبیندی کننده پمپهای گردش آمین به داخل محلول راه پیدا می کند.



نمودار (۴-۱۲): تأثیر pH بر خوردگی کربن استیل در مجاورت محلول MDEA در ۲۵۰°F.



نمودار (۱۳ - ۴): خوردگی کرین استیل در مجاورت محلول ۵۰ درصد MDEA و نمکهای سدیم

۸ - ۴) اثر هیدروکربنهای مایع

آلوده شدن محلولهای آمین به هیدروکربورهای مایع می‌تواند سبب لجن گذاری در مبدل‌های حرارتی شده زیرا هیدروکربورها موجب چسبیدن جامدات و تجمع در قسمتهایی از مبدل شده و این موجب خشک شدن قسمتی از تیوبها شده و نتیجتاً تولید یک لجن پخته می‌نماید. این شرایط سبب خوردگی سطح تیوبها و کاهش کارائی مبدل‌ها می‌شود. علاوه بر این، هیدروکربورهای مایع می‌توانند کف زائی آمین را تشديد کرده و ظرفیت واحد را کاهش دهند.

بسته کرین فعال می‌تواند بطور مؤثری هیدروکربورهای محلول و هیدروکربورهای مایع را جدا نماید

۹ - ۴) اثر جامدات معلق

وجود ذرات جامد معلق در محلولهای آمین سبب پدیده سایش - خوردگی می‌شود. عمل سایش

توسط جامدات معلق موجب می شود که سطوح لخت فلزات در معرض خوردگی بیشتر قرار بگیرند.

جامداتی که معمولاً در محلولهای آمین پیدا می شوند شامل اکسید آهن، سولفید آهن، رسوبات تکه

شده، شن و غبار همراه گاز و ... بوده که سه مورد اول، محصولات خوردگی دستگاهها می باشند.

این جامدات می توانند در قسمتهایی نشست کرده و پس از تجمع سبب خوردگی از نوع غلظتی و

حفره دار شدن گردند، یا بازدهی دستگاهها را کاهش دهند.

توصیه شده که ۵ تا ۲۰ درصد محلول آمین در گردش بصورت پیوسته از طریق یک جریان جانبی فیلتر

شود. در مواردی که بار فیلتراسیون زیاد است، فیلترهای نوع wire wound core یا lift که از لایه

خاک دیاتومه استفاده می کنند و دارای زمان فیلتراسیون خوبی در میان فیلترهای نوع Precoat

می باشند را می توان با تزریق مداوم filter aid یا precoat بکار برد. در جاییکه بار فیلتراسیون کم

است، فیلترهای نوع کار تریج فلزی یا کتانی رضایت‌بخش می باشند. توصیه شده که فیلتراسیون محلول

برای خارج نمودن ذرات بزرگتر از ۵ میکرون طراحی شود (۳۵). برای آنکه مشکلی ناشی از ذرات جامد

همراه محلول در یک واحد نداشته باشیم، رسیدن به کمتر از ۱٪ Wt٪ برای جامدات توصیه شده.

فیلترهای precoat قادر به جداسازی ذرات جامد تا حد ۱/۶ می باشند، در صورتیکه فیلترهای کتانی و

کار تریج فلزی معمولاً قادر به جداسازی تا حد ۵/۶ هستند.

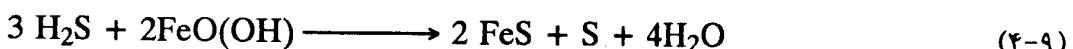
۱۰ - ۴) تأثیر حضور سولفور عنصری

سولفور یک اکسید کتنده قوی برای مواد آلی و غیر آلی است. فلزات، نه تنها در دماهای بالا بلکه

در دماهای پائین و بدون توجه به حضور یا عدم حضور اکسیژن با سولفور واکنش می دهند.

بطور طبیعی سولفور عنصری همراه با H_2S در مخازن گاز و نفت ترش وجود دارد، این عنصر

می‌تواند به واحدهای شیرین سازی راه یافته و در محلولهای مورد استفاده در این واحدها تجمع نماید. گاهی بخاطر جلوگیری از بسته شدن چاه‌ها در اثر نشست سولفور عنصری در مقاطعی از مسیر، از مناویل آمین بعنوان حلال سولفور استفاده می‌شود. اگر چه حضور سولفور عنصری در سیستم‌های حاوی H_2S مرطوب می‌تواند نتیجه واکنشهای اکسید اسیون ذیل نیز باشد.

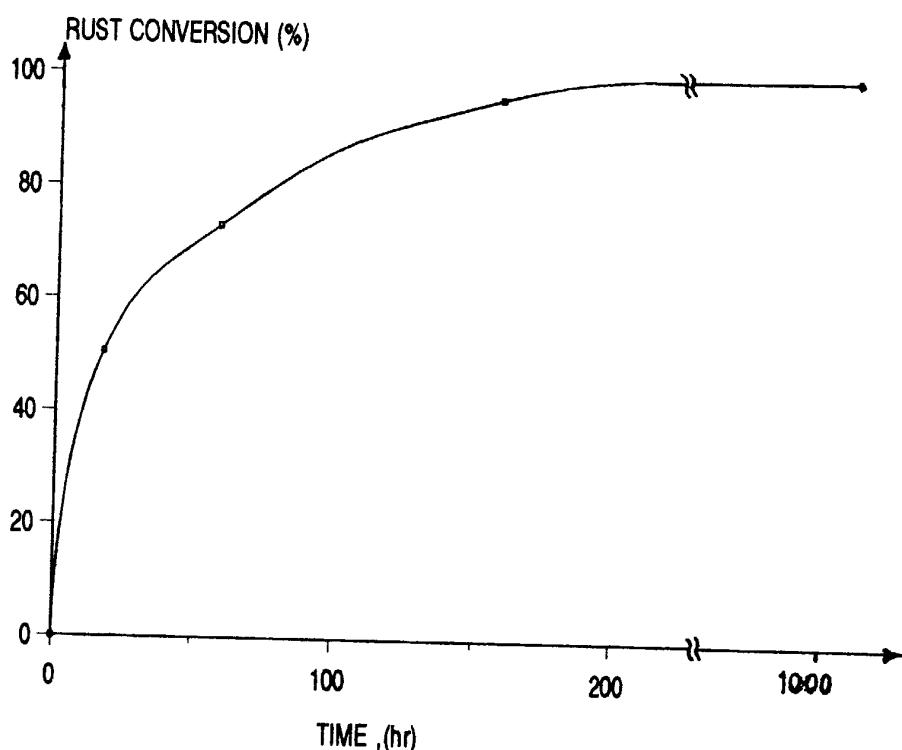


سینتیک تبدیل زنگ آهن (که در هنگام توقف واحد تشکیل شده) بوسیله H_2S در نمودار

(۴-۱۴) نمایش داده شده (۲۰).

اثر دما بر حلایت سولفور در حلایها در نمودار (۴-۱۵) نشان داده شده (۲۰). حلایت سولفور در

نفت خام با محدوده جوش آن تغییر می‌کند. در نفت سنگین $\frac{gr}{100 gr} 52/5$ و $\frac{gr}{100 gr} 6$ سولفور



نمودار (۴-۱۴) - تبدیل زنگ (تشکیل شده در اتمسفر)، تحت H_2S 16 bar

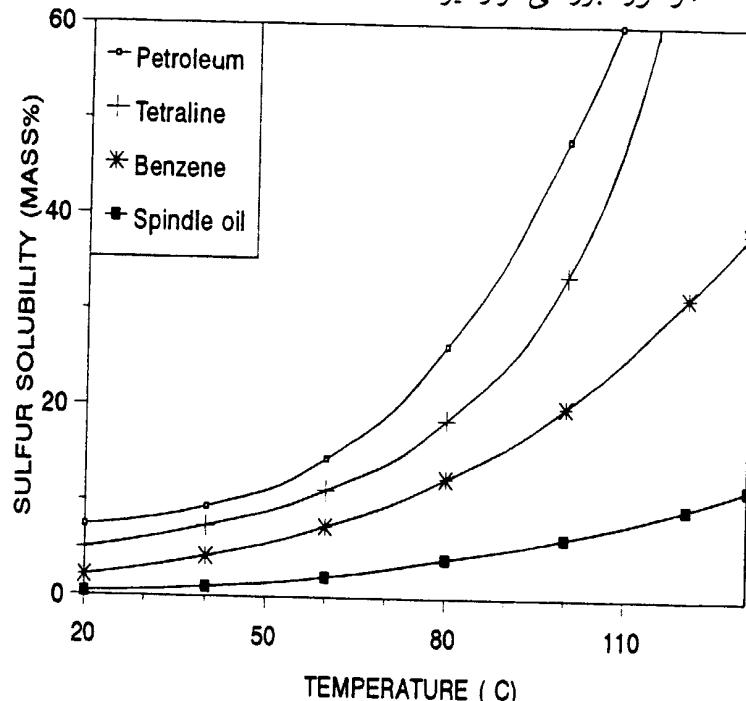
در دماهای ۱۵ درجه سانتیگراد و ۱۰۰ درجه سانتیگراد حل می‌شود. حلایت سولفور در بنزین سبک از $\frac{gr}{100gr} 2/5$ در دما ۱۵ درجه سانتیگراد تا $\frac{gr}{100gr} 23$ در ۱۰۰ درجه سانتیگراد تغییر می‌کند. حلایت سولفور در آب در دماهای مختلف بررسی شده است. در ۲۵ درجه سانتیگراد، مقدار $mole^{-1}$ S_8 در ۱ kg آب حل می‌شود. در گازهای ترش، حلایت سولفور با افزایش فشار و دما افزایش می‌یابد. نمودار (۴-۱۶) نمایشگر حلایت سولفور در یک گاز ترش حاوی $20\% H_2S$ در چند دما مختلف می‌باشد (۲۰). بیشترین اثر بر حلایت سولفور در گازهای ترش را H_2S دارد. هر چند که آلkanهای سنگین تر تأثیر فوق العاده‌ای بر حلایت سولفور در گازهای ترش دارند. در نمودار (۴-۱۷) دیده می‌شود که با ثابت نگهداشتن درصد H_2S و CO_2 و افزایش درصد آلkanهای سنگین تر حلایت سولفور در گاز افزایش می‌یابد (۴۰). البته تأثیر اجزاء و ترکیبات گازهای تحت فشار را بر حلایت جامدات می‌توان با ضریب افزایش (E) توضیح داد.

$$E = \frac{y_2 \cdot P}{P_2^s}$$

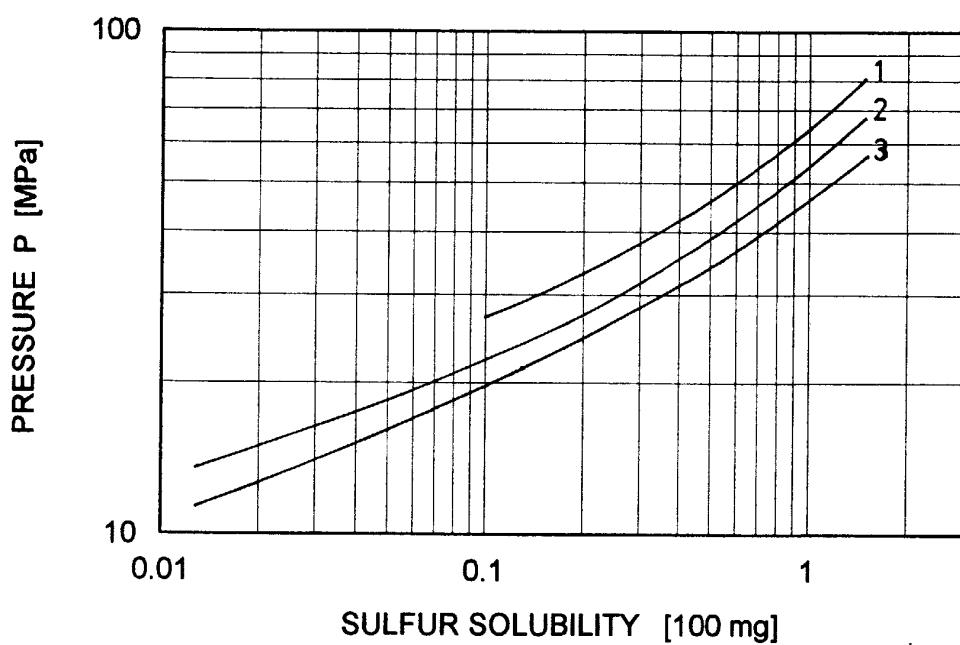
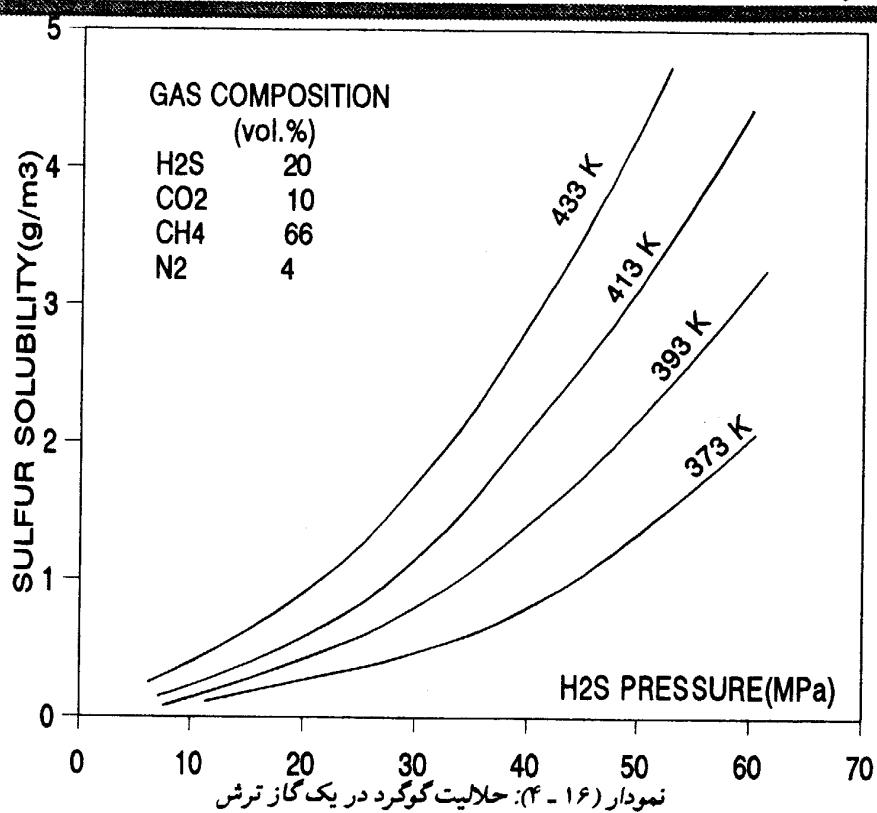
فشار کل = P , جزء مولی در گاز = y_2 , ضریب افزایش = P_2^s

فشار بخار ترکیب خالص = P_2^s

با توجه به مطالب بیان شده فوق، حضور سولفور عنصری در واحدهای شیرین سازی آمین امری بدیهی می‌باشد. (از طریق گاز ترش ورودی به واحدهای تصفیه). بنابراین ضروریست که واکنشها و اثرات خورنده‌گی این عنصر مورد بررسی قرار گیرند.



نمودار (۴-۱۵): تأثیر دما در حلایت سولفور عنصری در چند حل



57%CH₄ + 8%CO₂ + 35%H₂S :1

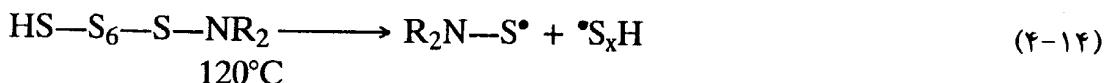
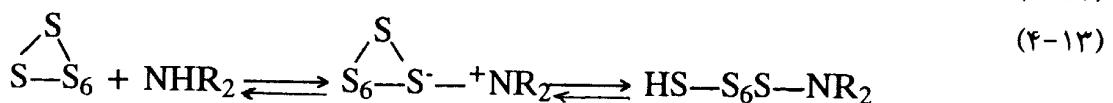
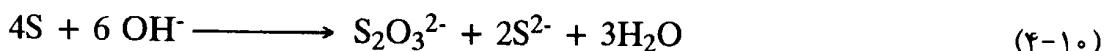
12% C₂H₆ 45%CH₄ + 8%CO₂ + 35% H₂S + :2

12% C₄H₁₀ + 45%CH₄ + 8%CO₂ + 35% H₂S :3

در واکنش سولفور با **nucleophiles**, موادی همچون H_2S , روی, مس, پلاتینیوم و کربن فعال

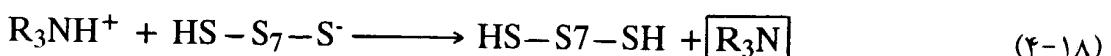
بعنوان کاتالیزور عمل می‌کنند و در شکستن مولکولهای S_8 کمک می‌نمایند. واکنشهای ذیل بیانگر چند

نمونه از واکنشهای سولفور با موادی دیگر می‌باشند.

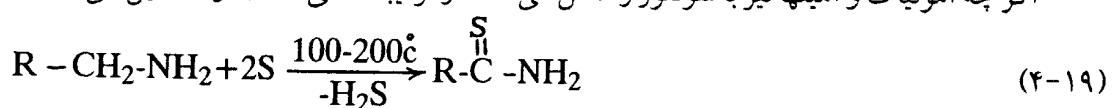


آمینها در واکنش سولفور با سولفید هیدروژن نقش کاتالیست را بازی می‌کنند. بدین گونه که

موجب شکستن حلقة S_8 در دمای محیط می‌شوند.

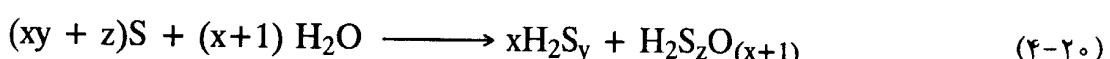


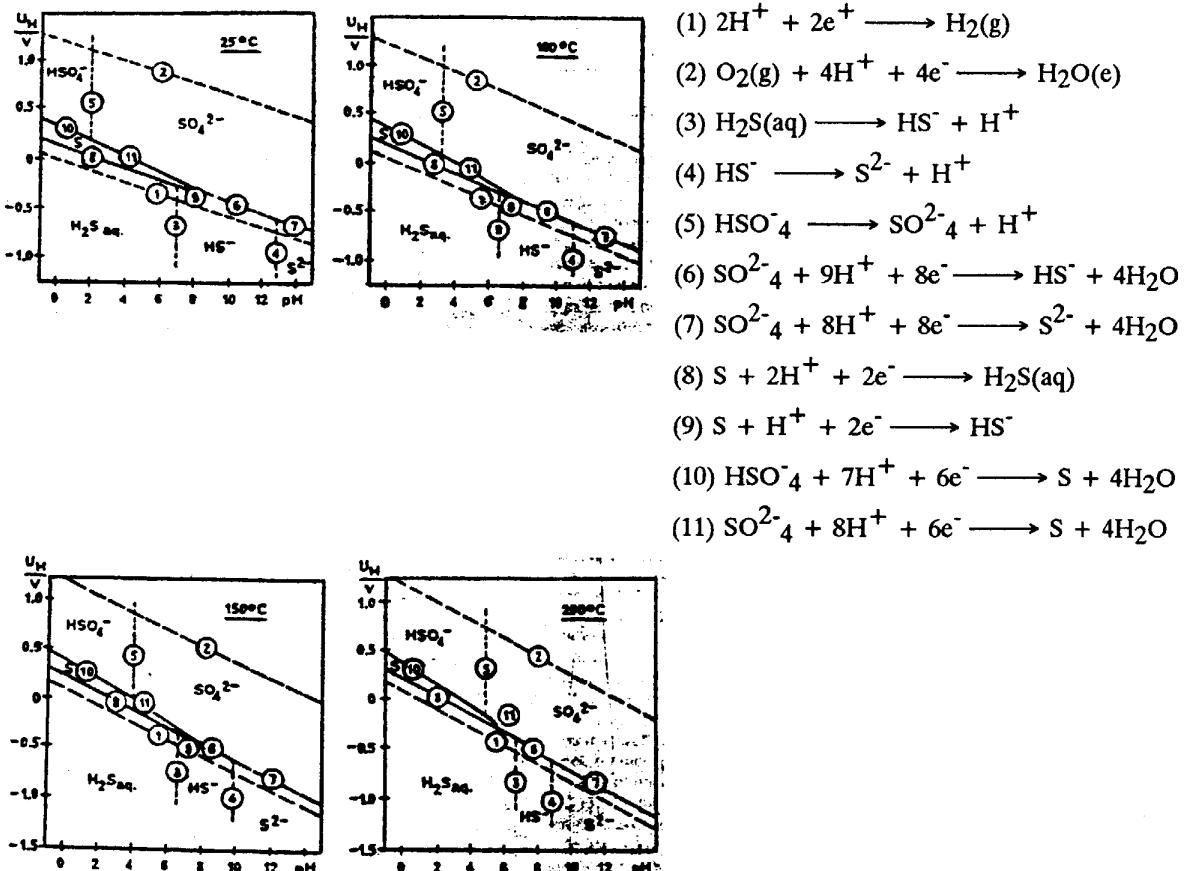
اگر چه آمونیاک و آمینها نیز با سولفور واکنش می‌دهند و ترکیبات آلی- S,N^- را تشکیل می‌دهند.



در غیاب کاتالیستها، سولفور با آب در سرعتهای واکنش قابل ملاحظه‌ای و فقط در دماهای بالا

واکنش می‌دهد.





نمودار (۱۸-۴): نمودار PH-Ptansil سیستم S/H_2O در دماهای مختلف و

نشان دهنده فعالیت سولفورهای حل شده می باشد.

تعداد بی شماری از واکنشهای سولفور با ترکیبات آلی وجود دارند که محصولات متفاوتی را تولید می کنند. بنابراین هرگاه سولفور عنصری در یک سیستم حاوی ترکیبات آلی حضور داشته باشد واکنشهای می توانند انجام شوند و ترکیبات سیستم را عوض کنند.

در آزمایشگاه J.B.Hyne، رفتار خورنگی کربن استیل در کنار سولفور عنصری مرطوب در محلول با فری تحت شرایط هوایی و همچنین بی هوایی، از نقطه نظر PH اولیه و اندازه ذرات یا دانه های گوگرد مورد مطالعه قرار گرفت (۴۱). مهمترین نتایج این تحقیق عبارتند از:

(۱) وجود یک زمان مقدماتی (زمان کمون) از چند ساعت تا چند روز، با توجه به PH (در زمان

مقدماتی هیچ اثری از خوردگی قابل مشاهده یا قابل اندازه گیری وجود ندارد)

(۲) کاهش زمان مقدماتی با کاهش اندازه ذرات و دانه های گوگرد

(۳) کمتر بودن زمان مقدماتی برای سیستم هوایی نسبت به سیستم بی هوایی

(۴) انتقال پتانسیل خوردگی به مقادیر مثبت تر در پایان زمان مقدماتی

(۵) ماکریسم میزان خوردگی در $\text{PH} = 5-6$

(۶) نمایان شدن یک واکنش اتوکاتالیزوری با حضور سولفیدهای آهن

(۷) ایجاد SCC هیدروژنی در نمونه های مفتولی فلز

(۸) تشکیل سولفید هیدروژن (H_2S) از آب و سولفور

(۹) تماس مستقیم سولفور عنصری با فلز بعنوان یک پیش نیاز اساسی برای خوردگی شدید.

(۱۰) PH بعنوان مسئول شروع خوردگی سریع، در عوض یونهای پلی سولفید، می باشد.

با توجه به نتایج فوق، محققین دیگر مکانیزم ذیل را عنوان نمودند.

الف) تلاشی گوگرد در آب



این واکنش بسیار آرام است (در دمای محیط)، اما بقدر کافی H_2S بر روی FeS_x بر روی

سطح استیل تولید می کند.

ب) تشکیل فیلم سولفید آهن روی سطح استیل

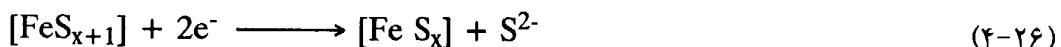


بدلیل حالت ساختمنی سولفید آهن، این ماده بشدت رسانای الکترون بوده و بعنوان یک انتقال

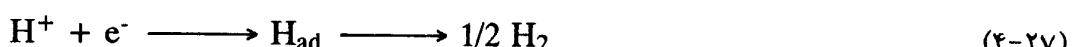
دهنده الکترون واسطه از فلز به سولفور عنصری در تماس با سطح فلز عمل می کند.

ج) احیاء کاتدیک سولفور کاتالیز شده با سولفید

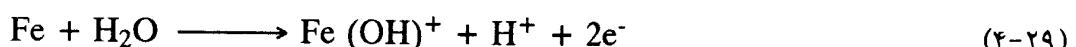




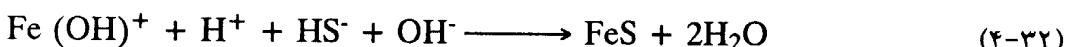
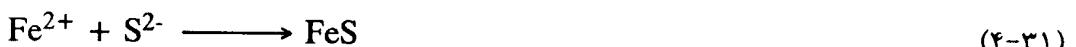
اجزاء داخل کروشه همان قطعاتی هستند که یا روی سطح جذب شده‌اند و یا قسمتی از فیلم سولفید را تشکیل می‌دهند. علاوه بر واکنشهای فوق، در این قسمت واکنشی بدین ترتیب نیز رخ می‌دهد:



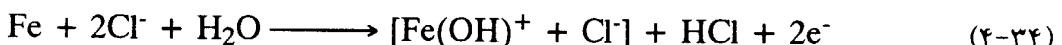
د) تحلیل آندی فلز



ح) تشکیل شبیهای سولفید آهن

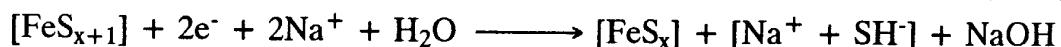


در حضور نمکهای کلراید و سولفات، هم از زمان نهفتگی (زمان مقدماتی) کاسته می‌شود و هم شدت واکنشها افزایش می‌یابد. واکنش آندی تحلیل فلز در حضور این نمکها بدین گونه خواهد بود:



واکنش کاتدی احیاء سولفور در حضور نمکهای کلراید بدین صورت است:

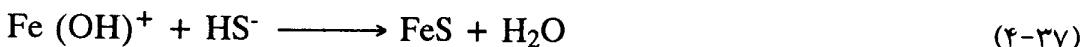
(4-35)



با هیدرولیز یونهای آهن در منطقه آندی، یونهای هیدرونیم تشکیل شده و سبب کاهش

می‌گردد و متعاقباً میزان خوردگی در منطقه آندی افزایش می‌یابد. در نشیمنگاههای کاتدی، یونهای

هیدروکسید تشکیل می‌شوند که سبب افزایش PH می‌گردد. بنابراین، مشابه سلولهای تنفسی دیفرانسیلی، تفاوت‌های محلی PH سبب خوردگی سولفوری استیل می‌شود. این مکانیزم همچنین خوردگی شیاری را که اغلب در خوردگی سولفوری استیل با آن مواجه می‌شویم، توضیح می‌دهد. واکنشهای اخیر توسط واکنشهای ذیل تکمیل می‌شوند (۴۲ و ۴۳).



در حضور H_2S ، پلی سولفیدهای هیدروژن (سولفانها) در بخش کاتدی واکنش خوردگی که نقش اکسید کننده را بازی می‌کنند در دماهای بالاتر از 120°C تشکیل می‌شوند. تشکیل پلی سولفید در دماهای پائین فقط در حضور کاتالیزورهایی همچون آمینها که موجب شکستن حلقة S_8 در دمای محیط می‌شوند، امکانپذیر است. اما حتی اگر پلی سولفیدها تشکیل شوند، احیاء پلی سولفید هیدروژن نمی‌تواند کنترل کننده واکنش کاتدی باشد و ضرورت تماس مستقیم بین سولفور و سطح فلز را داشته باشد (۲۰).

آزمایشات نشان داده‌اند که وقتی بین سطح فلز و سولفید و سولفور عنصری تماسی نزدیک و خوب وجود داشته باشد، جامد یا مایع بودن سولفور و حضور یا عدم حضور H_2S فرق چندانی در روند خوردگی نخواهد داشت. هرچند با توجه به اندازه گیریهایی که از طریق پلاریزاسیون الکتروشیمیائی صورت گرفته، مشخص شده که در مواردی که سولفور بصورت فیزیکی حل شده، واکنش کاتدی بر اساس نفوذ کنترل می‌شود که موازی با مکانیزم خوردگی اکسیژن است. تحت این شرایط تنها سرعهای خوردگی در حد متوسط مشاهده می‌شود.

با توجه به تجربیات بدست آمده می‌توان گفت در واحدهای آمین، احتمال بروز خوردگی سولفوری بیشتر در محلهای بی حرکت و یا در زیر رسوبات و لجنها حاوی سولفور عنصری وجود دارد. چراکه فقط در این محیطها است که علاوه بر تماس خوب سولفور با محصولات خوردگی (FeS) و سطح فلز، اثر افزایش PH توسط توده محلول آمین نیز منتفی می‌شود.

فصل پنجم

«نحوه بررسی خودگی در سیستم آهین
واحدهای شیرین سازی گاز»
«پالاپیشگاه شهید هاشمی نژاد»

۱ - ۵) سوابق خوردگی در سیستم

مطالبی که تا این فصل ارائه گردیدند، قابلیت تجزیه و تحلیل پدیده‌های خوردگی سیستمهای آمین را برای خواننده ایجاد می‌نماید. اما همانگونه که در فصول پیش ذکر شد، شناخت مکانیزم خوردگی و ارائه و روش‌های کنترل آن در یک واحد مستلزم آگاهی کامل از پارامترهای عملیاتی اعمال شده، نوع و میزان ناخالصی‌های موجود در محلول آمین، پارامترهای طراحی، میزان خوردگی و شرایط و شکل ظاهری محل خورده شده می‌باشد.

در حقیقت، بدون علم به این موارد، مطالب فصول گذشته هیچ کمک مؤثری در حل مسائل خوردگی نخواهد کرد. لذا، بمنظور شناسائی و تعیین عوامل خوردگی در مسیر محلول آمین واحدهای تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد، بگونه‌ای عمل شد تا آگاهی لازم از شرایط و پارامترهای فوق الذکر کسب گردد.

به منظور کسب اطلاع از سوابق خوردگی سیستم آمین، تعدادی از گزارشات موجود در مورد خوردگی‌های دیده شده در دستگاههای مختلف مورد مطالعه قرار گرفتند.

۱ - ۱ - ۵) پدیده ترک در آستری داخلی قسمت بالای برجهای احیاء واحدها:

این پدیده از مواردی است که مکاتبات بسیاری را به خود اختصاص داده است. در اولین بازرگانی از واحد ۳ پالایشگاه در مورخه ۱۳۶۲/۱۱، ترکهایی بر روی آستری برجهای احیاء آمین (جنس ۳۰۴) دیده شد. در رابطه با محل ترکها قید شده که عموماً در نواحی اطراف خطوط جوش و در اطراف سینی چهارم و فصل مشترک آستری و بدنه اصلی برج (سینی ششم) بیشترین تراکم ترک وجود دارد:

علاوه بر این، شکل ترکها از نوع مرز دانه‌ای تشخیص داده شده‌اند. در گزارشی از بررسی‌های انجام شده توسط مرکز پژوهش نفت، دو مورد حساسیت آستری و تشکیل اسیدهای پلی‌تیونیک بر روی سطح آستری برجها در زمان عملیات بعنوان عوامل ایجاد ترک در این نواحی ذکر شده است.

۱ - ۵) خوردگی سمهای زیرزمینی آمین:

خوردگی سطح داخلی سمهای زیرزمینی تخلیه آمین واحدها از دیگر مواردی است که در گزارشات به آن اشاره شده اما هیچ مکانیزم خاصی برای این خوردگی ارائه نشده است. بمنظور بازرسی بهتر، اطراف این مخازن تحت عملیات خاکبرداری قرار گرفت و هم اکنون مدفون در خاک نمی‌باشند.

۲ - ۵) خوردگی سینی دودکشی:

گزارشاتی در مورد خوردگی سطوح سینی دودکشی برجهای احیاء بشکل حفره‌ای و بهم ریختگی سینی‌های قسمت پائین این برجها وجود دارد. گزارشی از یک بررسی اولیه در این رابطه توسط مرکز پژوهش نفت وجود دارده در آن، سولفور عنصری بعنوان عامل این خوردگی شناخته شده است. در این گزارش، مکانیزم دقیقی از چگونگی اثر سولفور ذکر نشده است.

۳ - ۵) خوردگی در پمپهای گردش آمین:

خوردگی رینگهای سایشی (Wear Ring) و بدنه پمپهای گردش آمین واحدها از مواردی است که مشکلات بسیاری را در عملیات پالایشگاه بوجود آورده است. ظاهر این خوردگی بصورت حفره‌ای گزارش شده است. تلاشهای بسیاری در جهت تعمیر و ترمیم این پمپها در کارگاه مرکزی پالایشگاه صورت گرفته که البته تاکنون نتیجه مطلوبی کسب نگردیده است.

۲ - ۵) بازرسی مواضع خورده شده

در پالایشگاه شهید هاشمی نژاد تقریباً هر سه سال یکبار تعمیرات اساسی و هر یکسال و نیم، یکبار تعمیرات نیمه اساسی (بر روی تعدادی از دستگاهها) انجام می‌شود. بمنظور بررسی مشاهده‌ای نقاط آسیب دیده، کلیه مبدلها، برجها و مخازن و دستگاهها در فرصتهای فوق الذکر تحت بازرسی و بازدید قرار گرفتند. خوردگی در آستری بالای برجهای احیاء، سطوح بالائی و تحتانی سینی‌های دودکشی، سینی ۲۴ برجهای احیاء، سطح داخلی سمپهای تخلیه آمین، لبه تیوبهای مبدل‌های آمین تمیز - کثیف و حلقه‌های سایشی و بدنه پمپهای گردش آمین از مواردی هستند که در این بازرسی‌ها تشخیص داده شده‌اند. در فصل بعدی شرح دقیقتراز این موارد ذکر شده است.

۳ - ۵) نمونه‌گیری

رسوبات و مواد (جامد یا خمیری) تجمع یافته در اطراف محلهای خورده شده دارای رابطه‌ای با نوع خوردگی ایجاد شده می‌باشند. آنالیز این رسوبات به دو صورت می‌تواند ما را راهنمایی کند. مورد اول، حضور (یا عدم حضور) بعضی از مواد همچون گوگرد عنصری، کلراید، سیلیس، آهن و مواد هیدروکربوری است که با توجه به نوع خوردگی مشاهده شده در دستگاه مورد نظر می‌تواند عامل و مکانیزم خوردگی را به ما بشناساند. مورد دیگر، مقدار یا درصد هر کدام از ترکیبات موجود در نمونه است که می‌تواند نمایشگر شدت خوردگی و وسعت نفوذ یا تشکیل عوامل خوردگی باشد. در این تحقیق، بمنظور دستیابی به روابط فوق الذکر (روابط بین رسوبات و خوردگی)، از رسوبات و لجن تجمع کرده در نقاط مختلف نمونه‌گیری شد و تحت آنالیز قرار گرفتند. نمونه‌گیرهایی از آمین واحدها و بخار خروجی از ریبویلر صورت گرفتند که نتایج آنها در فصل بعد ارزیابی شده است.

۴-۵) اندازه‌گیری خوردگی

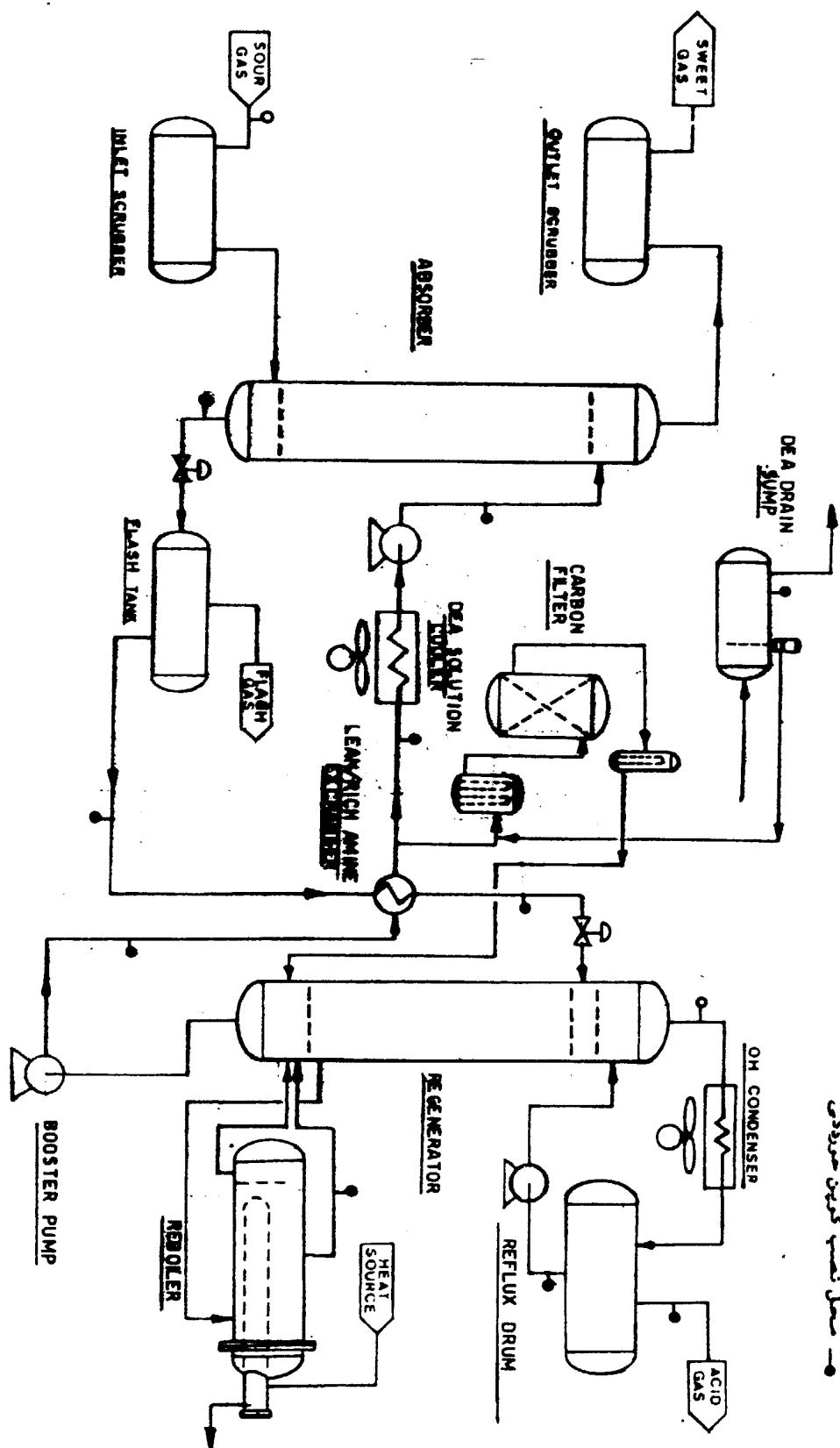
بمنظور درک میزان خوردگی، چگونگی تأثیر پارامترهای عملیاتی برخوردگی و میزان خوردگی محلول آمین در نقاط مختلف سیستم، محلهای جهت نصب کوپن خوردگی تعییه شده‌اند که در شکل (۱-۵) باعلامی مشخص گردیده‌اند. جهت رسیدن به اهداف فوق الذکر، کوپنهای از جنس دستگاه مربوطه تهیه و در محلهای مشخص شده در شکل (۱-۵) نصب شدند. بعلت محدودیتهای موجود در پالایشگاهها، لازم بود تا این کوپنهای در فاصله زمانی دو تعمیرات اساسی و نیمه‌اساسی در معرض محیط مورد نظر قرار داشته باشند. پس از خارج نمودن کوپنهای، اعمال آماده‌سازی جهت تعیین میزان خوردگی هر یک صورت پذیرفت که نتایج آن در فصل ۶ بیان شده است. شرح ملاحظات لازمه در نصب کوپن، آماده‌سازی کوپن قبل و پس از نصب و اندازه‌گیری و بیان خوردگی بر اساس کاهش وزن کوپنهای در ضمیمه (۱) بیان شده است.

۵-۵) شبیه‌سازی کامپیوتری

آگاهی از میزان S_2 و CO_2 آزاد یا حل شده در محلول آمین تحت شرایط عملیاتی هر نقطه از سیستم و سرعت جریان آمین در لوله‌ها و تیوبها از نکات قابل توجه در بررسی‌های خوردگی می‌باشد. بنابراین، با استفاده از برنامه PRO-II، کلیه دستگاههای اصلی یک واحد تصفیه گاز تحت شرایط عملیاتی شبیه‌سازی شدند. با کمک اطلاعات بدست آمده از این شبیه‌سازی، پاره‌ای از محدودیتهای عملیاتی و طراحی مشخص گردیدند که در فصل (۶) درباره آنها بحث شده است.

شرح کوتاهی از مدل شبیه‌ساز، دیاگرام جریانها و Input و Output مدل شبیه‌ساز در ضمیمه (۴) ارائه شده است.

شکل (۱-۵) شماتیک جریانها و مراحلی که در این تصفیه گاز شهید هاشمی نژاد



فصل ششم

ارائه، بحث و تفسیر نتایج

۱ - ۶) نتایج آزمایشات

۱ - ۱ - ۶) آنالیز رسوبات:

نتایج آنالیز رسوبات جمع‌آوری شده از نقاط مختلف واحدهای تصفیه گاز در جدول (۱ - ۶) ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، مبنای نمونه‌گیری این بوده که از کلیه نقاط مهم (از نظر خوردگی) سه واحد تصفیه گاز نمونه‌های تهیه شود تا علاوه بر کسب اطلاع از ترکیبات رسوبات هر محل بتوان مقایسه‌ای را نیز بین ارقام بدست آمده از واحدهای مختلف داشت. لازم به ذکر است که مقدار کلراید موجود در تمامی این رسوبات در حد کمتر از 2 ppm بوده است که به علت اندک بودن مقادیر، از ذکر آنها در جدول (۱ - ۶) خودداری شده است. البته، محلول آمن واحدها دارای کلراید بیش از 20 ppm بوده‌اند، اما با در نظر گرفتن عملیات شستشوی قلیائی و بخار رانی قبل از تعمیرات دستگاهها، کم بودن مقادیر کلراید امری غیر عادی محسوب نمی‌شود.

۲ - ۱ - ۶) کوبینگذاری:

مطابق آنچه در بخش (۴ - ۵) گفته شد، کوبنهایی از جنس کربن استیل در نقاطی از سیستم آمن واحدها که در شکل (۱ - ۵) نیز مشخص شده، نصب گردیدند. پس از طی مراحل آماده سازی، توزین و محاسبه، مقادیری بر حسب mpy (هزارم اینچ نفوذ در سال) بدست آمدند که در جدول (۲ - ۶) قابل رویت می‌باشند. یک مورد از کوبنهای نصب شده در خط بخار خروجی از ریبویلرها از جنس استنلس استیل 304 انتخاب شد که خوردگی آن در حد 800 mpy / 0% اندازه گیری شد.

جدول (۱ - ۶): نتایج آنالیز رسویات جمع‌آوری شده از

نقاط مختلف واحدهای تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد

S _α (%)	Si Insouluble (%)	Water + Oraganic (%)	S ²⁻ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	محل نمونه‌گیری
۲/۱۹	۴/۱۱	۳۳/۷۵	۴/۳۸	۵۴/۸۸	جدا کننده گاز ترش و روودی (U ≠ 1)
۱۴/۰۹	۲/۲۲	۲۵/۸۱	۰/۶۸	۵۶/۰۱	سینی ۲۰ برج تماس B (U ≠ 1)
۱۰/۲	۱۲/۲۲	۴۳/۲۱	۰/۹۹	۴۳/۰۰	محل ریزش مایع در سینی ۲۰ برج تماس B (U ≠ 1)
۱۴/۷۵	۵/۰۱	۲۸/۲۹	۰/۰۲	۵۰/۵۴	فلش درام (قسمت کف مخزن) (U ≠ 1)
۹/۴۸	۰/۴۱	۳۰/۵۸	۰/۸۱	۵۸/۱۷	محل ریزش مایع به سینی دودکش برج احیاء B (U ≠ 1)
۹/۸۱	۰/۰۲	۲۰/۹۶	۰/۱۳	۶۷/۸۵	سینی دودکش برج احیاء B (U ≠ 1)
۱۱/۹۷	۲/۴۱	۲۶/۱۷	۰/۱۳	۵۸/۷۰	سینی دودکش برج احیاء A (U ≠ 1)
TRACE	۲/۰۸	۳۶/۷۹	۰/۱۲	۵۹/۶۶	قسمت آمین تمیز مبدل R/L (U ≠ 1)
۴/۷۹	۹/۳۶	۳۲/۵۶	۴/۳۱	۴۸/۳۷	قسمت آمین تمیز مبدل A,L/R (U ≠ 1)
۱/۶۸	۲۶/۰۵	۲۸/۴۱	۲/۴۹	۳۹/۱۲	جدا کننده گاز ترش و روودی (U ≠ 2)
۱۰/۸۲	۵/۶۰	۲۰/۶۲	۰/۱۹	۶۱/۵۱	سینی ۱۹ برج تماس B (U ≠ 2)
۸/۶۸	۴/۰۱	۳۰/۳۴	۰/۲۲	۵۵/۶۱	دیواره برج تماس B (قسمت سینی ۱۹) (U ≠ 2)
۱۰/۷۸	۵/۱۴	۲۳/۸۴	۰/۲۵	۵۸/۷۵	فلاش درام (قسمت کف مخزن) (U ≠ 2)
TRACE	۲/۰۲	۶۸/۳۸	۱/۰۳	۲۶/۹۰	مبدل R/L (قسمت آمین کتف دیواره تیوب شیت) (U ≠ 2)
۹/۰۲	۶/۲۹	۳۲/۲۳	۰/۱۱	۵۰/۲۵	مبدل R/L (قسمت آمین کثیف) (U ≠ 2)
۶/۲۲	۱/۳۸	۲۷/۰۴	۱/۱۵	۶۲/۸۳	سینی دودکش برج احیاء A (U ≠ 2)
۰/۹۰	۴/۴۴	۳۶/۷۶	۰/۲۳	۵۵/۹۰	ریبویلر A ₂ (قسمت کف آن) (U ≠ 2)
۳/۷۵	۲۱/۰۱	۲۱/۸۲	۸/۳۲	۴۷/۷۲	ریفلاکس درام (U ≠ 2)
۲/۴۶	۲/۰۰	۱۲/۰۲	۰/۲۳	۸۰/۸۱	کولر گاز تصفیه شده، قسمت عبور گاز (U ≠ 2)
TRACE	۲۱/۰۰	۱۹/۲۱	۸/۰۶	۵۱/۰۲	جدا کننده گاز ترش و روودی (U ≠ 3)
۳/۲۲	۷/۰۶	۲۳/۷۹	۰/۴۱	۶۵/۱۸	سینی ۱۸ برج تماس B (U ≠ 3)
۰/۰۹	۱۱/۶۷	۱۷/۶۲	۰/۹۶	۶۸/۴۹	مبدل R/L دیواره تیوب شیت (U ≠ 3)
۰/۶۷	۱۱/۸۵	۱۶/۹۷	NIL	۷۰/۱۲	مبدل A L/R بین تیوها - قسمت آمین تمیز (U ≠ 3)
۱/۷۳	۷/۰۹	۳۰/۰۸	۰/۱۹	۶۰/۵۹	مبدل B L/R، قسمت آمین کثیف (U ≠ 3)
۰/۶۸	۲۰/۷۵	۲۱/۰۸	۰/۱۷	۵۷/۰۷	محل ریزش مایع به سینی دودکش برج احیاء B (U ≠ 2)
۰/۹۴	۱۶/۹۲	۱۳/۲۷	۰/۷۴	۶۷/۶۱	سینی دودکش برج احیاء A (U ≠ 3)
۱/۸۴	۲/۲۸	۲۴/۱۷	۰/۲۱	۷۰/۸۱	سینی دودکش برج احیاء B (U ≠ 3)
NIL	۴/۷۵	۳۴/۶۵	۰/۰۳	۶۰/۲۸	ریبویلر A ₂ (قسمت کف مبدل) (U ≠ 3)
۰/۶۶	۱/۳۲	۱۷/۶۸	۰/۱۵	۷۹/۷۵	کولر هوانی آمین تمیز، باکس باندل شماره ۴ (U ≠ 3)

نمونه‌های واحد شماره (۱) در تاریخ ۷۶/۲/۵ تهیه شده‌اند.

نمونه‌های واحد شماره (۲) در تاریخ ۷۵/۲/۲۵ تهیه شده‌اند.

نمونه‌های واحد شماره (۳) در تاریخ ۷۶/۲/۲۸ تهیه شده‌اند.

جدول (۲ - ۶): نتایج کوین گذاری در نقاط مختلف واحدهای تصفیه گاز پالاپسگاه شهید هاشمی نژاد

محل کوین گذاری	سمعپ آمین	ریفلکس درام	پائین برج جنوب	مبدل L/R	فلکس درام
زمان تاسیس با محیط (Hr)	(فاز بخار)	(خط مایع خروجی)	(خط آمین کثیف خروجی)	پائین برج جنوب	(خط آمین کثیف خروجی) (خط آمین کثیف خروجی)
میزان خودگی عمومی (MPY)	۱۶/۹۲	۸/۶۳	۱/۸	۴/۵۴*	۳/۴۷
جنس کوین	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.

محل کوین گذاری (آمین تمیز)	خط ورودی آمین تمیز	خط درودی آمین تمیز	خط بخار خروجی از ریبویلرهای مخلوط	خط مکش پسرسترن پسما
زمان تاسیس با محیط (Hr)	۰/۵۴	۰/۴۰	۰/۴۰	۰/۴۰
میزان خودگی عمومی (MPY)	۰/۳۵	۰/۳۰	۰/۳۰	۰/۳۰
جنس کوین	C.S.	C.S.	C.S.	C.S.

* اطراط کوین را لجن پر کرده بود و حفظ ملائی بر روی کوین دیده شد.

۱ - ۳) آنالیز بخار ریبویلر:

به منظور کسب اطلاع از میزان گازهای اسیدی بخار خروجی از ریبویلر برج B واحد ۳، نمونه‌ای در یک بمب جمع‌آوری و در هنگام تزریق نمونه به دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) دمای بمب تا حد 130°C رسانده شد. با این روش نتیجه مناسبی بدست نیامد که دلیل آن حضور مقدار زیاد آب بود. در ادامه با کمک روش‌های رسوب‌گذاری در شبیمی تجزیه، میزان CO_2 , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ و SO_4^{2-} در مایع حاصل از تقطیر این بخار (تا دمای 26°C) اندازه گیری شد. نتایج کسب شده از این آزمایش در جدول (۳ - ۶) درج شده است.

جدول (۳ - ۶): نتایج آزمایشات بر روی آب حاصل از کندانس بخار ریبویلر B1 واحد ۳

ppm CO_2 محلول، غلظت	ppm $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ غلظت	ppm SO_4^{2-} غلظت
۴۲۴۷	۳۱/۲	۳۴۷

۱ - ۴) آنالیز آمین:

نتیجه آنالیز نمونه‌هایی از محلول آمین سه واحد تصفیه گاز در جدول (۴ - ۶) ارائه شده است.

جهت تعیین مقدار نمکهای مقاوم آمین از روش کجلدال استفاده شد. مقدار پلیمرهای قلیائی آمین با استفاده از ستون تنакс (Tenax) و دستگاه کروماتوگراف گازی (GC) تعیین شده است. مقدار سیلیس (Atomic Absorption) قابل حل در محلول آمین (ترکیبات با پایه سیلیکون) با روش جذب اتمی (Atomic Absorption) تعیین گردیده.

جدول (۴ - ۶): میزان نمکهای مقاوم و پلیمرهای قلیائی آمین در محلول واحدهای مختلف

Cl ⁻ ppm	نمکهای مقاوم آمین %	پلیمرهای قلیائی آمین %	DEA% با استفاده از GC	غلظت آمین % با تیتراسیون	نمونه
۴۰	۰/۳۵	۵/۸۳	۲۵/۳۷	۳۱/۲	قبل از فیلترکرین واحد ۱
۴۰	۰/۳۱	۵/۴۵	۲۵/۷۵	۳۱/۲	بعد از فیلترکرین واحد ۱
۳	-	۰/۴۵	۲۴/۸۵	۲۵/۳	قبل از فیلترکرین واحد ۲
۳	-	۰/۳۱	۲۴/۸۹	۲۵/۲	بعد از فیلترکرین واحد ۲
۴۰	۰/۸	۸/۸۳	۲۲/۰۷	۳۰/۹	قبل از فیلترکرین واحد ۳
۴۰	۰/۶۵	۸/۶۹	۲۲/۲۱	۳۰/۹	بعد از فیلترکرین واحد ۳

۲ - ۶) بررسی SCC در آستری قسمت بالائی برجهای احیاء

دیواره برجهای احیاء از جنس کربن استیل (ASME SA - 516 Grade 70) و به ضخامت

$\frac{13}{16}$ " می باشد. قسمت بالای این برجها که در محدوده سقف برج تا سینی ششم قرار گرفته، با آستری به ضخامت $\frac{1}{8}$ " از جنس استنلس استیل ۳۰۴ (ASME SA-264) پوشش داده شده. بمنظور تعیین

علت ترکهای ایجاد شده در آستری فوق الذکر، مواردی تحت بررسی قرار گرفتند که به ترتیب ذیل ارائه می شوند.

۱ - ۲ - ۶) تنش باقیمانده در آستری

در هنگام ساخت، بمنظور تنش زدائی از جوشهای فلز بدنه، این برجها تحت عملیات حرارتی تا

دماه 593°C (1100°F) و بمدت ۴۸ دقیقه (1Hr/in thickness) قرار گرفته اند. نمودار عملیات

حرارتی مذکور در برجهای احياء واحد ۳ در شکل‌های (۱ - ۶) و (۲ - ۶) نشان می‌دهند که این برجها در مدتی بالغ بر ۷ ساعت در محدوده دمایی 400°C - 800°C (محدوده حساس شدن فولادهای زنگ نزن) قرار داشته‌اند که این مدت جهت ایجاد حساسیت در فولاد زنگ نزن آستری بسیار مؤثر بوده است.

علاوه بر این، با مراجعه به نموداری که براساس استاندارد ASTM A 262-70 PRACTICE C

معروف به تست هیوئی (Huey Test) توسط مرکز پژوهش و خدمات علمی وزارت نفت تهیه شده، نمودار (۳ - ۶)، و با نظر به اینکه برجهای مورد بحث در عملیات تنش زدائی برای مدت ۴۸ دقیقه در دمای 593°C قرار داشته‌اند، می‌توان گفت که آستری کلگی این برجها به میزان بالائی حساس شده‌اند. انجام متالوگرافی غیر مخرب بر روی سطح فولاد آستری در واحد شماره ۳ در آن زمان نشان داده که کاربید کرم ایجاد شده، تقریباً در تمام سطح وجود داشته و تنها منحصر به مناطق جوشکاری نبوده؛ و دیگر اینکه ترکها از نوع مرز دانه‌ای بوده‌اند.

بنابراین، شکی نیست که حساسیت ایجاد شده در آستری برج احياء واحدهای تصفیه‌گاز بخارتر عملیات حرارتی انجام شده بر روی برج در زمان ساخت آن می‌باشد.

۲ - ۶) یون کلراید:

گزارشات نشان می‌دهند که میزان یون کلراید در محلول آمن واحد ۳ بدلایلی در آن زمان تا $470 \text{ ppm as CaCO}_3$ افزایش یافته است. بدین سبب، یون کلراید بعنوان یکی از عوامل ایجاد ترک (البته همراه با تنش باقیمانده) در آستری مدنظر قرار گرفت.

هنگامی که در اردیبهشت ۱۳۶۶ برجهای احياء واحد ۱ مورد بازررسی قرار گرفتند، ترکهای همانند ترکهای مشاهده شده در آستری برجهای احياء واحد ۳، اما با شدت و وسعتی بیشتر در این واحد مشاهده گردید. محل ترکها عموماً در نواحی اطراف خطوط جوش و بیشترین تراکم در اطراف

فصل ششم / ارائه، بحث و تفسیر نتایج

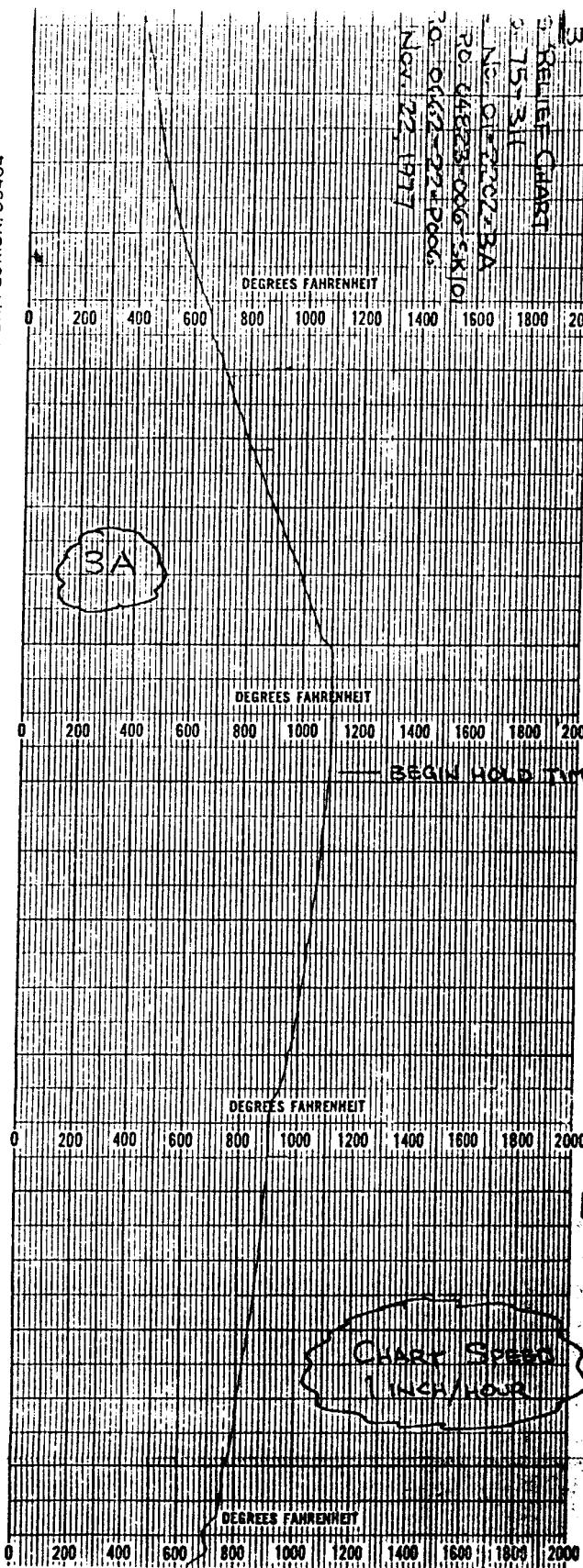
۱۹

مذکور می‌شوند. این مجموعه از آزمایشات می‌توانند برای بررسی این امور مفید باشند.

J.H. FLORIDA, 33404

CHART NO. 414026 TYPE K COUPLE

LABORATORY DATA CONTROL, P. O. BOX 10235, RIVIERA BEACH, FLORIDA, 33404



DAVY POWERGAS INC.
HOUSTON, TEXAS

JAN - 3 1978

FOR INFORMATION

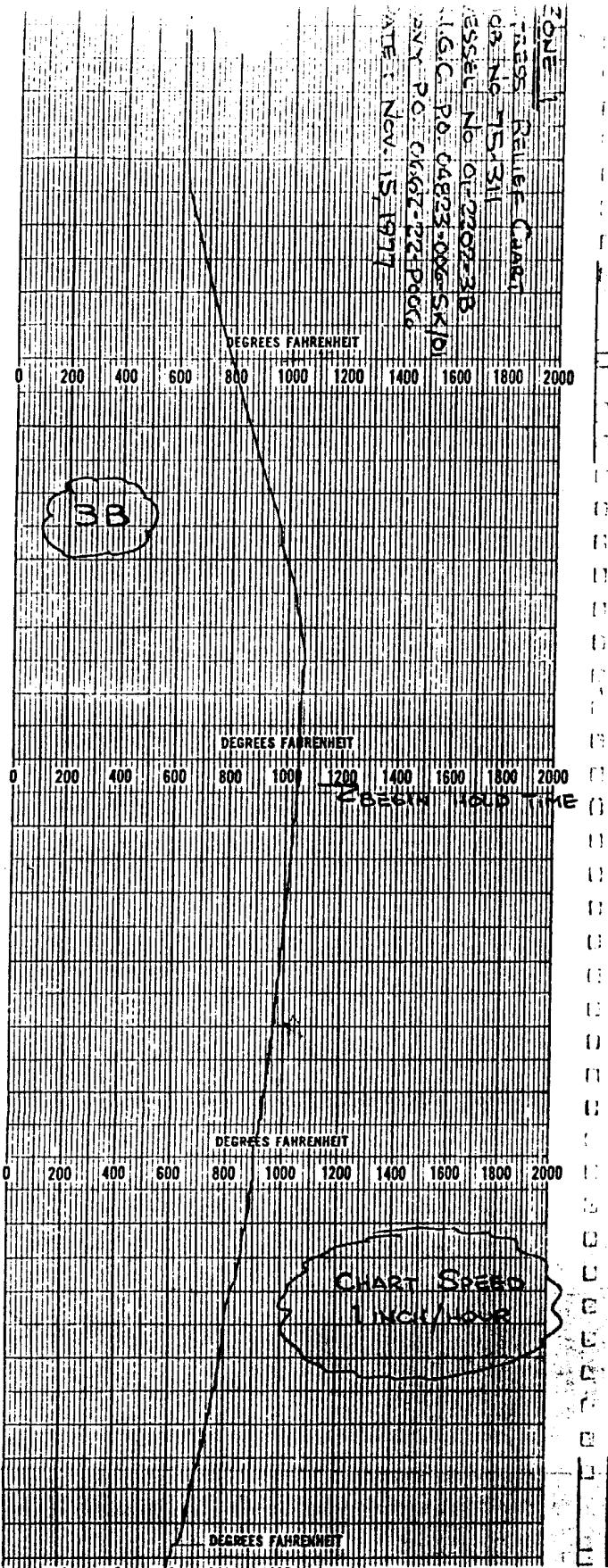
فصل ششم / ارائه، بحث و تفسیر نتایج

9.

شکل (۲ - ۶): پروفیل تغییر دمای عملیات تنش زدایی از جوشهای بندی برج اجیاء به واحد ۳

FLORIDA 33404

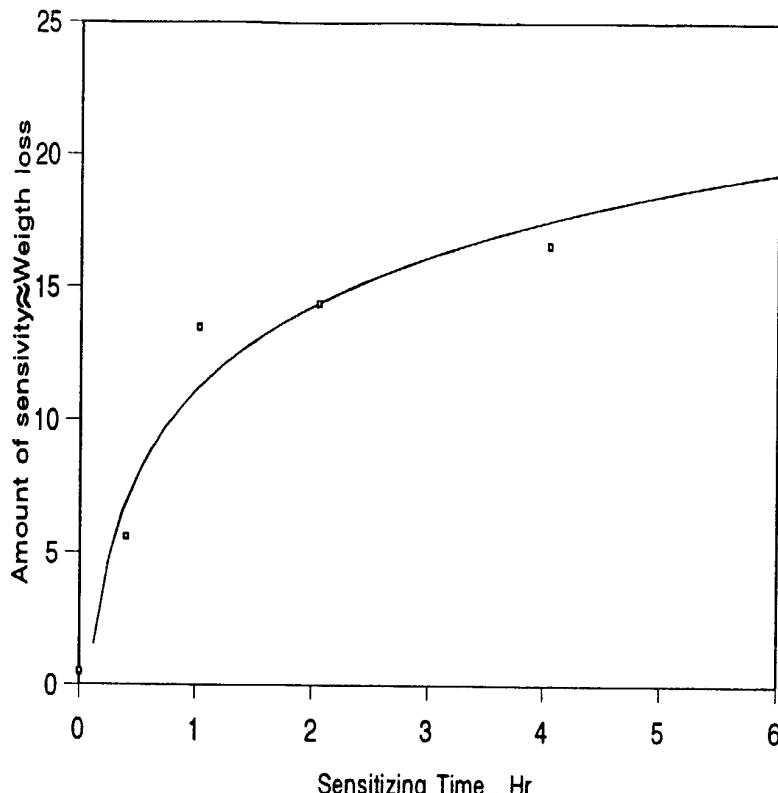
CHASER WAS A CHASER



FOR INFORMATION

JAN
3/8

**DAVY POWERGAS INC.
HOUSTON, TEXAS**



نمودار (۳ - ۶): نمودار تغییرات زمان حساسیت با میزان حساس شدن فولاد ۳۰۴SS در 650°C
(تهیه شده توسط مرکز پژوهش و خدمات علمی وزارت نفت)

سینی چهارم (محل ورود آمین کثیف به برج) و فصل مشترک آستری و بدنه اصلی برج به چشم می خورد. از طرفی بیشترین میزان یون کلراید در محلول آمین واحد ۱ در حدود 7 ppm گزارش شده بوده. این مطلب موجب کمرنگ شدن نقش یون کلراید در ایجاد ترکهای آستری می گردد.

۳ - ۲ - ۶) اسیدهای پلی تیونیک:

طبق توصیه NACE (RP - 03 - 70)، در عملیات آماده سازی جهت تعمیرات اساسی، بمنظور پیشگیری از تشکیل اسیدهای پلی تیونیک بر روی سطح دستگاهها و ایجاد خوردگی تنشی از این نوع، شستشوی قلیائی سطوح داخلی دستگاهها و خطوط لوله بین آنها و استفاده از گاز ازت ضروری می باشد.

توصیه مزبور، قبل از تعمیرات واحد ۳ رعایت نشده بود. امّا کلیه دستگاههای مسیر آمین در واحد ۱ قبل از شروع تعمیرات به مدت کافی تحت عملیات شستشوی قلیائی قرار گرفته بودند. اگر چه در عملیات شستشوی قلیائی برجهای سینی دار تمامی دیواره داخلی آنها در تماس با محلول قلیا قرار نمی‌گیرد. بنابراین احتمال تشکیل اسیدهای پلی‌تیونیک بر روی سطح آستری برجهای احياء در زمان تعمیرات واحد وجود داشته ولی با توجه به زمان اندکی که در فاصله باز کردن درب برجهای احياء و بازرگانی ذکر شده، و با توجه به اینکه شدت و وسعت ترکها در اطراف سینی چهارم بیشترین مقدار بوده است فقط می‌توان مورد فوق را بعنوان یک عامل پیش برنده جنبی و نه بعنوان عامل اصلی خور دگی مطرح نمود.

چنانچه اکسیژن از هر طریقی بتواند در حین عملیات واحد وارد محلول گردشی شود، بخاطر حضور H_2S در محلول، در بد و ورود، اکسیژن با H_2S واکنش داده و با تشکیل یونهای SO_4^{--} و $S_2O_3^{--}$ سبب ایجاد نمکهای مقاوم آمین در برابر حرارت (HSAS) می‌شود. پس حضور اکسیژن آزاد در مجاورت محلول آمین در برج احياء محدود به این می‌گردد که آنقدر اکسیژن وارد سیستم بشود که در شرایط دما و فشار قسمت بالای برج احياء و مقدار H_2S موجود در محلول آمین در این قسمت، غلظت اکسیژن آزاد بیشتر از مقداری باشد که در آمین واکنش می‌دهد و این اکسیژن آزاد بتواند بر روی دیواره برج با سولفیدها ترکیب شود. باید گفت که احتمال نفوذ این مقدار اکسیژن به داخل محلول آمین در حین عملیات غیرممکن است و بنابراین، ایجاد ترکهای آستری به علت حضور اکسیژن در عملیات عادی برجها نبوده است.

با توجه به شرایط عملیاتی ناحیه مورد بحث، یعنی حضور مقادیر قابل توجهی از H_2S و CO_2 به همراه بخار آب اشباع در دمایی تا حد $107^{\circ}C$ ، بدینهی است که شرایط خورندگی شدیدی در این قسمت حاکم است. از طرفی، حساسیت فولاد آستری سبب خالی شدن مرزدانه‌ها از کرم شده و این

نقاط را مستعد خوردگی نموده است. موارد دیگری همچون خشک و ترشدن‌های مکرر برج و تشکیل اسیدهای پلی‌تیونیک بر روی آستری در زمان تعمیرات (بدلیل مواجه سولفور عنصری و سولفیدهای فلزی روی سطح با اکسیژن) نیز می‌توانسته‌اند سبب پیشرفت ترکها بشوند.

۳ - ۶) بررسی خوردگی در قسمت زیر سینی دودکشی برجهای احياء

در قسمت تحتانی سینی دودکشی برج‌های احياء آمین، از جنس کربن استیل، خوردگی شدیدی از نوع خوردگی عمومی متمایل به حفره‌ای دیده می‌شود. شکل (۴ - ۶) نمایشگر میزان آسیب وارد به سینی دودکشی برجهای احياء واحد (۱) می‌باشد. علاوه بر این، خوردگی شدیدی در پیچ و مهره‌های (از جنس کربن استیل) اتصالات قسمتی از سینی دودکشی که در تماس با فاز بخار قرار داشته، مشاهده گردید.



شکل (۴ - ۶): صفحه سمت چپ تصویر قسمت روئی سینی دودکشی را نشان می‌دهد.
صفحة سمت راست تصویر، نشان دهنده قسمت تحتانی سینی دودکشی است.

از طرفی، اطلاعاتی از کوپن گذاری در خط بخار خروجی از ریبولرها بدست آمده است (در

جدول (۲ - ۶) قابل رویت می باشد) که خوردگی در این ناحیه را در حد 16 mpy و $5/16 \text{ mpy}$ و 35 mpy نشان می دهد. از مقایسه این ارقام با حدود ارائه شده در استاندارد PR-07-75 NACE

(۵ - ۶) ارائه شده، می بینیم که خوردگی در این ناحیه در محدوده شدید واقع می شود. بنابراین، بخار

خروجی از ریبویلرها دارای ماهیتی خورنده است. بمنظور مشخص شدن شرایط محیطی این ناحیه، نمونه ای از بخار خروجی از ریبویلر واحد ۳ تحت شرایط عملیات عادی تهیه و آنالیز گردید.

همانطور که در جدول (۳ - ۶) مشخص شده، مقادیری SO_4^{2-} و $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ در نمونه آب کندانس حاصل

از بخار ریبویلر شناسائی شدند. آزاد شدن اسیدهای بخشی از نمکهای مقاوم آمین در مجاورت تیوبهای

ریبویلر با دمای 148°C پدیده ای است که در این ناحیه بوقوع می پیوندد. از طرفی، با مراجعت به جدول

(۴ - ۶) می بینیم که مقادیر پلیمرهای قلیائی موجود در محلول واحدهای تصفیه گاز در حد قابل توجهی

است. همانطور که در فصل (۴) ذکر شده قلیائیت تعدادی از پلیمرهای آمین مانند مشتقات اتیلن

دی آمین، بیشتر از قلیائیت DEA است. بنابراین، تصور اینکه مقدار زیادی از گازهای اسیدی H_2S و

CO_2 نتوانند در طول برج احياء دفع شوند و درصدی از عمل عریان سازی محلول

در ریبویلرها صورت گیرد، غیر منطقی و دور از حقیقت نمی باشد.

با توجه به اینکه بخار خروجی از ریبویلر پس از طی مسیری در لوله، وارد قسمت پائین برج احياء

شده و از زیرسینی دودکشی و کanal مربوطه به طرف بالا صعود می کند، می توان نتیجه گرفت که

خوردگی سطح تحتانی و کanal بخار سینی دودکش بعلت تماس پیوسته با بخارات خورنده اشیاع و

قطرات کندانس اسیدی متشكله بر روی این سطوح می باشد. علت بهم ریختگی سینی دودکش و سینی

۲۴ برجهای احياء نیز در اثر خوردگی پیچهای نگهدارنده سینی دودکش و ریزش قسمتهایی از این سینی

و سپس ایجاد لرزش و حرکتهای تناوبی در قسمتهایی از سینی ۲۴ و نهایتاً ایجاد تنفس خستگی و پارگی

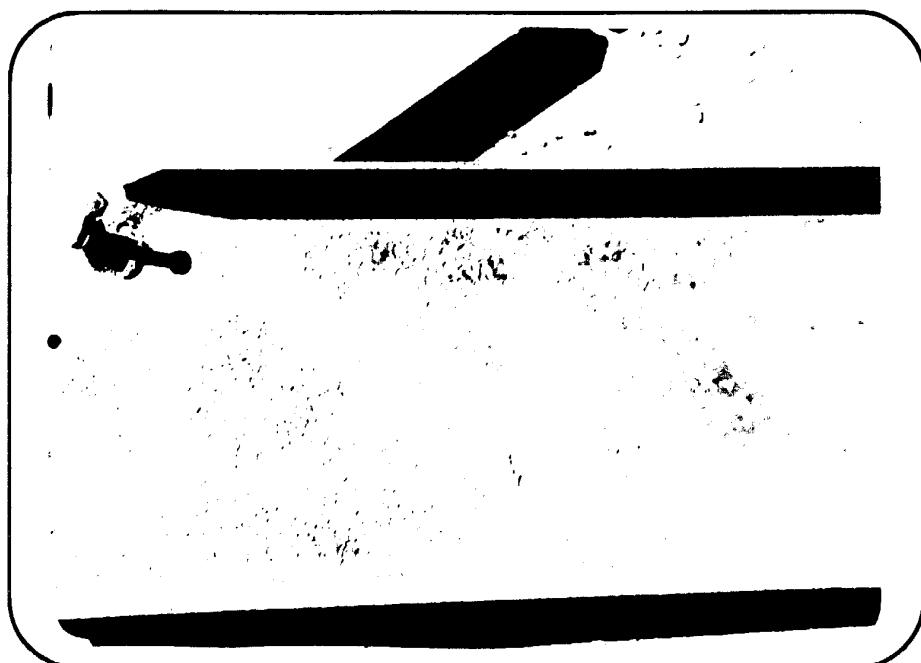
سینی از این قسمتها می باشد.

جدول (۵ - ۶) - استاندارد NACE RP-07-75 انجمن برای تعیین محدوده خوردگی کربن استیل

میزان خوردگی حفره‌ای (mpy)	میانگین خوردگی عمومی (mpy)	وضعیت خوردگی
< ۱۲	< ۱	کم
۱۲ - ۲۴	۱ - ۴/۹	متوسط
۲۵ - ۹۶	۵ - ۱۰	شدید
> ۹۶	> ۱۰	بسیار شدید

۴ - ۶) بررسی خوردگی روی سینی‌های دودکش و مسیر آمین تمیز

در هنگام بازرسی فنی مسیر آمین تمیز، خوردگی عمومی متمایل به حفره‌ای در قسمت کف لوله‌های انتقال و تیوبهای کولر هوایی محلول آمین تمیز، از جنس کربن استیل، دیده شد. در بازرسی سطح بالائی سینی دودکشی برجهای احیاء، همین خوردگی اماً شدیدتر و همراه حفره‌های کاسه‌ای شکل مشاهده گردید. شکل‌های (۵ و ۶-۶) نشان‌دهنده این قسمت سینی دودکشی می‌باشند.

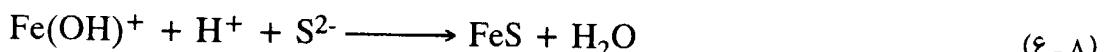
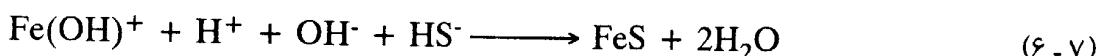
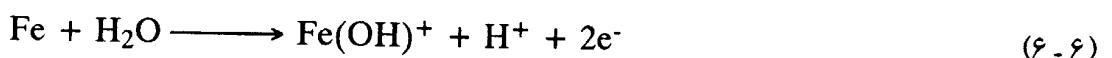
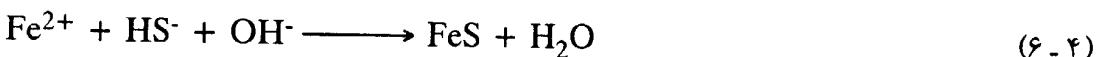


شکل (۵ - ۶) تصویر سطح بالائی یکی از قسمتهای سینی دودکشی

همانگونه که در جدول (۱ - ۶) مشاهده می‌شود، در اغلب رسوبات می‌توان سولفور عنصری را ملاحظه کرد. از طرفی، در صد بالای اکسید آهن و مواد هیدروکربوری در این رسوبات و مشاهده لجن و رسوبات نشست کرده در هنگام بازدید از سینی دودکشی، داخل تیوبها و باکس کولرهوائی آمین تمیز و نقاط مرده مسیر آمین مشخص کننده شرایط را که این قسمتها می‌باشد. با توجه به این موارد می‌توان مکانیزم واکنش خوردنگی در قسمتهای مذکور را بدین صورت نوشت.

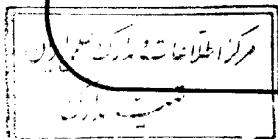
ابتدا یک لایه نازک FeS در اثر مجاورت فلز با H_2S آزاد یا محلول در آمین و یا S_n موجود در لای رسوبات و لجن‌ها تشکیل می‌شود.

این واکنش بسیار آرام و گنداست و در دمای محیط هم می‌تواند انجام شود

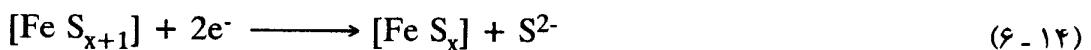
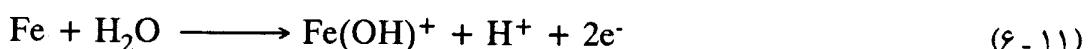


پس از تعمیرات اساسی، در زمانیکه واحد در سرویس قرار می‌گیرد، اکسیدهای آهن نیز به FeS_x

تبدیل می‌شوند.



به دلیل حالت ساختمانی سولفیدهای آهن، این مواد به شدت رسانای الکتریکی هستند و بعنوان یک انتقال دهنده الکترون واسطه از فلز به سولفور عنصری در تماس با سطح فلز عمل می‌کنند. در این مرحله، سولفور عنصری بعنوان اکسید کننده عمل می‌کند.



همانطور که در فصل قبلی گفته شد، اجزاء داخل کروشه همان قطعاتی هستند که با روی سطح

جذب شده یا قسمتی از فیلم سولفید را تشکیل می‌دهند.

طبق بررسی‌های آزمایشگاهی که توسط آقای G.Schmitt (۲۰) صورت گرفته، آنیونهای F^-

SO_4^{2-} , I^- , Br^- , Cl^- در واقع انتالپی فعالیت را کاهش می‌دهند. از این نتایج آزمایشگاهی مشخص شده

$\text{SO}_4^{2-} > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ به ترتیب مقابل

می‌باشد. جهت درک بهتر از تأثیر حضور این آنیونها بر خوردگی سولفوری می‌توان واکنشهای (۴-۳۴) تا

(۴-۳۸) را موردنمود. با توجه به اینکه از میان آنیونهای فوق، یونهای Cl^- و SO_4^{2-} در اغلب محلولهای

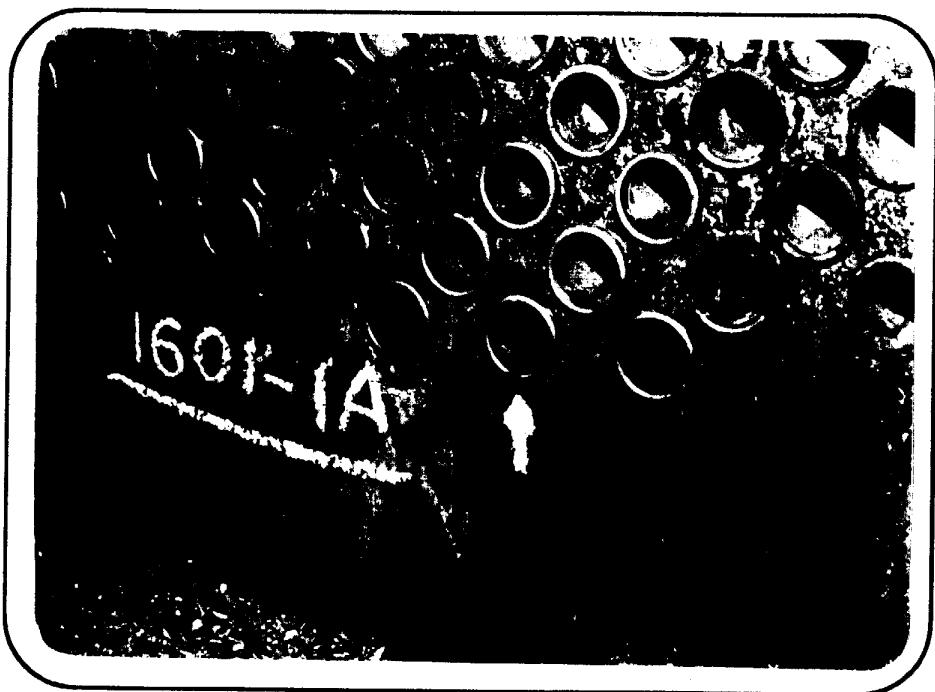
آمین حضور دارند، لذا خوردگی نسبتاً بالاتری را می‌توان انتظار داشت.

۵-۶) بررسی خوردگی لبہ تیوبهای مبدل‌های آمین کثیف / تمیز (R/L)

مبدل‌های آمین کثیف / تمیز دارای دو پوسته سری به قطر ۶۴ اینچ بوده که در هر پوسته دو پاس و

مجموعاً ۱۵۴۰ عدد تیوب^۱ (از جنس S.S. ۳۰۴) جای داده شده. همانگونه که در شکل (۶-۶)

مشهود است، لبہ مدخل جریان آمین به بسیاری از تیوبهای این مبدل بشدت خورد شده است.



شکل (۶ - ۶) تصویر صفحه نگهدارنده تیوبهای مبدل آمین کثیف / تمیز A در واحد (۳)

باتوجه به شکل خوردنگی، شرایط عملیات و مطالب فصل (۴)، بررسی هایی در مورد عملکرد مبدل R/L و مخزن تبخیر (F.D.) انجام گرفت. با مرور پروسه آمینها می بینیم که بمنظور جداسازی هیدروکربنهای حل شده در محلول آمین کثیفی که در فشار بالا (۱۰۶ psig) در تماس با گاز طبیعی قرار داشته، پس از کاهش فشار تا حد ۸۰ psig آن را وارد مخزن تبخیر می نمائیم. در یک محاسبه، زمان اقامت آمین کثیف در F.D. مقدار ۲/۵۲ دقیقه بدست آمد (سطح مایع در F.D. در حد عملیات عادی، ۵۰٪ در نظر گرفته شد). از طرفی، زمان اقامت توصیه شده در منابع مختلف برای جداسازی مناسب گاز و مایع در F.D. حداقل ۵ دقیقه می باشد (۴۵). این رقم با زمان اقامت محاسبه شده اختلاف قابل ملاحظه ای دارد. بمنظور بررسی بهتر این مسئله، با نصب دستگاه ثبت کننده جریان در مسیر گاز خروجی از F.D. مقادیر حقیقی گازهای جدا شده از محلول آمین کثیف در شرایط مختلفی از عملیات

واحد (در طول این تست خوراک گاز ترش ورودی به واحد از $\frac{\text{Sm}^3}{\text{H}}$ ۳۸۰/۰۰۰ تا ۱۵۰/۰۰۰ تغییر داده شد و با ثبیت بارگازهای اسیدی آمین در حد $(\frac{\text{Mol}}{\text{Mol.DEA}})/5$ جریان آمین تمیز ورودی به برج تماس متناسبًا تغییر داده شد). اندازه گیری شد. سپس با شبیه‌سازی واحد به کمک برنامه PRO-II و اعمال شرایط حقیقی در آن، مقادیری برای تبخیر و جداسازی ایده‌آل در F.D. محاسبه شد. از مقایسه اعداد حقیقی (اندازه گیری شده) با مقادیر محاسبه شده، درصد تبخیر در چند وضعیت بدست آمد که نتیجه آن بصورت خلاصه در جدول (۶ - ۶) ارائه شده است. اعداد ردیف چهارم این جدول نشان می‌دهند که عملکرد F.D. در شرایطی که واحد با تقریباً کمتر از نیمی از ظرفیتش کار می‌کند، مناسب است. اما با افزایش خوراک واحد (و افزایش آمین گردشی) تا حد طراحی وبالاتر از آن،

F.D. - ۴) عملکرد مخزن تبخیر آمین،
جدول (۶-۴) عملکرد مخزن تبخیر آمین،

تست عملیاتی واحد شماره (۳) از تاریخ ۱۱/۸/۲۰۱۷

SOUR GAS ^(۱) SM3/H	LAMINE ^(۲) SM3/H	R.AMINE ^(۳) SM3/H	FLASHING ^(۴) PERCENT	RESIDENCE ^(۵) TIME, MIN
150,000	500	534	98.0	5.0
220,000	650	700	76.3	3.86
275,000	785	842	71.8	3.20
346,000	932	1006	68.9	2.68
380,000	990	1070	65.4	2.53

OPERATING TEMPERATURE : 79-91 C

OPERATING PRESSURE : 98-108 PSIA

AVERAGE AMINE CONCENTRATION : 32. % WT

(۱) خواراک گاز ترش ورودی به واحد برحسب استاندارد متر مکعب در ساعت

(۲) آمین تمیز ورودی به برج جذب برحسب استاندارد متر مکعب در ساعت

(۳) آمین کثیف ورودی به F.D. برحسب استاندارد متر مکعب در ساعت

(۴) درصدی از گازهای جدا شده در F.D. برحسب استاندارد متر مکعب در ساعت

(۵) زمان اقامت آمین کهیف در F.D.

میزان جداسازی گازهای تبخیر شده به حد ۶۹٪ و ۶۵٪ می‌رسند. این در حالی است که زمان اقامت آمین از ۵ دقیقه در عملکرد مناسب F.d. به ۷/۲ و ۵/۲ دقیقه می‌رسد. بنابراین مطالب، زمان اقامت محلول آمین در F.D. تحت شرایط طراحی به مقدار قابل ملاحظه‌ای کمتر از زمان لازم برای تبخیر گازهای همراه آمین کثیف بطور تقریباً کامل می‌باشد. بدین دلیل، مقداری از گازهای همراه آمین کثیف در F.D. جدا نشده و همراه جریان این آمین به مبدل R/L انتقال می‌یابند و در مبدل مذکور به علت افت فشار و افزایش دما، علاوه بر میل به تشکیل فاز جداگانه، با حرکت بصورت حباب در توده مایع، سبب آزاد سازی H_2S و CO_2 بیشتری می‌گردد.

بنابر مطالب فوق الذکر می‌توان گفت که خوردگی مورد بحث از نوع خوردگی سایشی مدخل ورودی همراه با خسارت حبابی می‌باشد. لب بیرون آمده تیوبها از صفحه نگهدارنده آنها و تغییرات سرعت ناشی از توربولانسی (بخاطر حضور گازهای آزاد) و تغییر سطح مقطع جریان را می‌توان بعنوان عوامل اصلی ایجاد این خوردگی بیان نمود. البته حضور ذرات جامد همراه آمین کثیف و گرفتگی بعضی از تیوبها بوسیله رسوبات سخت (چندین مورد گرفتگی تیوبها دیده شده) نیز در پیشبرد خوردگی مذکور مؤثر می‌باشند.

۶-۶) بررسی خوردگی در پمپهای گردش آمین

خوردگی در پمپهای گردش آمین را می‌توان به دو بخش خوردگی بدنه و خوردگی رینگهای سایشی تقسیم نمود.

۱-۶-۶) خوردگی بدنه پمپها:

بر روی دیواره داخلی پمپهای گردش آمین (از جنس کربن استیل) حفره هائی کروی شکل،

ناهموار و با حالت موجی شکل که در جهت خاصی قرار گرفته اند، دیده شد. ظاهر این خوردگی گویای خوردگی سایشی می باشد. در بررسی علل این خوردگی با مراجعه به جدول نتایج آنالیز رسوبات محلهای مختلف، جدول (۶-۱)، می توان مشاهده نمود که مقدار قابل ملاحظه ای از رسوبات موجود در سیستم آمین (که حجم این رسوبات نیز قابل توجه است) را محصولات خوردگی و مواد نامحلول سیلیکونی تشکیل می دهند. از طرفی، تماس محلول آبی آمین بهمراه مقداری از گازهای اسیدی حل شده و همچنین اکسید کتندهای بنام سولفور عنصری با دیواره پمپها شرایط خورنده متوسطی را در این ناحیه ایجاد می کند. بنابراین، با توجه به شکل خوردگی و مشخصات رسوبات سیستم می توان گفت که خوردگی این قسمت از پمپهای مورد بحث در اثر پرتتاب ذرات نامحلول و محصولات خوردگی متعلق در محلول آمین به طرف دیواره داخلی پمپها، که همواره در تماس با محلولی با خصوصیات خوردنگی متوسط می باشد، بوقوع پیوسته است. شایان ذکر است که سرعت چرخش پره های پمپها در عملیات عادی آنها 3500 rpm می باشد.

۶-۶) خوردگی رینگهای سایشی پمپها (Wear Ring):

رینگهای سایشی بدنه و پروانه های پمپهای گردش آمین بترتیب از جنس فولادهای مارتنتزیتی AISI-416 و AISI-410 می باشند. هر کدام از این رینگها دچار خوردگی های موضعی شدیدی از قسمت شیار حدفاصل بین رینگها و بدنه یا پروانه و شافت پمپها شده اند. از اطلاعات موجود در جدول نتایج آنالیز رسوبات، جدول (۱-۶)، مشخص شد که محلول آمین گردشی حامل مقادیری از سولفور عنصری است. از طرفی، جدول (۶-۴) نشان می دهد که محلول آمین معمولاً دارای مقداری یون کلراید می باشد. حضور چنین محلولی در شیارها و فواصل بین رینگها و بدنه یا بین پروانه و شافت پمپ امکان تشکیل پیلهای غلظتی و وقوع خوردگی های موضعی را در این نقاط بوجود می آورد. علاوه بر این، آثاری از خوردگی سایشی نیز در قسمتهایی از این رینگها که در

عرضه جریان سریع آمین و برخورد ذرات معلق موجود در آن بوده‌اند، دیده شد که در بخش پیشین در مورد آن توضیحاتی ارائه شد.

(۶-۷) بررسی خوردگی سطح داخلی سمپهای آمین (Drain Amine Sump)

سمپهای آمین مخازن زیرزمینی هستند که جهت تخلیه آمین کنیف یا تمیز دستگاههای مختلف تعییه شده‌اند. بدنه این سمپها از جنس کربن استیل می‌باشد.

نتایج بدست آمده از کوبن‌گذاری در قسمت فوقانی سمپهای آمین (که با بخار در تماس است)، جدول (۶-۲)، نمایشگر خوردگی بسیار شدیدی (تا حد $16/9 \text{ mpy}$) در این ناحیه می‌باشد. بررسی شرایط محیطی نشان می‌دهد که همواره علاوه بر H_2S و CO_2 بهمراه بخار آب مقادیری سولفور عنصری و خصوصاً اکسیژن در این مخازن حضور دارند. حضور اکسیژن در این مکان بعلت بازبودن درب سمپ یا بازبودن شیر مرتبط کننده سمپ به محیط اتمسفر در بسیاری از مواقع می‌باشد. بنابراین، حضور H_2S و CO_2 در محیط مرطوب داخل سمپ سبب تولید سولفیدهایی آهن و کاهش PH بر روی سطح داخلی دیواره می‌شود. از طرفی، ورود اکسیژن و سولفور عنصری موجب تشکیل تیوسولفاتها و سولفات و بدین ترتیب سبب پائینتر آمدن PH و نتیجتاً پیشرفت خوردگی در این ناحیه می‌شود.

فصل هفتم

نتیجه‌گیری و پیشنهادات

در فصول قبل، شناسائی و مکانیزم و عوامل خوردگی دستگاههای سیستم آمین واحدهای شیرین سازی گاز شهید هاشمی نژاد به تفکیک مورد بررسی قرار گرفتند و برخی از نقاط ضعف مرتبط با مسائل خوردگی مشخص گردیدند. در این فصل، مطالبی درباره رفع نقاط ضعف شناسائی شده و کنترل خوردگی در این سیستم به ترتیب زیر ارائه می‌شوند.

۱-۷) مسئله آستری برجهای احیاء آمین

مسئله ترکهای مرز دانه‌ای روی آستری بالای برجهای احیاء را شاید نتوان با روش‌های معمولی برطرف نمود. اما رهانمودن آن بصورت فعلی به هیچ وجه صحیح نمی‌باشد. زیرا، با پیشرفت ترکها و ایجاد ترکهای میان دانه‌ای و نفوذ مواد خورنده محیط به سطح بدنه اصلی برج، شرایط حادی از نظر خوردگی در این قسمتها ایجاد می‌شود. از طرفی، حضور سولفیدهیدروژن در محیط سبب ایجاد هیدروژن اتمی بر روی این سطوح می‌شود که نهایتاً موجب تاول هیدروژنی و ایجاد ترک بر روی بدنه اصلی برجها می‌گردد. لذا توصیه می‌شود که سطح آستری مذکور با استفاده از یک روکش آلی که نسبت به هیدروژن غیر قابل نفوذ و در مقابل محیط داخل برج نیز مقاوم باشد، پوشش داده شود.

۲-۷) ناخالصی‌های محلول آمین

۱-۷-۲) سولفور عنصری:

در بررسی‌های گذشته مشخص شد که حضور سولفور عنصری عامل اصلی خوردگی سطح بالائی سینی دودکشی و مسیر آمین تمیز و کمک‌کننده خوردگی سمهای تخلیه آمین و نقاطی در پمپهای آمین می‌باشد. با توجه به وجود سولفور عنصری در نمونه رسوهای تهیه شده از جدا کننده گاز ترش

ورودی به واحدهای (۱) و (۲)، جدول (۱-۶)، ورود این عنصر همراه با گاز ترش به برج تماس و در نتیجه به سیستم آمین به اثبات می‌رسد. اما در مورد احتمال تشکیل سولفور عنصری در سیستم آمین نیاز به یک بررسی خاص است. ورود این عنصر از طریق گاز ترش به دو صورت می‌تواند انجام شود. همانطور که در فصل (۴) مطرح شد، مطابق با نمودار (۴-۱۴) می‌توان گفت که سولفور عنصری به مقدار قابل توجهی در مایعات هیدروکربوری همراه گاز ترش حل می‌شود. از طرفی، نمودار (۴-۱۵) نشان میدهد که سولفور عنصری در گاز ترش نیز حلالیت نسبتاً بالائی دارد. بنابراین، ورود سولفور عنصری به سیکل آمین هم از طریق بخارات سولفور همراه گاز ترش و هم از طریق قطرات و ذرات ریز مایع (mist) همراه این گاز که از جداکننده و فیلتر ورودی عبور می‌نمایند، صورت می‌پذیرد.

بمنظور جلوگیری از ورود سولفور عنصری، مایعات هیدروکربوری و آب نمک که بصورت mist همراه گاز ترش وارد برج جذب می‌شوند، توصیه می‌شود که جریان گاز خروجی از فیلتر گاز ترش را از کوالیسی با قابلیت جداسازی بالا (مثلاً قطرات ۳/۰ میکرونی را تا حد ۹۹/۹۹ درصد بتواند جدا نماید) عبور داده و بعد وارد برج تماس نماییم. با انجام این عمل، علاوه بر کاهش میزان سولفور عنصری ورودی به سیستم و در نتیجه کاهش خوردنگی، شرایط بهتری برای عملیات برجهای تماس که با مشکل کف موافق هستند، ایجاد خواهد شد.

متأسفانه روش مؤثری را جهت ممانعت از ورود بخارات سولفور به سیستم آمین نمی‌توان به اجراء در آورد. هر چند که شستشوی گاز ترش ورودی با یک جریان آب افزایه با تماس گاز با آب در یک برج پرشده می‌تواند قدری مفید باشد اما این روش دارای مشکلات و مخارج بالائی است.

۷-۲-۲) یون کلراید:

با توجه به استفاده از آب مقطر در سیستم آمین واحدهای مورد بحث، علت اصلی ورود یون

کلرايد به محلول آمين را می‌توان فقط قطرات آب همراه گاز ترش ورودی که از فیلتر ترش عبور می‌کند، بیان نمود. چنانچه بنا به توصیه ارائه شده در بخش (۱-۲-۷)، کوالیسری با قابلیت جداسازی بالا در محل ورود گاز به برج جذب نصب شود، این مشکل نیز برطرف خواهد شد.

۷-۲-۳) نمکهای مقاوم آمين:

علاوه بر مشارکت نمکهای مقاوم آمين در خوردگی خط بخار و پائین برج احياء، این نمکها موجب گردش حجم بیشتری از محلول آمين در سیستم می‌شوند. جهت کاهش مشکلات ناشی از این ترکیبات، قبل از هر چیز باید از ورود اکسیژن به سیستم آمين که از عوامل تشکیل نمکهای مقاوم است جلوگیری بعمل آید. تعمیر بموقع و مناسب بوستر پمپهای آمين و پمپهای انتقال آب مقطر، سرویس مناسب تجهیزات مربوط به بالشتک گاز بر روی مخزن ذخیره آمين، و بسته بودن Vent و درب سمپهای تخلیه آمين واحدها و استفاده از گاز خنثی بر روی مخزن های ضد کف، کارهایی می‌باشند که جهت پیشگیری از ورود اکسیژن به سیستم آمين باید صورت بگیرند. برای کاهش خوردگی ناشی از نمکهای مقاوم آمين می‌بایست که یک کنترل خوب بر روی مقدار آن‌ها در محلول آمين (طبق مطالبی که در فصل (۴) گفته شد مقدار کل HSAS باید بیش از ۵٪ درصد از کل محلول را بخود اختصاص بدهد) صورت پذیرد. می‌توان از مواد قلیائی نظیر NaOH یا KOH جهت آزاد سازی آمين این ترکیبات و کنترل مقدار این ترکیبات، استفاده نمود.

۷-۲-۴) جامدات معلق در آمين:

با نصب کوالیسر توصیه شده در بخش (۱-۲-۷) می‌توان میزان هیدروکربورهای مایع ورودی به برج جذب را کاهش داد. با این عمل، علاوه بر حداقل کردن مواد هیدروکربوری لجن زا، مصرف ضد

کف که می‌تواند در ایجاد لجن مشارکت داشته باشد نیز کاهش می‌باید. در اغلب موارد، ۱۰ تا ۲۰ درصد محلول آمین گردشی تحت فیلتراسیون قرار می‌گیرد، اما در طراحی پالایشگاه مورد بحث، فقط ۵ درصد از محلول آمین گردشی، یعنی $46 \text{ m}^3/\text{h}$ فیلتر می‌شود. بر اساس بررسی‌های بعمل آمده، افزایش جریان فیلترکردنی تا حد $2 \text{ gpm}/\text{ft}^2$ ، یعنی $71 \text{ m}^3/\text{h}$ بلامانع است. از طرفی ظرفیت فیلتراسیون فیلتر مکانیکی قبل فیلترکردنی تا حد $64 \text{ m}^3/\text{h}$ می‌باشد. بنابراین، با در نظر گرفتن ۹۰٪ از ماکزیمم ظرفیت فیلتر مکانیکی قبل از فیلترکردنی می‌توان فیلتراسیون محلول آمین را تا حد $6 \text{ m}^3/\text{h}$ رساند.

با توجه به نسبت $\frac{\text{CO}_2}{\text{H}_2\text{S}} = 1/93$ در گاز ترش ورودی به واحدها می‌بینیم که میزان CO_2 تقریباً دو برابر H_2S است. این امر سبب می‌شود که یونهای آهن موجود در آمین پس از تماس با H_2S در برج جذب تبدیل به FeS شده و در هنگامی که در برج احیاء حرارت می‌بینند بصورت ترکیبات کربناتی در آیند و سپس همراه آمین به برج جذب منتقل شده و این عمل تکرار می‌شود. شرایط فوق موجب چرخش آهن محلول در کل سیستم می‌شود (۲۴). بنابراین، تنها راه جداسازی این آهن که نقش عمدی‌ای در ایجاد کف در برجهای جذب و احیاء دارد، نصب فیلتر در مسیر آمین کثیف است. لذا توصیه می‌شود که در مسیر قسمتی از آمین کثیف یک سیستم فیلتراسیون جهت حذف ذرات معلق تعییه گردد.

۷-۲-۵) پلیمرهای آمین:

حداقل نگهداشتن فشار برجهای احیاء و سرکشی مداوم و اطمینان از صحبت عمل شیرکنترلی دمای بخار اشباع ورودی به ریبویلرها (شیر آب تزریقی به بخار فشار پائین خروجی از توربین‌های بخار محرك پمپهای آمین) تنها تلاشهایی می‌باشد که در این مورد می‌توان کرد. البته بالابودن غلظت آمین نیز از عوامل پیشبرنده سرعت تشکیل پلیمرها می‌باشد، لیکن کاهش غلظت در بسیاری از مواقع می‌تواند مشکلات عمدی‌ای همچون کاهش ظرفیت واحد و افزایش مخارج را موجب شود.

(۷-۳) مسئله مبدل‌های آمین تمیز - کثیف (R/L)

افزایش حجم F.D. یکی از بهبودهایی است که می‌توان در جهت کاهش خوردگی مبدل‌های مذکور نمود. بدیهی است که حداقل زمان اقامت آمین کثیف در F.D. باید کمتر از ۵ دقیقه باشد. علاوه بر این، انجام عملیات در محدوده مناسب بارگازهای اسیدی در آمین از نکات مهم در کاهش خوردگی این ناحیه می‌باشد. بر اساس محاسباتی که با برنامه شبیه سازی در PRO-II صورت گرفت، ضمیمه (۴)، مشخص شد که با رعایت بارگازهای اسیدی در حداکثر مقدار $\frac{\text{moles acid.gas}}{\text{mole DEA}} \cdot ۰/۵$ شرایط پائین برج تماس از نظر خوردگی در وضع نامناسبی قرار نخواهد گرفت. لذا توصیه می‌شود که حد فوق الذکر حتماً رعایت شود.

یک روش بسیار مؤثر که جهت حل مسئله خوردگی تیوبهای مبدل‌های R/L توصیه می‌شود، سائیدن لبه‌های ورودی و خروجی این تیوبها تا حد صفحه نگهدارنده آنها (tube sheet) می‌باشد، (منظور مسطح نمودن تیوبها با صفحه نگهدارنده است). انجام این کار در پالایشگاههای دیگر نیز موقتیت آمیز بوده است. تعبیه فیلتر در مسیر آمین کثیف جهت حذف ذرات معلق نیز کمک بزرگی به بهتر شدن شرایط در این مبدلها می‌نماید.

(۷-۴) مسئله پمپهای گردش آمین

خوردگی سایشی بدن پمپهای گردش آمین که حاصل خوردگی و سایش می‌باشد را میتوان با حذف یکی از عوامل فوق الذکر بشدت کاهش داد. در این مورد می‌توان با تقویت فیلتراسیون آمین تمیز و افزودن فیلتراسیون آمین کثیف و شستشوی مناسب واحد در هنگام در سرویس قرار دادن آن، عامل سایش را تا حد ممکن کاهش داده و کنترل خوبی را برخوردگی این ناحیه بوجود آورد. لازم بذکر است که بر اساس توصیه های بسیاری، فیلتراسیون محلول آمین تمیز تا حد ۵ میکرون جهت به حداقل رساندن

خوردگی سایشی ضروری است (۳۵).

بنابر مطالب بخش (۶-۶-۲) مشخص میشود که استفاده از فولادهای مارتنزیتی که دارای مقاومت خوردگی متوسط، و سختی بالا میباشند در شرایط موجود در پمپهای گردش آمین کار صحیحی نمیباشد. اصولاً سختی فلز (Hardness) معیار نسبتاً خوبی از مقاومت مکانیکی در برابر سایش است. لکن لزوماً در پیشینی مقاومت فلز در برابر خوردگی سایشی معیار کاملاً مناسبی نمیباشد. در ساختمان میکروسکوپی آلیاژهایی که بوسیله محلول جامدی سخت میشوند (Solid Solution Hardening) باعث تقلیل مقاومت خوردگی آلیاژها میشود. این خصوصیت باعث عدم بروز مقاومت لازمه در محیطهای خورنده میگردد. لذا، با استفاده از فولادهای آستینتی که دارای مقاومت خوردگی بهتر نسبت به انواع بدون نیکل میباشند، میتوان خوردگی مذکور را بهبود داد. در میان فولادهای آستینتی، فولادهای AISI-316N, 316, 316L, 317, 317L که دارای مقادیری Mo نیز میباشند، توصیه میشوند. از طرفی، پارامتر تجربی (Pitting Resistance Equivalent) PRE که تحت شرایط و تستهای آزمایشگاهی تعیین گشته، میتواند میل به خوردگی حفره‌ای را در آلیاژها نشان دهد (۲۳).

$$\text{PRE} = \text{Cr} + (3.0 - 3.3) \text{Mo} + (12.8 - 30.0) \text{N} \quad (7-1)$$

مقادیر مورد استفاده برای عناصر ذکر شده در فرمول فوق (Cr, Mo, N) همان درصد وزنی عنصر مربوطه در آلیاژها میباشد.

بر اساس این فرمول، اثر قابل ملاحظه ای که حضور N در پارامتر PRE دارد، گویای مناسبتر و بهتر بودن آلیاژ AISI-316N برای استفاده در مکانهای مورد بحث میباشد. از نظر سختی نیز با رجوع به جداول بخش ۲۳ مرجع (۲۲) میبینیم که آلیاژ N 316 وضعیت بهتری دارد، اطلاعات مورد نظر این جداول در جدول (۷-۱) ارائه شده‌اند.

جدول (۷-۱) مشخصات چند آلیاژ آستینیتی و مارتزیتی

AISI Composition , %								Hardness
type	Cr	Ni	Mo	C	Si	Mn	Other	HB
410	11.5-13.5			0.15				150
416	12-14		0.6	0.15			0.15 (min.) S	155
316	16-18	10-14	2-3	0.08	1	2		149
316L	16-18	10-14	2-3	0.03	1	2		146
316N	16-18	10-14	2-3	0.08	1	2	0.1-0.16 N	180
317	18-20	11-15	3-4	0.08	1	2		160
317L	18-20	11-15	3-4	0.03	1	2		150

بنابراین، توصیه می شود که جنس رینگهای سایشی پمپهای گردش آمین به AISI - 316N تغییر یابند. به علت اینکه عملیات ترمیم بدنه پمپهای مذکور با آلیاژهای آستینیتی با انجام جوشکاری صورت می گیرد و بخارط عدم امکان تنش زدائی بدنه ترمیم شده این پمپها (به علت دو جنسی شدن) استفاده از آلیاژ 316N که دارای کربن نسبتاً بالایی است در این قسمتها مناسب نمی باشد. لذا با توجه به پارامتر PRE و با در نظر گرفتن حداقل کربن در آلیاژ مورد استفاده، توصیه می شود محلهایی از بدنه پمپها که در معرض خوردگی حفره ای فرار گرفته اند با آلیاژ 317L پوشش داده شوند.

علاوه بر این تغییر جنس، انجام موارد توصیه شده در قسمتهای قبلی که منجر به کاهش ذرات معلق در محلول آمین می شوند، ضروری می باشد.

۷-۵) مسئله خوردگی سمپهای تخلیه آمین

جهت کاهش خوردگی این قسمت لازمتا قبل از هر چیز درب سمپ و یا Vent آن به محیط، در هنگام در سرویس بودن واحد به هیچ وجه باز نشود. سطح مایع در داخل سمپ در یک حد خاصی باید کنترل شود. مدفون بودن این مخازن در خاک میتواند شرایط بهتری را از نظر کاهش تشکیل قطرات کندانس بر روی دیواره داخلی آنها بوجود آورد هر چند که اثر قابل توجهی را نمی توان از آن انتظار داشت.

خسینه يك

«کوپن گذاری»

استفاده از کوپن (Corrosion Coupon) برای مطالعه و تعیین میزان خوردگی مواد آلیاژی موجود در مسیرهای سیستم آمن و همچنین ارزیابی آلیاژهای دیگر مورد نظر، توصیه شده. از روش‌های دیگر اندازه گیری خوردگی که امروز کاربرد فراوانی دارد، استفاده از پرابهای الکتریکی می‌باشد که می‌توانند میزان خوردگی را سریعاً و در هر زمان تعیین نموده و فرصت لازم جهت کنترل و کاهش خوردگی را بوجود آورند. لیکن به علت قابلیت مقایسه اطلاعات بدست آمده از کوپن گذاری با خوردگی واقعی در دستگاهها و در دسترس بودن کوپن‌ها، روش کوپن گذاری دارای ارزش ویژه‌ای می‌باشد.

۱-۱) اهداف کوپن گذاری:

توجیه اصلی آزمایشات خوردگی با کوپن را می‌توان بصورت زیر خلاصه نمود:

- الف) ارزیابی یا انتخاب مواد در یک محیط معین با یک کاربرد خاص.
- ب) ارزیابی فلزات و آلیاژهای جدید و قدیمی به منظور تعیین محیط‌های مناسب برای آنها.
- ج) کنترل مقاومت خوردگی مواد با خوردگی محیط.
- د) مطالعه مکانیزم‌های خوردگی با مقاصد تحقیقات و توسعه.

۱-۲) کوپن خوردگی:

اندازه و شکل نمونه‌ها متفاوت بوده و موقع انتخاب، سهولت کار و امکانات موجود در نظر گرفته می‌شود. نمونه‌ها می‌توانند بصورت مربع، مستطیل و دیسک استوانه‌ای باشند. نمونه‌هایی که بطور معمول استفاده می‌شوند دارای ضخامت $\frac{1}{8}$ اینچ، عرض $8/0$ اینچ و طول 13 اینچ می‌باشند. موقع مطالعه حفره دارشدن به واسطه وجود فاکتور احتمال در این نوع خوردگی نمونه‌های بزرگتر مناسب ترند. در

مطالعه ترکدار شدن، از کوپنهای با تنش باقیمانده خاص استفاده می‌شود.

۱-۳) آماده سازی سطحی:

در حالت ایده آل سطح کوپنهای بایستی مشابه سطح تجهیزات مورد استفاده در واحدها باشد. لکن این حالت معمولاً به ندرت امکان پذیر است، زیرا وضعیت سطح آلیاژهای تجاری بستگی به نحوه ساخت و تولید، متفاوت است. مقدار پوسته‌های سطحی یا اکسیدها و آلودگیهای سطحی نیز متفاوت است. به همین دلیل و همچنین به دلیل اینکه مقاومت خوردگی خود فلز نیز اهمیت دارد، معمولاً سطح فلز را قبل از آزمایش کاملاً تمیز می‌کنند. کوپنهای که بصورت استاندارد در بازار ارائه می‌شوند، بعلت اینکه قبل از بسته بندی تمیز شده و در محیط بسته بندی آن‌ها گاز نیتروژن دمیده شده، نیاز به آماده سازی و تمیز نمودن ندارند.

پرداخت کاری بوسیله سنباده ۱۲۰ یا معادل تقریبی آن روش متداولی برای آماده سازی سطحی است. با این سنباده سطح کوپن نه کاملاً صاف خواهد بود و نه زیر. در این عمل، نباید نمونه‌ها بیش از حد گرم شوند و بایستی بتوان گرمای آن را در دست تحمل نمود. فلزات نرم مثل سرب بوسیله کاغذ سنباده پرداخت کاری نمی‌شوند. در این موارد کاربرد یک مداد پاک کن سخت توصیه می‌شود. پرداخت کاری الکتریکی برای آزمایشات در شرایط عملی توصیه نمی‌شود.

۱-۴) اندازه‌گیری و توزین:

بعد از آماده سازی سطحی، ابعاد نمونه‌ها را بایستی به دقیقت اندازه‌گیری نمود؛ از مقدار سطح نمونه در فرمول محاسبه سرعت خوردگی استفاده می‌شود. سپس نمونه را در حلال مناسبی مثل استون پاک می‌کنند و بعد از خشک نمودن، با دقیقت $1/0$ میلی گرم وزن می‌کنند. بعد از توزین، نمونه‌ها را

بایستی فوراً در معرض محیط خورنده مورد نظر با در دسیکاتور قرار داد.

۵-۱) قراردادن کوپن در معرض محیط خورنده:

مهمترین نکات در این زمینه عبارتند از:

الف) محیط خورنده بایستی با کوپن در تماس قرار بگیرد.

ب) پیچ و مهره و لوازمی که برای نگهداری کوپن در محیط خورنده بکار می‌رود، در طول کوپن‌گذاری
نباید از بین بروند.

ج) سطح کوپن نباید در تماس با سطوح فلزی دیگر باشد، مگر آنکه مطالعه اثرات گالوانیکی مورد
نظر باشد.

۶-۱) تمیز کردن کوپنها بعد از آزمایش:

این عمل یکی از مهمترین مراحل در آزمایشات خوردگی است، زیرا تمیز نمودن کامل یا ناقص
محصولات خوردگی مستقیماً بر محاسبه سرعت خوردگی که بر اساس تغییر وزن کوپن صورت می‌گیرد،
مؤثر است. روش‌های تمیز کردن عبارتند از:

(۱) مکانیکی مثل کاردک زدن، برس زدن، سائیدن با مواد ساینده، ماسه پاشی و سائیدن با لاستیک.

(۲) شیمیائی که شامل استفاده از مواد شیمیائی و حلالها می‌شود.

(۳) الکتروولیتی، در این روش نمونه در یک محلول شیمیائی مناسب با اعمال جریان الکتریکی
 بصورت کاتد در می‌آید.

در عملیات تمیز سازی کوپنهای کربن استیل و استنلس استیل، ابتدا کوپنهای بوسیله تتراکلرید کربن
یا محلول دتر جنت گرم شستشو و چربی زدایی می‌شوند. سپس به همراه یک کوپن شاهد که قبلًاً وزن

شده، در محلول اسید کلریدیریک ۱۰ تا ۲۰ درصد که حاوی مقادیری بازدارنده است، تمیز می‌شوند. بازدارندهایی که در بازار وجود دارند و برای این منظور استفاده می‌شوند، انرژی ۹۹، محافظان سازه، ساخت شرکت هنکل می‌باشند. یک روش دیگر، استفاده از محلول جوشان ۲۰ درصد هیدروکسید سدیم به علاوه ۱۰ درصد پودر روی می‌باشد.

۱-۷) محاسبه سرعت خوردگی:

یک روش خوب بیان خوردگی باید دارای واحدهای متداول باشد، نحوه محاسبه آن آسان و احتمال خطاكم باشد، عمق نفوذخوردگی را بنمایاند و حتی الامکان نتیجه محاسبه اعداد صحیح بدون رقمهای اعشاری باشد. امروزه با توجه به موارد فوق، بیان سرعت خوردگی بصورت هزارم اینچ نفوذ در سال (mpy) متداول است. برای محاسبه mpy از فرمول زیر می‌توان استفاده نمود:

$$\frac{534W}{DAT} = \text{هزارم اینچ نفوذ در سال}$$

D = دانستیه نمونه، گرم بر سانتیمتر مکعب W = تقلیل وزن، میلی گرم

T = زمان آزمایش ، ساعت A = سطح کوپن، اینچ مربع

دانستیه چند فلز بر حسب گرم بر سانتیمتر مکعب عبارتست از:

$$7/94 = SS - 304 \quad \text{دانستیه کربن استیل}$$

$$7/86 = SS - 304 \quad \text{دانستیه چدن}$$

$$7/70 = SS - 410 \quad \text{دانستیه آهن}$$

$$7/98 = SS - 316 \quad \text{دانستیه نیکل}$$

خانم ۶۹

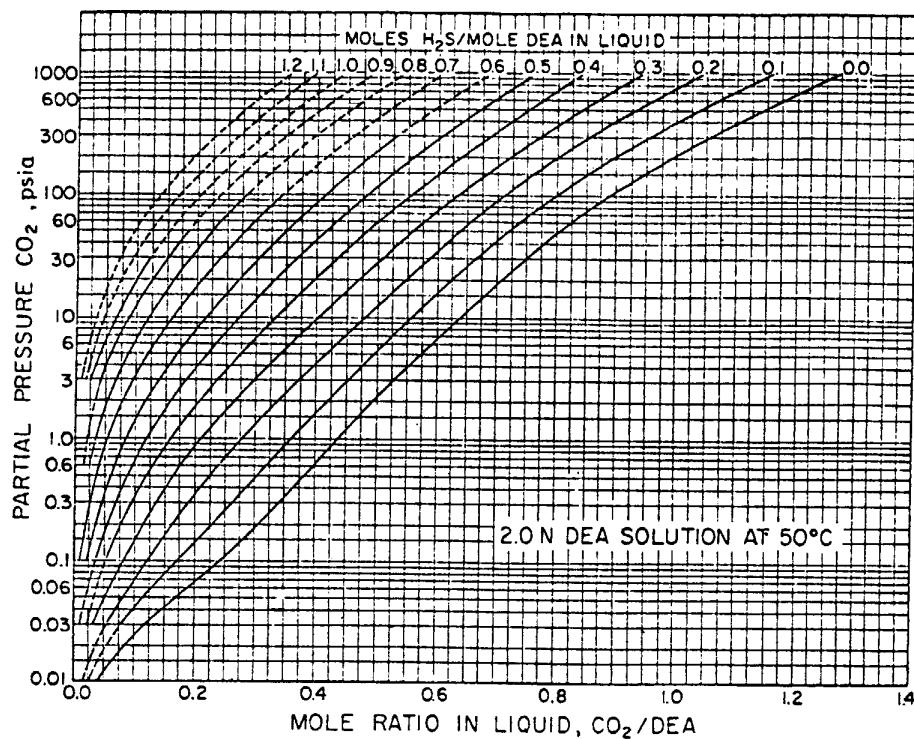
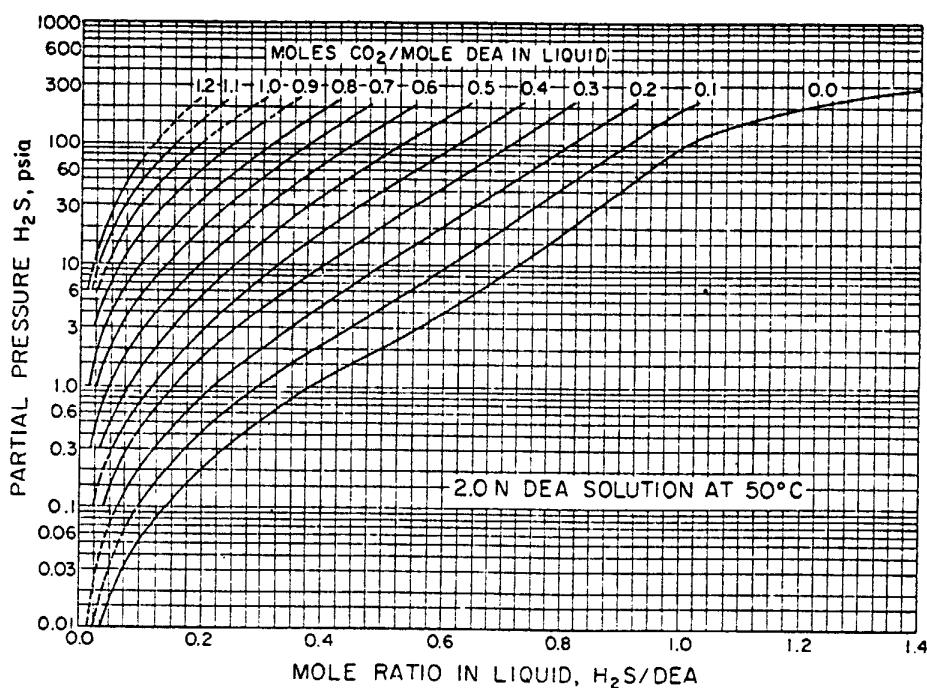
«نمودارهای تعادل گازهای CO_2 و H_2S »

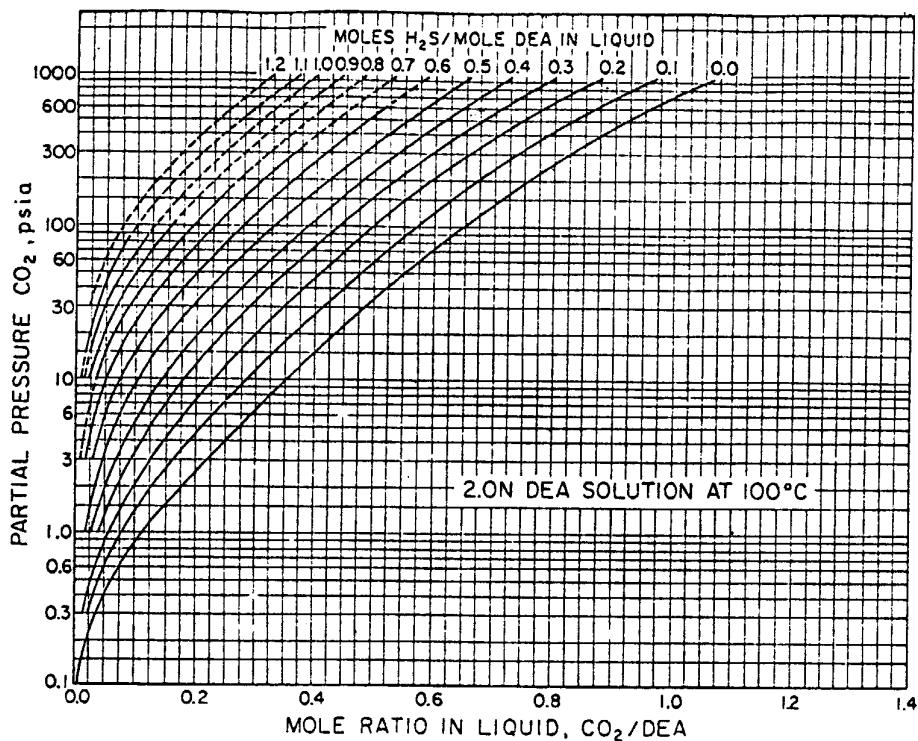
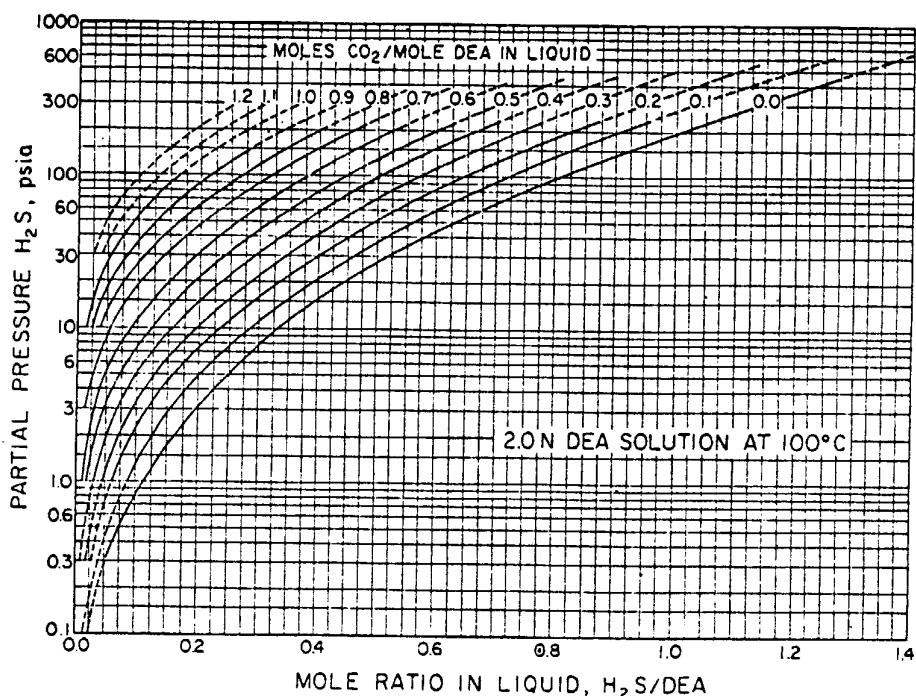
با محلولهای MEA و DEA

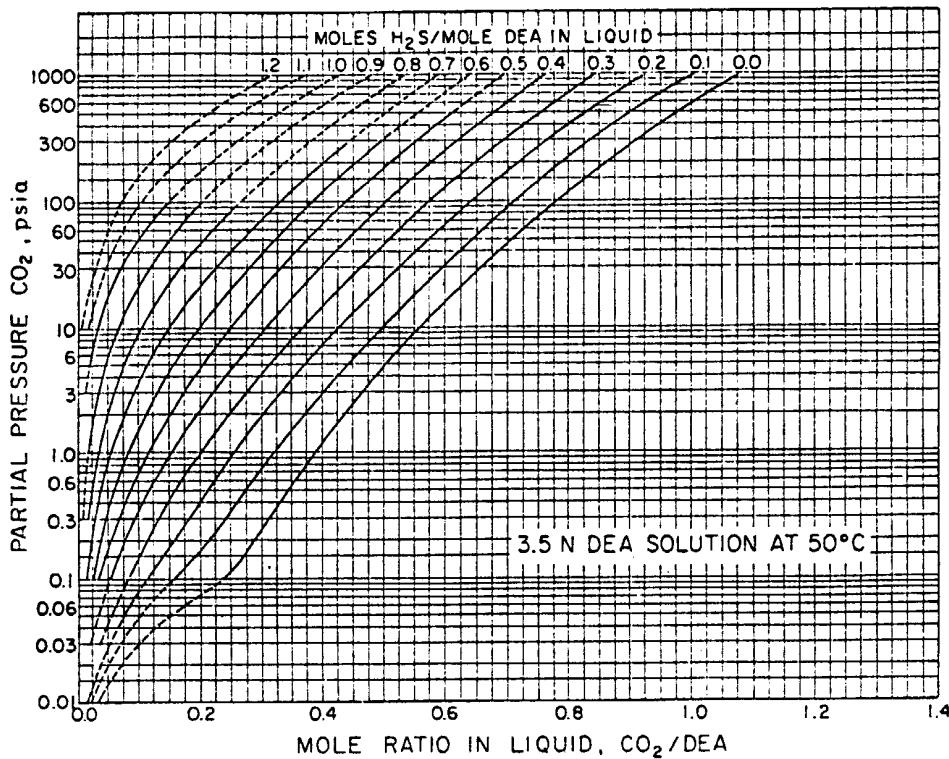
بمنظور تعیین حد اکثر بارگازهای اسیدی مجاز در آمین برای هر واحد بطور اختصاصی، می‌توان شرایط تعادلی محلول آمین و گاز ترش را در قسمت پائین برج جذب، جائیکه بعلت دمای بالا و فشار جزئی زیاد گازهای اسیدی (H_2S و / با CO_2) در شرایط حدی تعادل واقع می‌شود، مورد بررسی قرار دارد. سپس براساس توضیحاتی که در قسمت (۲ - ۴) متن ارائه گردید، گردش آمین در حدی انتخاب می‌گردد. که شرایط پائین برج در محدوده ۶۵٪ تا ۸۰٪ شرایط تعادل نهایی واقع شود.

بدین منظور، با در نظر گرفتن میزان گازهای اسیدی موجود در آمین تمیز (آن مقدار از گازهای اسیدی که در برج احیاء از محلول آمین دفع نشده‌اند) و تخمین دمای پائین برج جذب و با توجه به فشارهای جزئی H_2S و CO_2 گاز ترش ورودی به این قسمت، به کمک نمودارهای (الف) تا (ح) برای محلولهای DEA و نمودارهای (ط) تا (ص) برای محلولهای MEA مقدار مولهای H_2S با CO_2 را به ازای یک مول آمین در شرایط تعادل بدست می‌آوریم (۳۵).

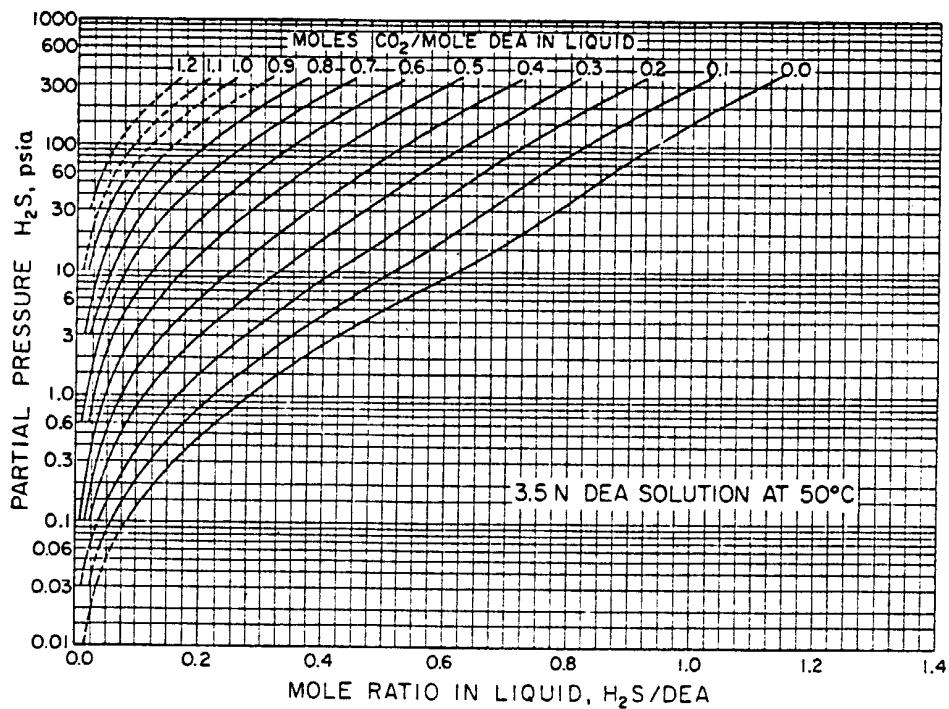
سپس با اعمال درصد تعادل مورد نظر در این قسمت برج، مقادیر جدید مولهای گازهای اسید را به ازای یک مول آمین بدست می‌آوریم. حال با توجه به بارگازهای اسیدی محلول آمین بر حسب درصدی از تعادل و با در نظر گرفتن مقدار گاز ترش که باید شیرین شود، مقدار آمین گردشی را بدست می‌آوریم. اینک، با توجه به جداول (الف) و (ب) و (ج) که نشانده‌نده گرمای واکنش H_2S و CO_2 با MEA و DEA می‌باشد، دمائی را که در ابتداء محاسبات تخمین زده بودیم را چک می‌کنیم. ممکن است چندین بار مجبور به انجام مراحل فوق شویم تا دمای پائین برج تماس به مقدار واقعی برسد.

نمودار (الف): حلالت H_2S با حضور CO_2 در ۲ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتيگرادنمودار (ب): حلالت CO_2 با حضور H_2S در ۲ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتيگراد

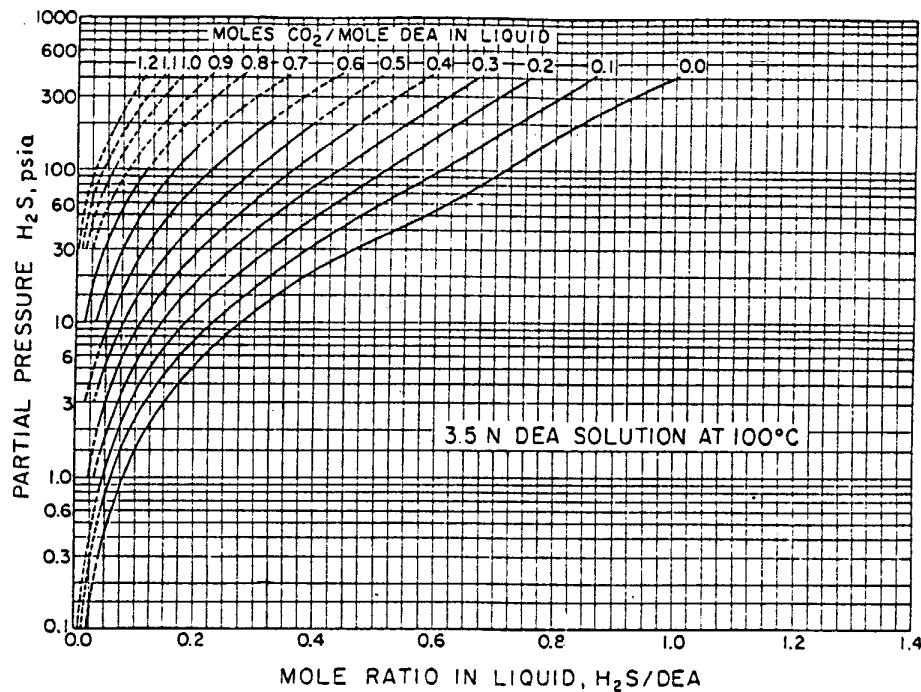
نمودار(ج): حلالت H_2S با حضور CO_2 در 2N DEA در دمای 100°C درجه سانتیگرادنمودار(د): حلالت CO_2 با حضور H_2S در 2N DEA در دمای 100°C درجه سانتیگراد



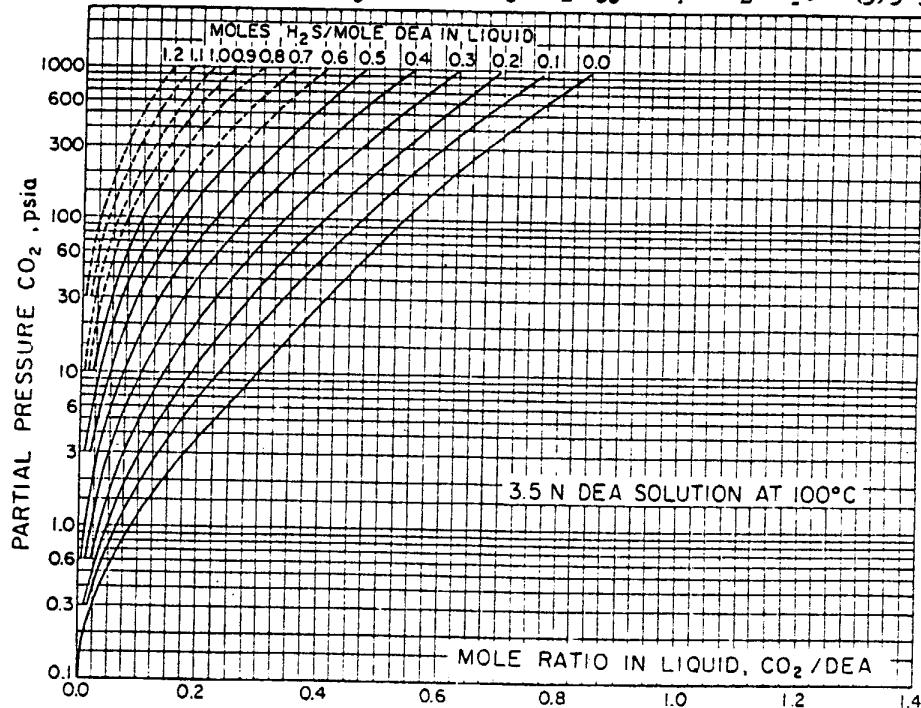
نمودار (ه): حلالت H_2S با حضور CO_2 در DEA ۳/۵ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتيگراد



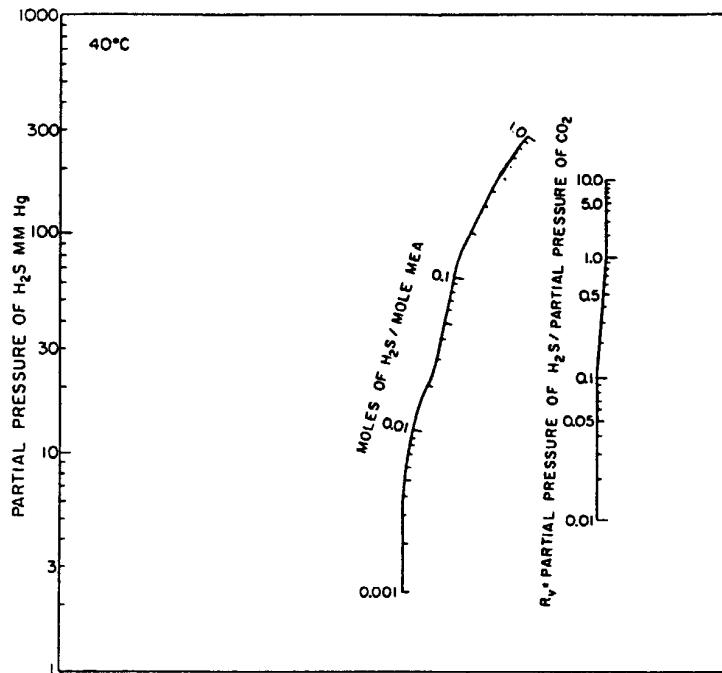
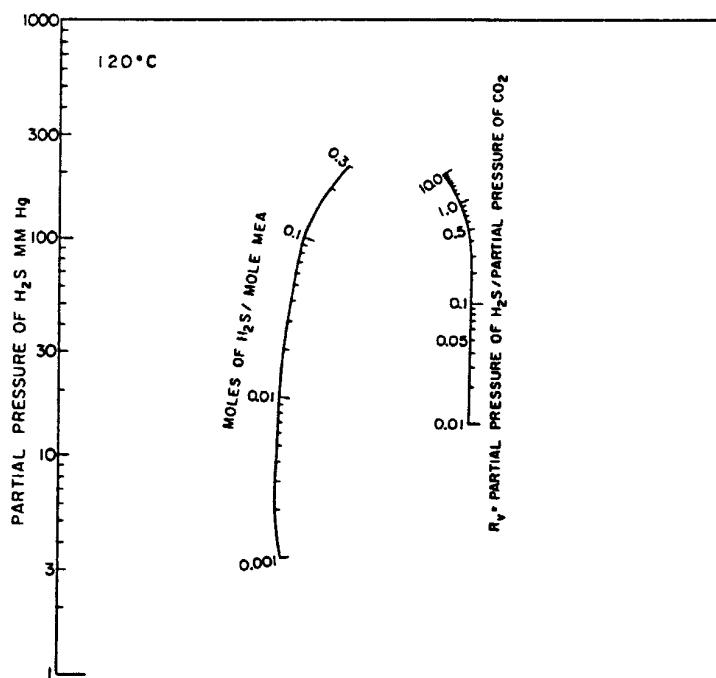
نمودار (و): حلالت CO_2 با حضور H_2S در DEA ۳/۵ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتيگراد

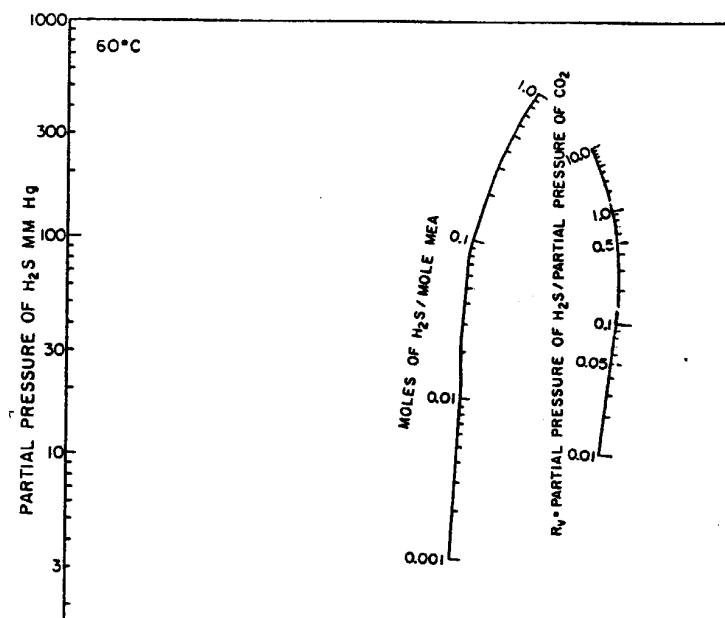
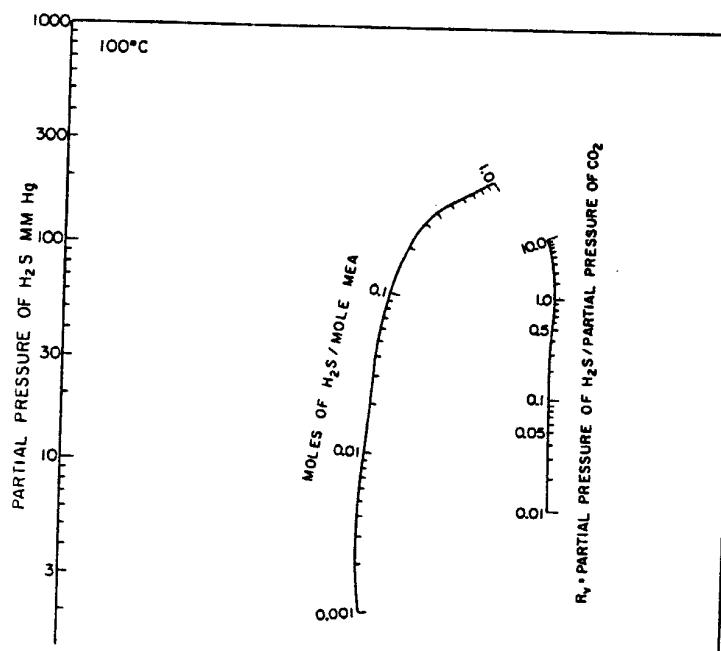


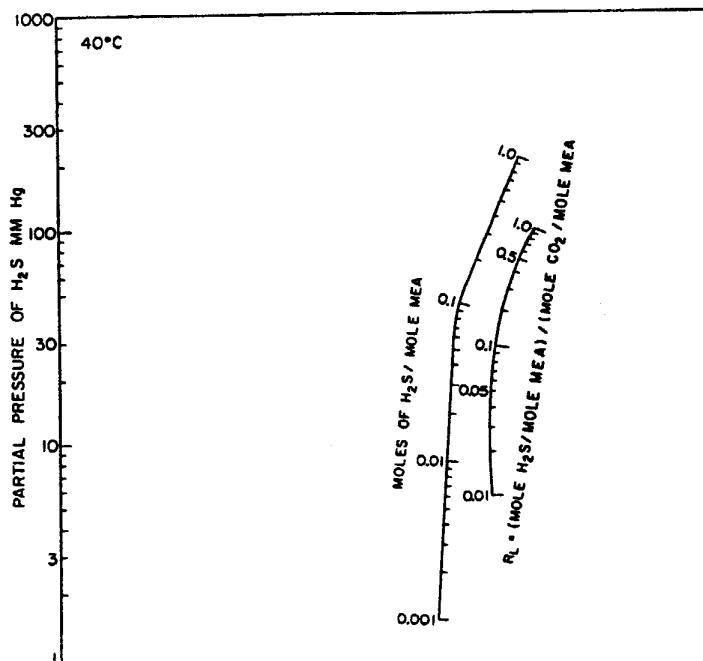
نمودار (ز): حلایت CO_2 با حضور H_2S در ۳/۵ نرمال در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد



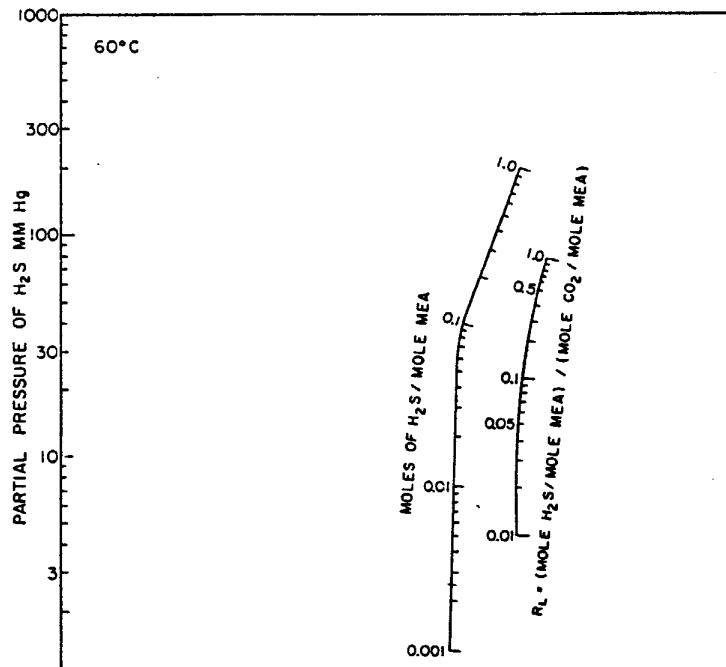
نمودار (ح): حلایت H_2S با حضور CO_2 در ۳/۵ نرمال در دمای ۵۰ درجه سانتیگراد

نمودار (ط): تعادل H_2S با CO_2 در ۱۵/۳ MEA در دمای 40°C درجه سانتیگراد در حضورنمودار (ج): تعادل H_2S با CO_2 در ۱۵/۳ MEA در دمای 120°C درجه سانتیگراد در حضور

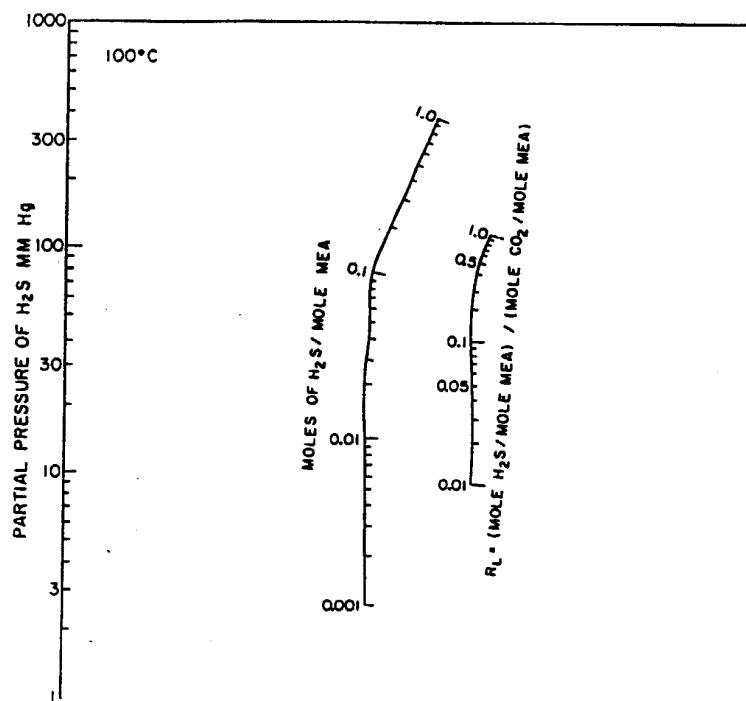
نمودار (ط): تعادل H_2S با 15/3 MEA در دمای ۶۰ درجه سانتيگراد در حضور CO_2 نمودار (ل): تعادل H_2S با 15/3 MEA در دمای ۱۰۰ درجه سانتيگراد در حضور CO_2



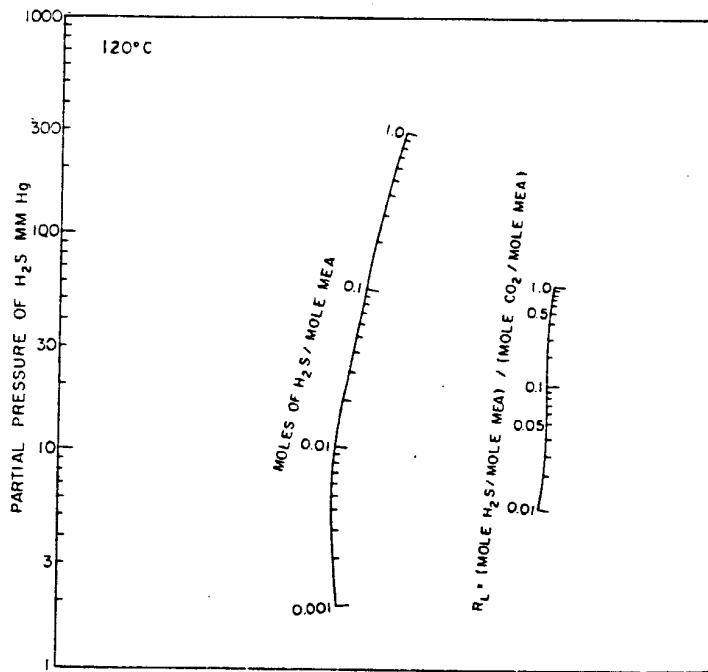
نمودار (م): تعادل CO_2 با $15/۳$ MEA در دمای ۴۰ درجه سانتيگراد در حضور H_2S



نمودار (ن): تعادل CO_2 با $15/۳$ MEA در دمای ۶۰ درجه سانتيگراد در حضور H_2S



نمودار (ق): تعادل H_2S با CO_2 در ۱۵٪/در دمای ۱۰۰ درجه سانتیگراد در حضور MEA ۱۵٪



نمودار (ص): تعادل H_2S با CO_2 در ۱۵٪/در دمای ۱۲۰ درجه سانتیگراد در حضور MEA ۱۵٪

جدول (الف) آنتالپی حلایت CO_2 در محلولهای CO_2 ، DEA

Normality of DEA Solution	α , Mole Ratio in Liquid, CO_2 / DEA						
	۰/۲	۰/۴	۰/۶	۰/۸	۱/۰	۱/۲	۱/۴
۰/۵	۵۶۲*	۵۱۶*	۴۳۱*	۳۶۴*	۳۰۸*	۲۹۰*	۲۲۹*
۲/۰	۶۰۵	۵۸۰	۴۶۳	۳۷۸	۳۱۲	۲۶۰	۲۲۹
۳/۵	۷۴۴	۶۳۶	۴۹۰	۳۹۰	۳۱۶	۲۶۶	۲۲۹
۵/۰	۸۲۱	۶۸۸	۵۱۳	۳۹۹	۳۱۹	۲۶۷	۲۲۹
۶/۵	۸۸۵	۷۱۹	۵۲۹	۴۰۵	۳۲۱	۲۶۷	۲۲۹
۸/۰	۹۳۹	۷۴۴	۵۴۱	۴۰۷	۳۲۲	۲۶۷	۲۲۹

* محاسبه شده در ۵۰ درجه سانتیگراد

جدول (ب): آنتالپی حلایت H_2S در محلولهای
 α , Mole Ratio in Liquid $-\Delta H_s$, Btu/lb H_2S
 H_2S/DEA

۰/۲	۶۰۴
۰/۴	۵۵۰
۰/۶	۵۰۶
۰/۸	۴۰۳
۱/۰	۲۰۸
۱/۲	۱۵۸
۱/۴	۱۳۹

جدول (ج): گرمای حلایت H_2S و CO_2 در محلولهای اتانول آمین

Acid gas	Amine	Heat of Reaction, Btu/lb gas
H_2S	MEA	820
H_2S	DEA	511
H_2S	TEA	400
H_2S	DIPA	475*
H_2S	DGA	674
CO_2	MEA	825**
CO_2	DEA	653
CO_2	TEA	630
CO_2	DGA	850

* در ۴۰ درجه سانتيگراد و ۰/۰ مول H_2S بر مول آمين** محاسبه شده در ۰/۰ مول CO_2 بر مول آمين

شیعیان

«چکیدهٔ یک تحقیق در
تعیین هکانیزم فساد
DEA

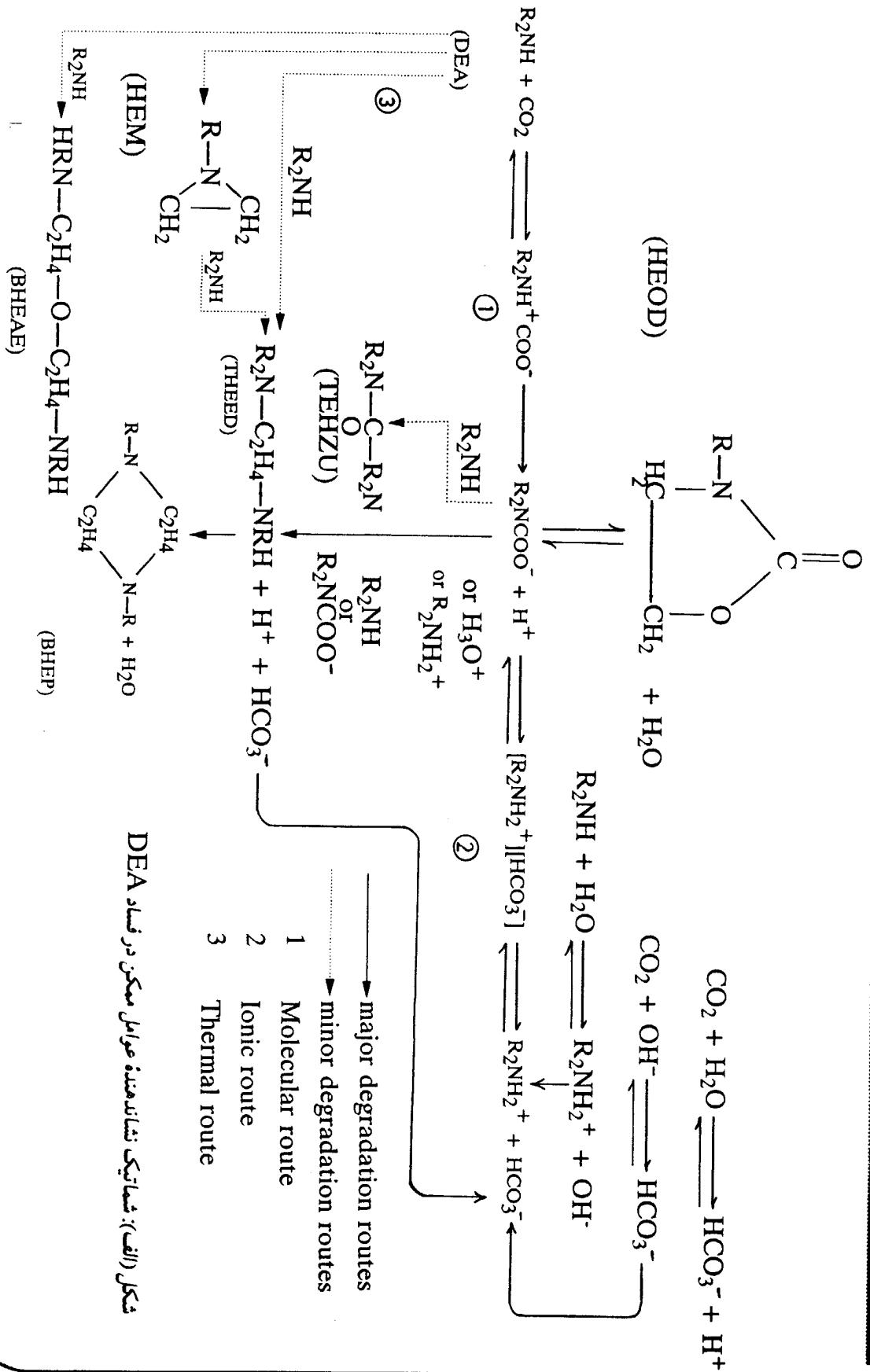
Malcolm L. Kennard

Axel Meisen

دپارتمان مهندسی شیمی دانشگاه (British Columbia) کانادا

تبدیل برگشت ناپذیر DEA به ترکیبات ناخواسته را فساد می‌گویند. اگر چه ادعا می‌شود که از نظر فساد دارای رفتار خوبی است، اما بسیاری از واحدهای تصفیه گاز مشکلاتی را در رابطه با محلول DEA متحمل می‌شوند. مقادیر قابل توجهی از DEA در طی فساد تلف می‌شود و تجمع تولیدات فساد موجب رسوبگذاری در دستگاهها و کاهش بازدهی آنها شده و حتی بعضی از تولیدات فساد می‌توانند سبب خوردنگی شوند. مخارج مستقیم و غیر مستقیم منتجه از فساد DEA قابل ملاحظه است. بنابراین درک دقیق از فساد و روش‌های پیشگیری از آن ضروری است. نمودار (الف) نشاندهنده واکنش‌های اصلی است که فساد DEA را در اثر CO_2 سبب می‌شوند. بعضی مراحل واکنش را نمی‌توان کاملاً اثبات کرد، چراکه این مراحل بر اساس وجود کاریامات شکل گرفته‌اند و متأسفانه پیدا نمودن و تفکیک کاریامات امری غیر ممکن است.

بطورکلی، نتایج آزمایشات نشان می‌دهند که DEA در اثر سه عامل فاسد می‌شود: «عامل مولکولی» سریع، «عامل یونی» که آهسته تر عمل می‌کند، و «عامل حرارتی» که بسیار آهسته است. عامل مولکولی شامل واکنش مستقیم CO_2 با DEA و تولید کاریامات می‌باشد، در حالیکه عامل یونی، موجب تشکیل کاریامات از نمک آمینی $\text{R}_2\text{NH}_2^+ \text{HCO}_3^-$ می‌شود. پس از آن، کاریامات به آرامی تجزیه شده و THEED را بوجود می‌آورد که نهایتاً با از دست دادن آب، BHEP را تولید می‌کند. HEOD یک محصول جانبی است که با آب زدایی داخلی کاریامات تولید می‌شود. عقیده براین است که تشکیل HEOD در فساد کلی DEA مشارکتی ندارد. عمل کاتالیز نمودن فساد DEA به THEED و از BHEP به THEED CO_2 را در طی تشکیل کمپلکس‌های کاریامات بعهده دارد.



شکل (الف): شماتیک نشانه هنده عوامل ممکن در فساد DEA

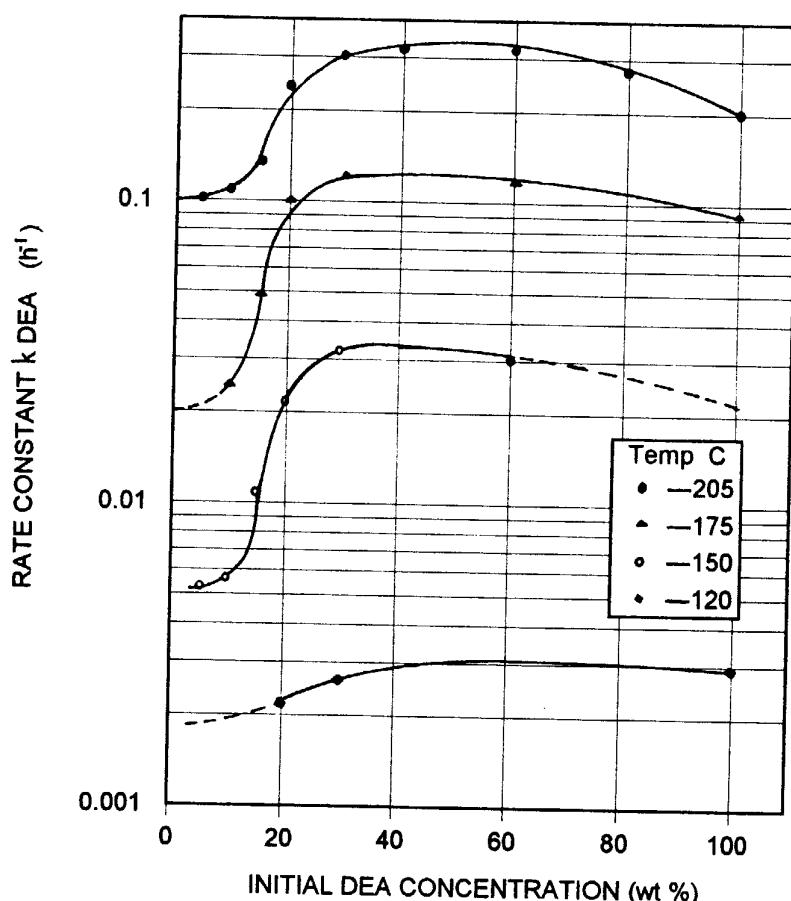
تحلیل مشاهدات آزمایشات ارتباط k_{DEA} به غلظت

با مراجعه به نمودار (ب)، سه محدوده محزا را می‌توان مشاهده نمود.

- (۱) محدوده $10\text{-}10\%$: در این محدوده عامل اصلی فساد همان عامل یونی آرام است.
- (۲) محدوده $10\text{-}30\%$: همچنانکه غلظت افزایش می‌یابد، سرعت فساد با ترکیب عوامل یونی و مولکولی افزایش می‌یابد که توجیه آن توسعه عامل مولکولی است. بنابراین k_{DEA} کلی حاصل جمع مقادیر k برای دو واکنش فساد موازی می‌باشد. k_{DEA} نشان دهنده ثابت سرعت واکنش‌های فساد می‌باشد.

$$k_{DEA} = k_{DEA \text{ ionic}} + k_{DEA \text{ mol.}}$$

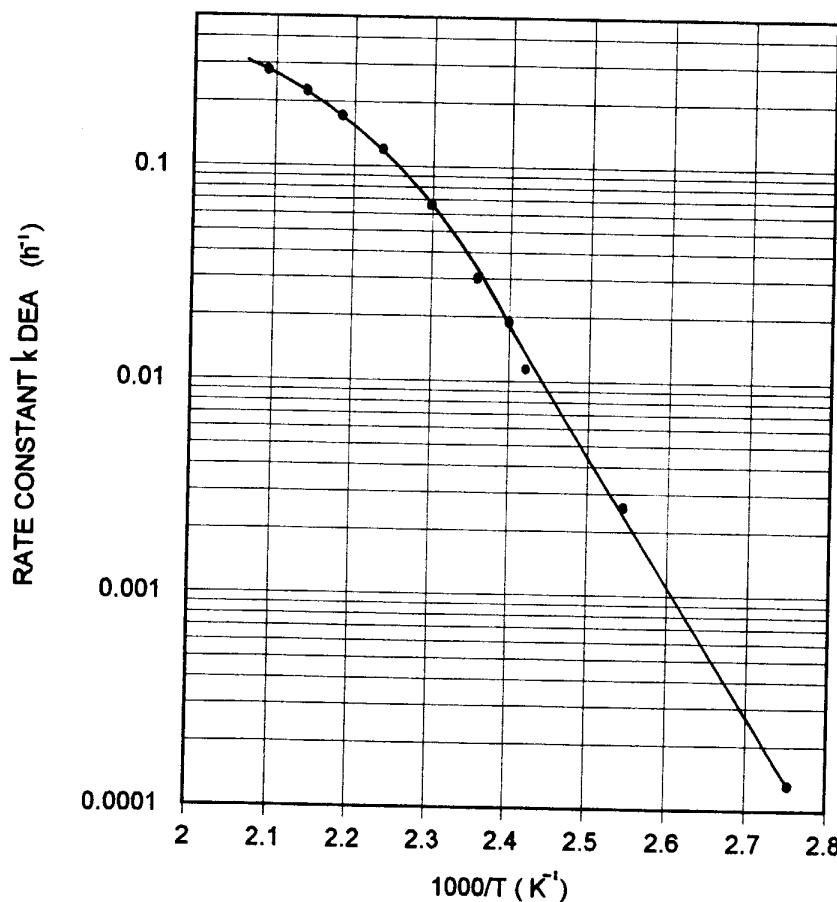
- با توجه به اینکه عامل حرارتی بسیار کنترل از هر کدام از عوامل یونی یا مولکولی عمل می‌کند، سهم آن در این فساد بسیار کوچک و قابل صرفنظر است.
- (۳) محدوده $30\text{-}100\%$: همچنانکه غلظت DEA افزایش می‌یابد (و غلظت آب کاهش می‌یابد) واکنش توسط آب محدود می‌شود.



شکل (ب): K_{DEA} بعنوان
تابعی از غلظت اولیه DEA و
 $317\text{Kpa} CO_2$ دما

نمودارهای آرنسپوس:

همانگونه که در نمودار (پ) مشاهده می شود، اعداد بدست آمده در دماهای بالا انحرافی را از روند خطی نشان می دهند. یک دلیل این انحراف می تواند کاهش حلالت CO_2 و نتیجتاً محدود شدن غلظت CO_2 باشد. دلیل احتمالی دیگر، آن است که عامل یونی با افزایش دما قوت می باید (طبق جدول (الف)) که علتشن کاهش تشکیل R_2NCOO^- تولیدی بوسیله عامل مولکولی است. در این جدول مقادیر ثابت سرعت واکنش فساد k_{DEA} در چندین دما و غلظت محلول اولیه مختلف ذکر شده اند.



شکل (پ): نمودار آرنسپوس برای یک محلول ۱۳۰ Wt% از CO_2 در فشار 4137 Kpas فساد می شود.

تغییر غلظت DEA نسبت به زمان:

در تستهای مختلف مشاهده شد که در دماهای بالا نمودار شبکه لگاریتمی غلظت DEA نسبت به زمان فقط برای چند ساعت خطی بود و پس از آن شروع به تغییر فرم به شکل منحنی نمود. این نشان می‌دهد که در طی پیشرفت واکنش، واکنش فساد شبکه درجه یک اولیه بازداشت می‌شود. این بازداشتگی می‌تواند بدلاً لائل زیر باشد.

جدول (الف): مقایسه k_{DEA} برای تستهای حرارتی و استاندارد

DEA concen,wt %	temp,c	k_{DEA}, h^{-1}			
		molec	ionic	std	molec+ ionic
100	205	0.195		0.195	
66.7	205	0.175		0.3	
40	205	0.168		0.32	
30	205	0.14	0.104	0.29	0.244
30	175	0.075	0.025	0.121	0.10
30	150	0.0203	0.0053	0.031	0.0253

۱) در دماهای بالا غلظت CO_2 در حدود $\frac{\text{gr CO}_2}{\text{gr DEA}} \approx 2\%$ است (در تستهای مختلف مشخص

شد که کاهش مقدار CO_2 از $\frac{\text{gr CO}_2}{\text{gr DEA}} \approx 2\%$ سبب افت k_{DEA} می‌شود).

۲) به اثبات رسیده که حضور ترکیبات فساد، واکنش فساد در دماهای بالا را با جذب قسمتی از CO_2

در دسترس کاهش می‌دهد.

۳) در طی واکنشهای فساد، CO_2 به HCO_3^- تبدیل می‌شود که این از طریق تشکیل محصولات

فساد و R_2NCOO^- صورت می‌گیرد. بنابراین تولید R_2NCOO^- بیشتر، باید از طریق عامل یونی که

آهسته تراز روند کلی است صورت پذیرد.

۴) همچنانکه واکنش پیش می‌رود، مخلوط اسیدی تر می‌شود که این بعلت جذب CO_2 بیشتر و کاهش DEA در محلول می‌باشد. (اگرچه THEED, BHEP قلیائی اند، اما جهت تولید یک مول از BHEP و یا THEED نیاز به دو مولکول از DEA است؛ بنابراین تعداد اجزاء قلیائی کاهش می‌یابند). آزمایشات نشانگر کاهش نرخ فساد با کاهش PH می‌باشند. جدول (ب) عوامل اصلی فساد را در شرایط مختلف بطور خلاصه نشان می‌دهد.

جدول (ب) عوامل فساد DEA در شرایط مختلف

temp °c	DEA concen.wt%	total press.psi	route ^a	Limiting Compd
90-175	0-10	600	ionic	---
90-175	10-30	600	ionic+molec	---
90-175	30-100	600	mainly molec	H_2O
175-250	0-10	600	ionic+thermol ^b	---
175-250	10-30	600	ionic+therm.+molec	CO_2
175-250	30-100	600	ionic+therm.+molec ^c	$\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O}$

(a) عوامل عبارتند از:



(b) در دماهای بالا عامل حرارتی شروع به شرکت در فساد می‌کند، اگرچه فقط در محدوده کوچکی.

(c) در دماهای بالا و غلظتهای DEA بیش از 30%، عامل یونی نقش بیشتری را در فساد بازگشایی می‌کند

نسبت به دماهای پائین. در جاییکه عامل مولکولی در بیشتر فسادها شرکت دارد.

مدل سینتیکی

مفهوم از ارائه مدل سینتیکی پیشگوئی کمیتی فساد **DEA** و تولید ترکیبات فساد آن است. با توجه به پیچیدگی مکانیزم فساد (شکل (الف)), موارد ذیل کمک خوبی جهت سادگی مطلب خواهند بود: ۱) تحت شرایط صنعتی، تجاوز از دمای 150°C غیر متحمل است. از آنجاکه معادله آرنیوس در دماهای بیش از 175°C در این بحث تطابق نمی‌کند، این مدل سینتیکی فقط تا دمای 175°C قابل استفاده می‌باشد.

۲) اثر CO_2 در غلظت بیش از $\frac{\text{gr CO}_2}{\text{gr DEA}} / 2 \times 0$ می‌تواند ناچیز شمارده شود. این حالت در دماهای پائین و فشار جزئی CO_2 بالا کسب می‌شود.

۳) با این فرض که فساد **DEA** توسط یک واکنش شبه درجه یک صورت می‌گیرد، نتایج آزمایشات گویای این هستند که DEA با غلظت اولیه k_{DEA} غیر مرتبط نیست (نمودار (ب)). برای محاسبه این اثر، یک سری از نمودارهای آرنیوس مشابه با نمودار (ت) را می‌توان مد نظر قرار داد.

۴) تعادل بین CO_2 و DEA و تشکیل R_2NCOO^- بعنوان موارد ثانویه می‌باشند.

بنابراین، ممکن است از واکنشهای سریع اولیه در مقایسه با واکنشهای فساد آهسته صرفنظر شود.

۵) برای سادگی در این مدل بجای **DEA** از یون کاربامات، R_2NCOO^- استفاده می‌شود.

۶) هر دو عوامل یونی و مولکولی، محصول فساد مشابهی را تولید می‌کنند.

۷) با توجه به اینکه عامل حرارتی بسیار آهسته‌تر از دیگر عوامل عمل می‌کند، می‌شود از آن صرفنظر

کرد. با توجه به این ساده سازیها، واکنشهای فساد را می‌توان با معادلات ذیل در نظر گرفت:



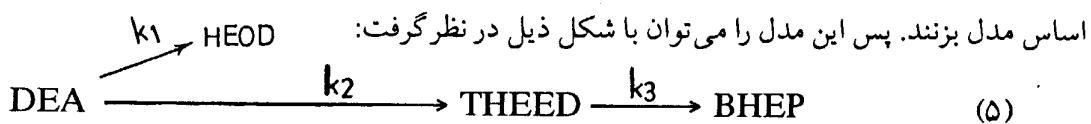
k''



این واکنشها معادله سرعت مقابله را می‌سازند:

$$\frac{-d(\text{DEA})}{dt} = (k + k'')[\text{DEA}] - k'[\text{HEOD}] \quad (4)$$

و آنگونه که بوسیله آزمایشات مشخص شد، شبه درجه یک نیست، برای رفع این مشکل تصمیم گرفته شد که تولید HEOD را یک واکنش برگشت ناپذیر در نظر بگیریم. این حالت را می‌توان با آزمایشات به اثبات رساند، چراکه در دماهای پائین، تعادل بین R_2NCOO^- و HEOD در مدت زیاد هم کسب نمی‌شود که علت آن ثابت نشدن غلظت HEOD است. علاوه بر این، غلظت HEOD در مقایسه با DEA بسیار کمتر است و خطاهای کوچک در تعیین غلظت HEOD نباید صدمه‌ای به اساس مدل بزنند. پس این مدل را می‌توان با شکل ذیل در نظر گرفت:



این مدل در محدوده دمایی ۹۰ تا ۱۷۵ درجه سلسیوس و غلظت DEA از ۰ تا ۱۰۰ درصد وزنی و بار بیشتر از $\frac{\text{gr DEA}}{\text{gr CO}_2} > 2/0$ صدق می‌کند.

معادلات سرعت مربوط به این مدل بدین صورت می‌باشند:

$$\frac{d[\text{DEA}]}{dt} = - (k_1 + k_2)[\text{DEA}] \quad (6)$$

$$\frac{d[\text{HEOD}]}{dt} = k_1[\text{DEA}] \quad (7)$$

$$\frac{d[\text{THEED}]}{dt} = k_2[\text{DEA}] - k_3[\text{THEED}] \quad (8)$$

$$\frac{d[\text{BHEP}]}{dt} = k_3[\text{THEED}] \quad (9)$$

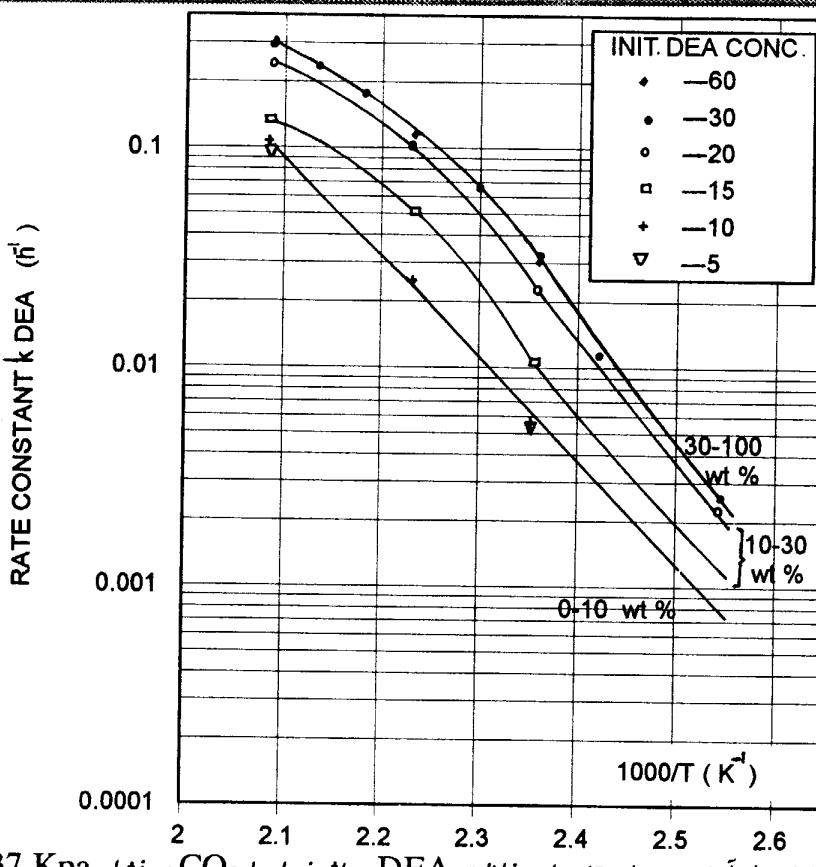
و پس از حل معادلات خواهیم داشت:

$$[\text{DEA}] = [\text{DEA}]_0 e^{-(k_1 + k_2)t} \quad (10)$$

$$[\text{HEOD}] = [\text{DEA}]_0 \frac{k_1}{k_1 + k_2} (1 - e^{-(k_1 + k_2)t}) \quad (11)$$

$$[\text{THEED}] = [\text{DEA}]_0 \frac{k_2}{k_3 - (k_1 + k_2)} (e^{-(k_1 + k_2)t} - e^{-k_3 t}) \quad (12)$$

$$[\text{BHEP}] = [\text{DEA}]_0 \left(\frac{k_2}{k_2 + k_1} \left(1 - \frac{k_3}{k_3 - (k_1 + k_2)} e^{-(k_1 + k_2)t} \right) - \frac{k_1 + k_2}{k_3 - (k_1 + k_2)} e^{-k_3 t} \right) \quad (13)$$



نمودار (ت) نمودار آرنیوس برای تغییرات غلظت DEA در اثر فساد با CO_2 در فشار 4137 Kpa

استفاده از این معادلات و نتایج آزمایشگاهی امکان محاسبه مقادیر k های مختلف را می دهد.

نمودارهای (د) تا (ر) نمودارهای آرنیوس را برای k_1 و k_2 و k_3 نمایش می دهند. آنچنانکه انتظار می رود،

نمودارها برای k_1 و k_2 شباهت به سه محدوده قابل مشاهده در نمودار آرنیوس k_{DEA} (نمودار (ت))

دارند. بطور کلی، منحنی پائینی، در برگیرنده محدوده غلظتی ۰-۱۰٪.wt از DEA و منحنی بالائی،

در برگیرنده محدوده غلظتی ۳۰-۱۰۰٪.wt می باشند. برای غلظتهایی در محدوده ۱۰-۳۰٪.wt از

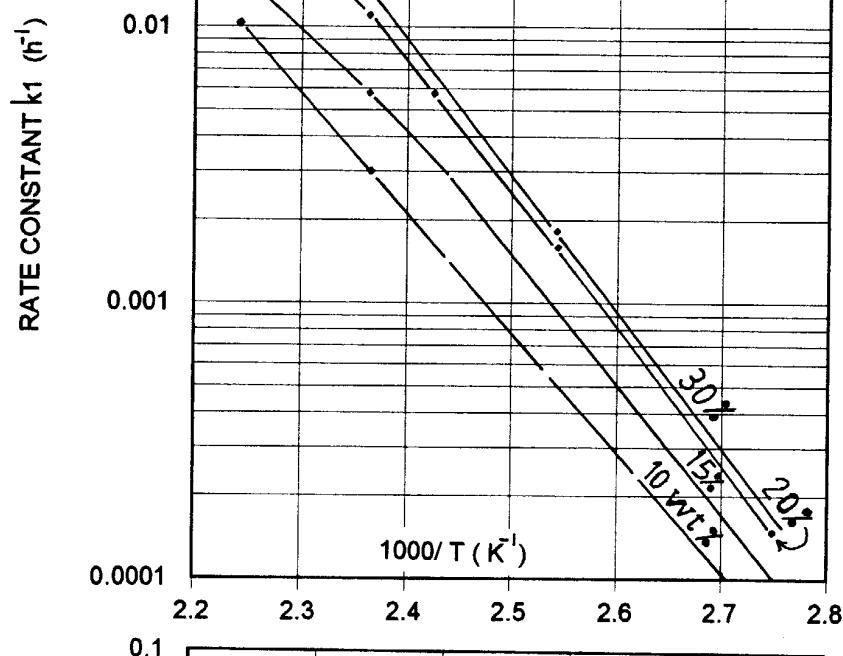
DEA چندین منحنی وجود دارند. نمودار آرنیوس برای k_3 (نمودار (ر)) متأثر از غلظت DEA نبوده و

میل به تأیید این حقیقت که THEED از BHEP تولید می شود، دارد. جالب اینکه، بیرون یابی برای

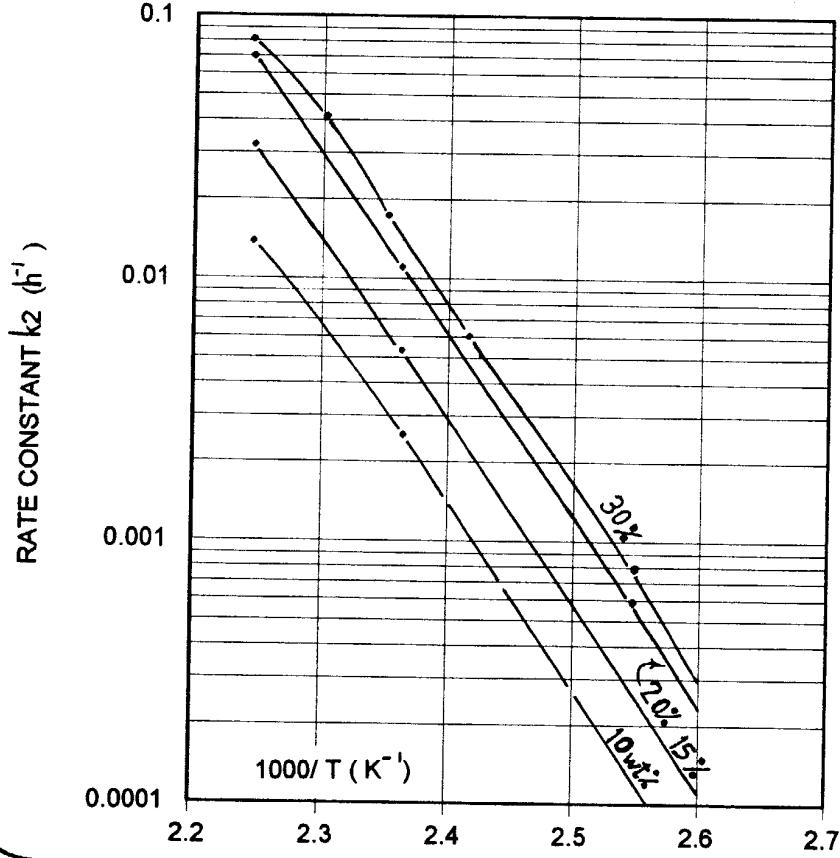
۲۰۵°C، مقداری را می دهد که بسیار نزدیک به آنچه که با استفاده از نتایج تستهای قبلی، در جائیکه

تحت حضور BHEP تجزیه گشت، می باشد.

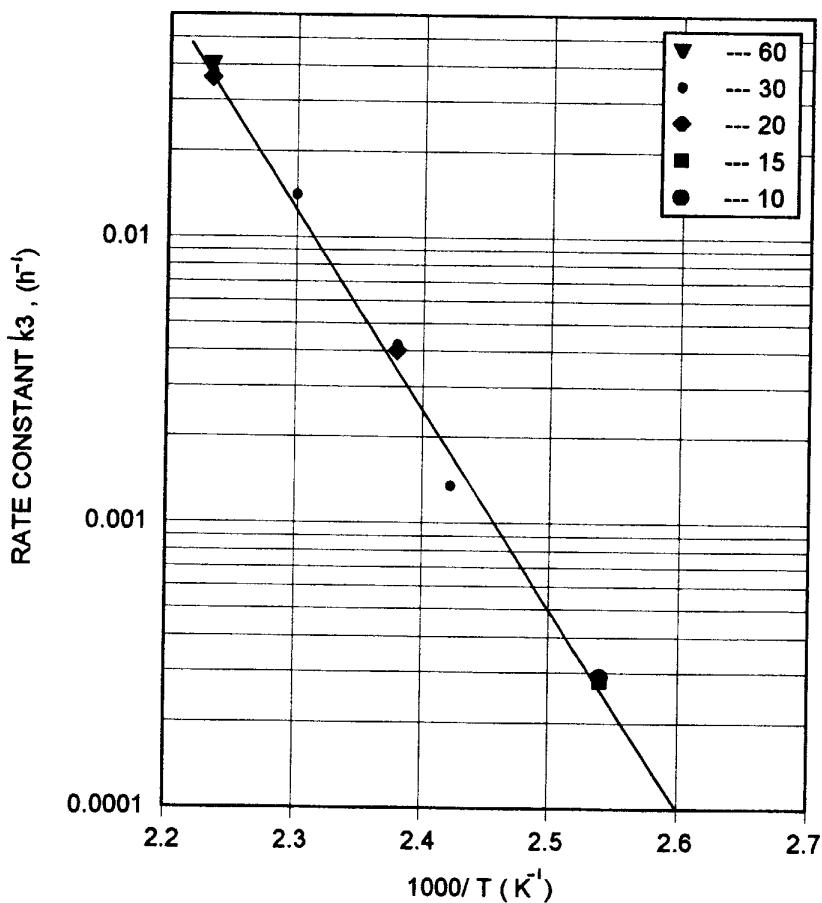
شکل (د): نمودار آرنیوس برای K_1



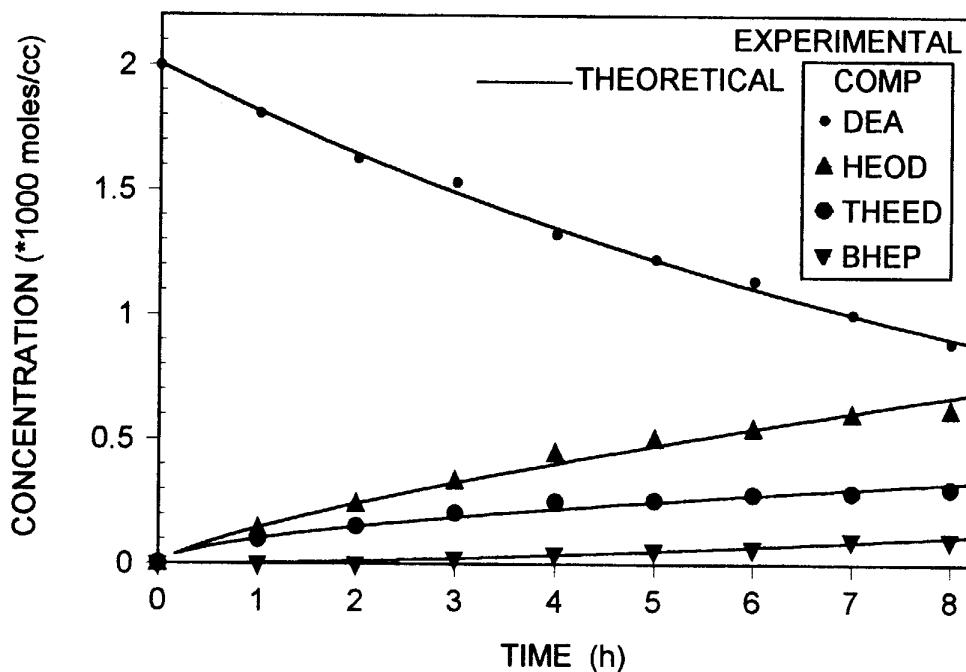
شکل (ذ): نمودار آرنیوس برای K_2



با استفاده از این نمودارها (نمودارهای (د) تا (ر)) و معادلات (۶) تا (۱۲)، فساد DEA می‌تواند برای یک سری شرایط پیشگوئی شود. این مدل یک پیشگوئی خیلی خوبی از غلظت DEA و ترکیبات اصلی فسادش برای زمانهای مختلف واکنش بدست می‌آورد. برای مثال، نمودار (ز) نشان دهنده یک مقایسه بین نتایج آزمایش و پیشگوئیهای مدل برای فساد محلول ۲۰٪ از DEA در دمای ۱۴۰°C می‌باشد. در دیگر حالتها با این مدل مقادیر بیشتری برای غلظت HEOD نسبت به مقادیر واقعی نشان می‌دهد. در این مورد انتظار می‌رود که علت، محسوب نکردن واکنش برگشتی HEOD به DEA، یا صحیح‌تر آن R_2NCOO^- باشد.



نمودار (ر): نمودار آرنیوس در غلظت‌های اولیه DEA مختلف برای k_3



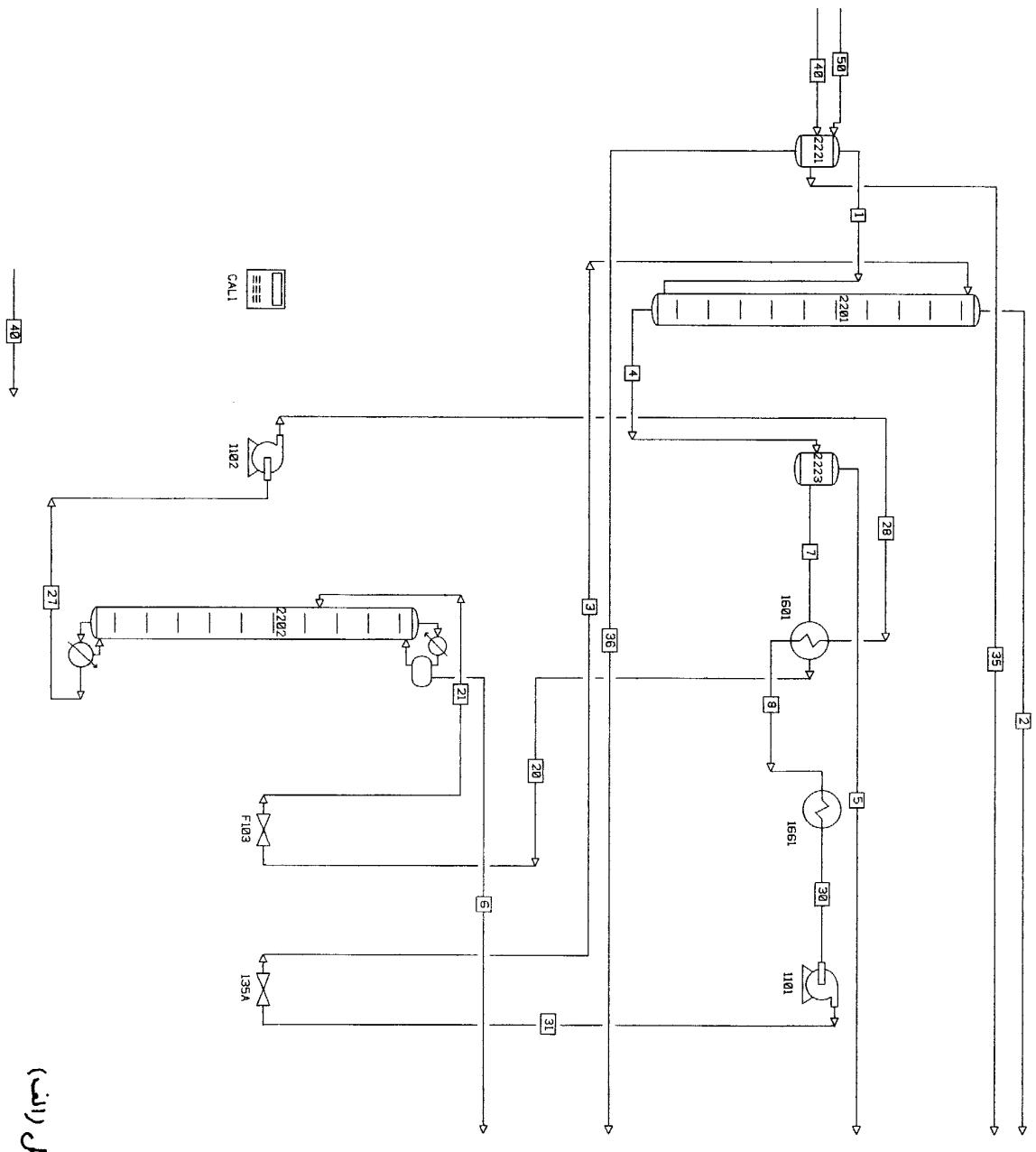
نمودار (ز) - مقایسه مقادیر آزمایشگاهی و مقادیر تئوری غلظت‌های DEA و HEOD و THEED و BHEP بصورت تابعی از زمان (۲۰w%DEA در فشار ۴۱۳۷kpa و ۱۴۰EC)

خانم جهارم

«ورودی و خروجی پرناہه
شپیه‌سازی یک واحد تصفیه‌گاز
پالایشگاه شهید هاشمی نژاد»

برنامه PRO-II یکی از برنامه‌های معترف و قابل اعتماد در شبیه‌سازی و طراحی پروسه‌های شیمیائی صنایع پتروشیمی، پالایش و گاز است. این برنامه دارای فایلهای اطلاعاتی گستردۀ ای است که مشخصات فیزیکی و شیمیائی ترکیبات شیمیائی مختلف را در خود جای داده است. روش‌های ترمودینامیکی بسیاری برای تعیین مشخصات ترکیبات شیمیائی از طریق این برنامه در دسترس می‌باشند. برای محاسبات تعادل فاز گاز دارای H_2S و CO_2 با محلول آمین، به توصیه PRO-II از روش Kent-Eisenberg باید استفاده نمود. در این روش، مقادیر K تعادل با استفاده از مدل Amine دانسیته و انتالپی بخار با روش SRK صورت می‌گیرد.

بمنظور شبیه‌سازی یک واحد تصفیه گاز پالایشگاه شهید هاشمی نژاد، کلیه شرایط از قبیل غلظت محلول آمین، مشخصات گاز ترش و شیرین، دما و فشار در قسمتهای مختلف و دبی جریانها در عملیات عادی واحد مشخص شد و در هنگام نوشتن برنامه ورودی شبیه‌سازی مورد استفاده قرار گرفتند. در شکل (الف) کلیه جریانهای ورودی و خروجی دستگاهها رسم و هر کدام با شماره خاصی شناسانده شده‌اند که با توجه به آنها می‌توان مشخصات جریانهای مورد نظر را از صفحات بعدی بدست آورد. در این برنامه با درنظر گرفتن ۴ سینی ایده‌آل برای برج جذب و ۸ سینی ایده‌آل برای برج احیاء نتایج بسیار مشابهی با شرایط حقیقی از نظر پروفیل دما در طول برجها و غلظت H_2S و CO_2 در جریانها بدست آمد. مطالب ارائه شده در این قسمت با درنظر گرفتن میزان آمین گردشی در حدی که بارگازهای اسیدی در آمین کثیف برابر ۵٪ (مول گازهای اسیدی به مول DEA) بشود، حاصل شده است.



شكل (الف)

PPPP	RRRR	OOO	/	III	III	R
P P	R R	O O		I	I	
P P	R R	O O		I	I	
PPPP	RRRR	O O		I	I	
P	R R	O O		I	I	
P	R R	O O		I	I	
P	R R	OOO	/	III	III	

VERSION 3.32

*

SIMULATION SCIENCES INC.

*

*

* INTERNATIONAL CORP. HEADQUARTERS MID-USA/VIRGIN ISLANDS

*

* BREA, CALIF, USA HOUSTON, TEXAS, USA

* PHONE (714) 579-0412 PHONE (713) 683-1710

* (800) 827-7999 (USA) (800) 231-2754 (USA)

* (800) 427-4672 (CALIF.) FAX (713) 683-6613

* (800) 443-4418 (CANADA)

* FAX (714) 579-0236 DENVER

* PC BBS (714) 579-7415 -----

* EAST USA/EAST CANADA AURORA, COLORADO, USA

* ----- PHONE (303) 750-1000

* NEWTOWN SQUARE, PA, USA FAX (303) 750-1935

* PHONE (215) 359-0801

* (800) 237-4371 (USA)

* (800) 648-8883 (CANADA)

* FAX (215) 359-0806

* PACIFIC RIM/WEST CANADA SIMSCI (SM) JAPAN K.K.

*

* BREA, CALIF, USA TOKYO, JAPAN

* PHONE (714) 579-0412 PHONE 813-3432-4631

* (800) 827-7999 (USA) TELEX J22274

* (800) 427-4672 (CALIF.) FAX 813-3432-4633

* (800) 443-4418 (CANADA)

* FAX (714) 579-7468

* SOUTH AMERICA

*

* CARACAS, VENEZUELA

* PHONE 58-2-283-8833

* FAX 58-2-283-8911

*

R - PRO/II IS A REGISTERED MARK OF SIMULATION SCIENCES INC.

SM - SIMSCI IS A SERVICE MARK OF SIMULATION SCIENCES INC.

(c) COPYRIGHT 1988, UPDATED 1989, 1990, 1991, 1992, AND 1993,

SIMULATION SCIENCES INC.

ALL RIGHTS RESERVED

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT
PROBLEM

R
PRO/II VERSION 3.32
INPUT
SOURCE LISTING

PAGE S
386/

```
*****  
***** PRO/II Keyword File created by PC Interface *****  
***** (WRITE.EXE ver. 08/25/92) *****  
*****  
TITLE PROJECT=SIMULATION, PROBLEM=GTU, *  
USER=M. MOTAGHI, DATE=1376/7/1  
DIMEN ENGLISH, TIME=HR, WT=KG, TEMP=C, PRES=PSIA, *  
ENER=BTU, WORK=HP, LIQV=M3, VAPV=M3, VISC=CP, *  
COND=BTUH, SURF=DYNE, XDEN=API, *  
STDTEMP(F)=60, STDPRES=14.7  
PRINT RATE=M, STREAM=ALL, PERCENT=M, INPUT=ALL  
CALC TRIAL=10  
DBASE DATA=ALL, IDATA=11, SDATA=PROCESS  
*  
COMPONENT DATA  
LIBID 1, H2O/2, NITROGEN/3, CO2/4, HYSULFID/ *  
5, CRBLSULF/6, METHANE/7, ETHANE/8, PROPANE/ *  
9, IBUTANE/10, BUTANE/11, IPENTANE/12, PENTANE/ *  
13, HEPTANE/14, DEA  
*  
THERMODYNAMIC DATA  
* WATER DECANT=ON  
METHODS SYSTEM=SRK, TRANS=PURE, SET=1  
METHODS SYSTEM=AMINE, TRANS=PURE, SET=2  
*  
STREAM DATA  
PROP STREAM=40, TEMP=56, PRES=1074, PHASE=M, RATE(GV)=173000, *  
COMP(M)=1, 0/2, 0.50/3, 6.55/4, 3.39/6, 88.931/7, 0.268/ *  
8, 0.068/9, 0.017/10, 0.034/11, 0.018/12, 0.019/ *  
13, 0.205, NORMALIZE  
PROP STREAM=50, TEMP=40, PRES=1080, PHASE=M, RATE(LV)=100, *  
COMP(M)=1, 100, NORMALIZE  
PROP STREAM=3, TEMP=62, PRES=1100, PHASE=M, RATE(LV)=460, *  
COMP(W)=1, 66/14, 34, NORMALIZE  
* PROP STREAM=8, REFSTREAM=28, TEMP=93  
NAME 1, SOUR GAS/2, SWEET GAS/3, LEAN DEA/4, RICH DEA/*  
5, FR 122/6, PV 104/7, FD OUT/8, BOSTER OUT  
*  
UNIT OPERATIONS  
*  
FLASH UID=2221, NAME=I.G.S  
FEED 40, 50  
PROD V=1, L=35, W=36  
ISO TEMP=57, PRES=1074  
METHODS SET=1  
*  
COLUMN UID=2201, NAME=ABSORBER  
PARAM TRAY=4, IO=15, ERRINC=1.5, DAMP=.8  
* CEFF (MURPHREE) 1, 3, 0.3/20, 3, 0.10  
* CEFF (MURPHREE) 1, 4, 0.3/20, 4, 0.15  
* EFACTOR .95  
PRINT ITER=NONE, PROPTABL=ALL, COMPOSITION=M  
FEED 1, 4/3, 1, NOTSEP
```

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
INPUT
SOURCE LISTING

PAGE S
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

PROD OVHD=2, BTMS=4, 19000
PSPEC TOP=1060, DPCOL=3
ESTI MODEL=SIMP
METHODS SET=2
TRATE SECTION(1)=1, 3, V1, SF=.85, PASSES=2, SPACING(FT)=2, DIAMETER(FT)=9.5, &
NUMBER(VALVES)=372, WEIR(IN)=3, DCC(IN)=2.75, &
DCW(IN)=20, 22.5, , , 17, 16.5, , 0, DPCALC=0.2, THICKNESS(VALUE, GAUGE)=14
TRATE SECTION(2)=4, 4, V1, SF=.85, PASSES=2, SPACING(IN)=30, DIAMETER(FT)=9.5,
NUMBER(VALVES)=372, WEIR(IN)=3, DCC(IN)=2.75, &
DCW(IN)=20, 22.5, , , 17, 16.5, , 0, DPCALC=0.20, THICKNESS(VALUE, GAUGE)=14
* SPEC STREAM=2, COMP=4, VALUE=4E-6
* VARY FEED=3
SPEC STREAM=4, COMP=3, 4, DIVIDEDBY, COMP=14, VALUE=0.5
VARY FEED=3
*
FLASH UID=2223, NAME=FLASH DRUM
FEED 4
PROD V=5, L=7
ADIA PRES=106, TEST=88
METHODS SET=2
*
HX UID=1601, NAME=LEAN-RICH HX
HOT FEED=28, L=8
COLD FEED=7, L=20, DP=15
OPER CTEMP=104
METHODS SET=2
*
VALVE UID=F103, NAME=DEA REG.FEED
FEED 20
PROD M=21
OPER DP=10
METHODS SET=2
*
COLUMN UID=2202, NAME=REGENERATOR
PARAM TRAY=8, SURE=15, CAVE=2
* CEFF (VAPORR)=2, 4, .1/5, 4, .1
PRINT ITER=NONE, PROPTABLES=ALL, COMPOSITION=M
FEED 21, 3, SEPARATE
PROD OVHD=6, 830, BTMS=27
COND TYPE=PART, PRESS=22
DUTY 1, 1/2, 8
PSPEC TOP=25, DPCOL=2.2
ESTI MODEL=CONV
METHODS SET=2
TRATE SECTION(1)=2, 3, V1, SF=.85, PASSES=1, SPACING(IN)=24, DIAMETER(FT)=12.5
NUMBER(VALVE)=1640, WEIR(IN)=3, DCC(IN)=2.5, *
DCW(IN)=10, , , 8.5, , , 0, DPCALC=0.33333
TRATE SECTION(2)=4, 7, V1, SF=.85, PASSES=4, SPACING(IN)=24, *
DIAMETER(FT)=12.5, NUMBER(VALVE)=1140, WEIR(IN)=3, DCC(IN)=2.5, *
DCW(IN)=10, 11, 11, , 8.5, 8, 8, 0, DPCALC=.2
SPEC COLUMN=2202, TRAY=1, TEMP, VALUE=52
SPEC RRATIO(M), VALUE=1.73
* SPEC STREAM=27, COMP=3, 4, DIVIDEDBY, COMP=14, VALUE=.035

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
INPUT
SOURCE LISTING

PAGE 9
386
M. MOTAG
1376/7

VARY DUTY=1,2
*
PUMP UID=1102, NAME=BOOSTER PUMP
FEED 27
PROD L=28
OPER PRESS=89.2, EFF=84.0
METHODS SET=2
*
HX UID=1661, NAME=SOL.COOLER
HOT FEED=8, L=30, DP=8
OPER HTEMP=61
CONFIG TPASS=4
UTIL AIR, TIN=39.3, TOUT=62
METHODS SET=2
*
PUMP UID=1101, NAME=CIRCULATING PUMP
FEED 30
PROD L=31
OPER PRESS=1191.2, EFF=77.5
METHODS SET=2
*
VALVE UID=135A, NAME=ABSORBER FEED
FEED 31
PROD L=3
OPER DP=10
METHODS SET=2
*
CALC UID=CAL1, NAME=WATER BALANC
SEQUENCE STREAM=40,2,5,6,50
PROC
V(1)=SCMR(1,40)
V(2)=0.0
DO 10 IS1=2,6
10 V(2)=V(2)+SCMR(1,IS1)
R(1)=V(2)-V(1)
CALL SRXSTR(SMR,R(1),50)
RETURN
*

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
FLASH DRUM SUMMARY

PAGE E
386/
M. MOTAG
1376/7

FLASH ID	2221	2223
NAME	I.G.S	FLASH DRUM
FEEDS	40 50	4
PRODUCTS VAPOR	1	5
LIQUID	35	7
WATER	36	
TEMPERATURE, C	57.000	88.029
PRESSURE, PSIA	1074.000	106.000
PRESSURE DROP, PSI	0.000	956.319
MOLE FRAC VAPOR	0.98954	0.00297
MOLE FRAC LIQUID	0.01046	0.99703
DUTY, MM BTU/HR	1.13132	0.00000
FLASH TYPE	ISOTHERMAL	ADIABATIC-P

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
VALVE SUMMARY

PAGE E
386/
M. MOTAG
1376/7

VALVE ID NAME	DEA REG.FEED	135A ABSORBER FEED
FEEDS	20	31
PRODUCTS MIXED LIQUID	21	3
TEMPERATURE, C	103.605	63.786
PRESSURE, PSIA	81.000	1181.200
PRESSURE DROP, PSI	10.000	10.000
MOLE FRAC VAPOR	0.00324	0.00000
MOLE FRAC LIQUID	0.99676	1.00000

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
PUMP SUMMARY

PAGE P
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 7, '1102', 'BOOSTER PUMP'

FEEDS 27
PRODUCTS LIQUID 28

OPERATING CONDITIONS

	INLET	OUTLET
-----	-----	-----
TEMPERATURE, C	122.15	122.29
PRESSURE, PSIA	28.40	89.20
MOLE FRAC VAPOR	0.0000	0.0000
MOLE FRAC LIQUID	1.0000	1.0000
ACT FLOW RATE, M3/HR	490.5973	490.6592
EFFICIENCY, PERCENT		84.0000
HEAD, FT		146.3766
WORK, HP		91.2075

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
PUMP SUMMARY

PAGE P
386/1
M. MOTAGI
1376/7

=====

UNIT 9, '1101', 'CIRCULATING PUMP'

FEEDS 30
PRODUCTS LIQUID 31

OPERATING CONDITIONS

	INLET	OUTLET
TEMPERATURE, C	61.00	63.79
PRESSURE, PSIA	81.20	1191.20
MOLE FRAC VAPOR	0.0000	0.0000
MOLE FRAC LIQUID	1.0000	1.0000
ACT FLOW RATE, M3/HR	470.0863	470.9064
EFFICIENCY, PERCENT		77.5000
HEAD, FT		2551.8745
WORK, HP		1729.2245

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
HEAT EXCHANGER SUMMARY

PAGE E
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 4, '1601', 'LEAN-RICH HX'

OPERATING CONDITIONS

DUTY, MM BTU/HR	29.620
LMTD, C	17.103
F FACTOR (FT)	1.000
MTD, C	17.103
U*A, BTU/HR-F	962139.063

HOT SIDE CONDITIONS

	INLET	OUTLET
FEED	28	
LIQUID PRODUCT		8
LIQUID, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527
M KG/HR	471.975	471.975
CP, BTU/KG-C	3.482	3.437
TOTAL, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527
M KG/HR	471.975	471.975
CONDENSATION, KG-MOL/HR		0.000
TEMPERATURE, C	122.275	104.011
PRESSURE, PSIA	89.200	89.200

COLD SIDE CONDITIONS

	INLET	OUTLET
FEED	7	
MIXED PRODUCT		20
VAPOR, KG-MOL/HR		38.680
M KG/HR		1.376
CP, BTU/KG-C		1.032
LIQUID, KG-MOL/HR	19441.117	19402.438
M KG/HR	500.387	499.011
CP, BTU/KG-C	3.326	3.337
TOTAL, KG-MOL/HR	19441.117	19441.117
M KG/HR	500.387	500.387
VAPORIZATION, KG-MOL/HR		38.680
TEMPERATURE, C	88.029	104.000
PRESSURE, PSIA	106.000	91.000

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
HEAT EXCHANGER SUMMARY

PAGE E
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 8, '1661', 'SOL.COOLER'

OPERATING CONDITIONS

DUTY, MM BTU/HR	68.650
LMTD, C	30.745
F FACTOR (FT)	0.955
MTD, C	29.365
U*A, BTU/HR-F	1298786.000

HOT SIDE CONDITIONS

	INLET	OUTLET
FEED	8	
LIQUID PRODUCT		30
LIQUID, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527
M KG/HR	471.975	471.975
CP, BTU/KG-C	3.437	3.352
TOTAL, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527
M KG/HR	471.975	471.975
CONDENSATION, KG-MOL/HR		0.000
TEMPERATURE, C	104.011	61.000
PRESSURE, PSIA	89.200	81.200

COLD SIDE CONDITIONS

	INLET	OUTLET
COOLING AIR, KG/HR	3136144.000	3136144.000
TEMPERATURE, C	39.300	62.000

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
CALCULATOR SUMMARY

PAGE E
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 11, 'CAL1', 'WATER BALANC'

RESULT	NAME	VALUE	RESULT	NAME	VALUE
1		9.44553E+01	2- 200		UNDEFINED

=====

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 2, '2201', 'ABSORBER'

TOTAL NUMBER OF ITERATIONS

IN/OUT METHOD 36

COLUMN SUMMARY

TRAY	TEMP DEG C	PRESSURE PSIA	NET FLOW RATES			HEATER DUTIES MM BTU/HR
			LIQUID	VAPOR	FEED KG-MOL/HR	
1	64.4	1060.00	18770.5		18740.3L	6562.7V
2	67.5	1060.75	18796.9	6592.9		
3	80.6	1061.53	19075.0	6619.4		
4	88.5	1062.32		6897.5	7321.6V	19499.1L

FEED AND PRODUCT STREAMS

TYPE	STREAM	PHASE	FROM TRAY	TO TRAY	LIQUID FRAC	FLOW RATES KG-MOL/HR	HEAT RATE MM BTU/HR
FEED	3	LIQUID		1	1.0000	18740.28	97.14
FEED	1	VAPOR		4	0.0000	7321.56	18.07
PROD	2	VAPOR		1		6562.73	10.44
PROD	4	LIQUID		4		19499.09	104.76
OVERALL MOLE BALANCE, (FEEDS - PRODUCTS)						2.7466E-02	
OVERALL HEAT BALANCE, (H(IN) - H(OUT))							1.8169E-

SPECIFICATIONS

PARAMETER TYPE	TRAY NO	COMP NO	SPECIFICATION TYPE	SPECIFIED VALUE	CALCULATED VALUE
STRM 4	4	3- 4	MOL RATIO	5.000E-01	5.000E-01

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 2, '2201', 'ABSORBER' (CONT)

TRAY MOLAR COMPOSITIONS

COMPONENT	TRAY 1		TRAY 2	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.91502	0.00305	0.91461	0.00350
2 NITROGEN	1.2731E-05	0.00552	1.2783E-05	0.00553
3 CO2	0.00174	1.9793E-06	0.00194	3.5889E-06
4 HYSULFID	3.1789E-04	2.2337E-06	6.4604E-04	6.5991E-06
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	0.00142	0.98445	0.00143	0.98400
7 ETHANE	4.7947E-06	0.00296	4.7895E-06	0.00296
8 PROPANE	8.4504E-07	7.5309E-04	8.4504E-07	7.5205E-04
9 IBUTANE	1.2943E-07	1.8857E-04	1.2977E-07	1.8807E-04
10 BUTANE	5.0591E-07	3.7612E-04	5.0404E-07	3.7584E-04
11 IPENTANE	1.1500E-07	1.9969E-04	1.1611E-07	1.9911E-04
12 PENTANE	9.7052E-08	2.1091E-04	9.8050E-08	2.1022E-04
13 HEPTANE	3.3580E-07	0.00228	3.4297E-07	0.00227
14 DEA	0.08148	7.7348E-08	0.08136	9.7165E-08

RATE, KG-MOL/HR 18770.46 6562.73 18796.94 6592.91

COMPONENT	TRAY 3		TRAY 4	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.90208	0.00598	0.88052	0.00796
2 NITROGEN	1.3688E-05	0.00551	1.4989E-05	0.00529
3 CO2	0.01028	5.7089E-04	0.02621	0.02368
4 HYSULFID	0.00587	9.3967E-04	0.01300	0.01538
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	0.00158	0.98007	0.00181	0.94103
7 ETHANE	5.3892E-06	0.00295	6.4751E-06	0.00283
8 PROPANE	9.9305E-07	7.4904E-04	1.2704E-06	7.1929E-04
9 IBUTANE	1.5995E-07	1.8732E-04	2.1809E-07	1.7986E-04
10 BUTANE	5.9358E-07	3.7433E-04	7.7825E-07	3.5951E-04
11 IPENTANE	1.5131E-07	1.9831E-04	2.1970E-07	1.9042E-04
12 PENTANE	1.2929E-07	2.0938E-04	1.9074E-07	2.0103E-04
13 HEPTANE	5.1918E-07	0.00226	9.1738E-07	0.00217
14 DEA	0.08017	1.8234E-07	0.07843	1.3863E-07

RATE, KG-MOL/HR 19075.03 6619.38 19499.09 6897.48

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 2, '2201', 'ABSORBER' (CONT)

TRAY NET VAPOR RATES AND DENSITIES

TRAY	MW	ACTUAL DENS KG/M3	Z FROM DENSITY	RATES	
				M KG/HR	STANDARD M M3/HR
1	16.417	45.51483	0.93918	107.737	155.431
2	16.417	44.98870	0.94216	108.234	156.146
3	16.453	42.95293	0.95325	108.908	156.773
4	17.349	44.23387	0.95540	119.664	163.359

TRAY NET LIQUID RATES AND DENSITIES

TRAY	MW	ACTUAL DENS KG/M3	Z FROM DENSITY	RATES	
				M KG/HR	STD LIQ M3/HR
1	25.161	1006.680	0.06508	472.289	458.780
2	25.162	1004.412	0.06468	472.962	459.548
3	25.359	987.629	0.06390	483.719	472.815
4	25.735	967.124	0.06482	501.814	495.314

TRAY STANDARD LIQUID DENSITIES

TRAY	DENSITY		API		SPGR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	WATER 60F	VAPOR
1	1029.444	305.730	-2.249	331.949	1.0948	0.305
2	1029.189	305.832	-2.140	331.953	1.0938	0.305
3	1023.062	307.069	0.626	330.953	1.0709	0.306
4	1013.123	325.232	4.761	305.587	1.0384	0.323

TRAY TRANSPORT PROPERTIES

TRAY	THERMAL CONDUCTIVITY		VISCOSITY		SURFACE -- TENSION DYNE/CM
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	
1	1.9063E-01	2.3695E-02	9.5764E-01	1.2281E-02	6.3366E+01
2	1.9020E-01	2.3963E-02	8.8891E-01	1.2376E-02	6.2822E+01
3	1.7345E-01	2.5057E-02	6.5890E-01	1.2776E-02	5.9781E+01
4	1.5194E-01	2.5078E-02	5.4494E-01	1.3249E-02	5.7008E+01

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 2, '2201', 'ABSORBER' (CONT)

TRAY ENTHALPIES

TRAY	MM BTU/HR		M BTU/KG-MOL		BTU/KG	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
1	98.176	10.448	5.230	1.592	207.871	96.97
2	102.693	11.485	5.463	1.742	217.127	106.11
3	109.473	15.996	5.739	2.417	226.315	146.87
4	104.767	22.780	5.373	3.303	208.775	190.36

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT SIMULATION
 PROBLEM GTU

R
 PRO/II VERSION 3.32
 OUTPUT
 COLUMN SUMMARY

PAGE P-
 386/
 M. MOTAG
 1376/7

=====

UNIT 2, '2201', 'ABSORBER' (CONT)

TRAY RATING MECHANICAL DATA

SECTION	TRAY NUMBERS	DIAM IN	TRAY PASSES	SPACE IN	SF	-----	TRAY TYPE	METAL	THK, GA
1	1 - 3	114.	2	24.	0.85	V1	SS	SS	14.000
2	4 - 4	114.	2	30.	0.85	V1	SS	SS	14.000

SECTION	NO VALVES OR CAPS	VALVE THK, GA	CAP TO CAP, IN	SIEVE PCT	UNIT DIA, IN	++	WEIR HT IN	DC CLEAR IN
1	372	14.000	N/A	N/A	1.875		3.000	2.750
2	372	14.000	N/A	N/A	1.875		3.000	2.750

++ DIAMETER OF VALVES, SIEVE HOLES, OR BUBBLE CAPS

SECTION	DOWNCOMER WIDTHS, IN					SLOPED DC WIDTHS, IN				
	SIDE	CENTER	OFF-CTR	OFF-SIDE		SIDE	CENTER	OFF-CTR	OFF-SIDE	
1	20.00	22.50	N/A	N/A		17.00	16.50	N/A	N/A	
2	20.00	22.50	N/A	N/A		17.00	16.50	N/A	N/A	

TRAY RATING RESULTS

TRAY	VAPOR CFS	LIQUID HOTGPM	VLOAD CFS	DIAM IN	FF	PRES		DOWNCOMER	
						DROP PSI	GPM/LWI GPM/IN	BACKUP, PCT	TRAY SPACING
1	23.60	2084.	5.129	114.0	69.1	0.750	10.5		41.36
2	24.87	2093.	5.283	114.0	70.0	0.758	10.5		41.61
3	26.54	2206.	5.815	114.0	75.7	0.787	11.1		43.56
4	24.67	2391.	6.192	114.0	79.7	0.798	12.0		36.84

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAGI
1376/7

=====

UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR'

TOTAL NUMBER OF ITERATIONS

SURE METHOD 13

COLUMN SUMMARY

TRAY	TEMP DEG C	PRESSURE PSIA	NET FLOW RATES			HEATER DUTIES MM BTU/HR
			LIQUID	VAPOR	FEED KG-MOL/HR	
1C	52.0	22.00	1346.5			778.3V
2	103.5	25.00	1468.7	2124.9	424.7V	-57.98
3	109.9	25.44	21253.3	1822.4	19016.5L	
4	116.3	26.07	21655.7	2590.6		
5	118.7	26.71	21828.2	2992.9		
6	120.1	27.37	21925.2	3165.5		
7	121.1	28.03	21996.5	3262.4		
8R	122.1	28.39		3333.8		18662.8L
						128.09

FEED AND PRODUCT STREAMS

TYPE	STREAM	PHASE	FROM TRAY	TO TRAY	LIQUID FRAC	FLOW RATES KG-MOL/HR	HEAT RATE MM BTU/HR
FEED	21	MIXED		3	0.9782	19441.12	133.74
PROD	6	VAPOR		1		778.34	13.77
PROD	27	LIQUID		8		18662.78	190.08
OVERALL MOLE BALANCE, (FEEDS - PRODUCTS)						4.2915E-04	
OVERALL HEAT BALANCE, (H(IN) - H(OUT))							0.01

SPECIFICATIONS

PARAMETER TYPE	TRAY NO	COMP NO	SPECIFICATION TYPE	SPECIFIED VALUE	CALCULATED VALUE
TRAY LIQ	1		TEMPERATURE	5.200E+01	5.200E+01
UNIT 2202	1		MOL RRATIO	1.730E+00	1.730E+00

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

REFLUX RATIOS

REFLUX RATIOS			
	MOLAR	WEIGHT	STD L VOL
REFLUX / FEED STREAM 21	0.0693	0.0485	0.0494
REFLUX / VAPOR DISTILLATE	1.7300	0.8096	0.6649

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

TRAY MOLAR COMPOSITIONS

COMPONENT	TRAY 1		TRAY 2	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.99916	0.08974	0.99967	0.66604
2 NITROGEN	4.3811E-10	3.2613E-05	1.8411E-10	1.1946E-05
3 CO2	3.3276E-04	0.59917	1.0698E-04	0.21969
4 HYSULFID	5.0597E-04	0.30785	1.5987E-04	0.11309
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	7.6890E-08	0.00304	2.7769E-08	0.00112
7 ETHANE	4.3364E-10	1.4887E-05	1.3342E-10	5.4533E-06
8 PROPANE	5.2893E-11	2.6307E-06	1.6615E-11	9.6368E-07
9 IBUTANE	4.3873E-12	3.5044E-07	1.4183E-12	1.2837E-07
10 BUTANE	9.3890E-11	2.2679E-06	2.3811E-11	8.3080E-07
11 IPENTANE	5.3269E-12	3.9163E-07	1.8229E-12	1.4346E-07
12 PENTANE	2.8521E-12	2.8850E-07	9.9926E-13	1.0568E-07
13 HEPTANE	3.2417E-12	8.1079E-07	1.2078E-12	2.9699E-07
14 DEA	6.0549E-09	1.0646E-14	6.1455E-05	3.8370E-09

RATE, KG-MOL/HR 1346.53 778.34 1468.72 2124.87

COMPONENT	TRAY 3		TRAY 4	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.91443	0.74339	0.92167	0.90329
2 NITROGEN	2.3837E-12	4.0849E-08	1.1341E-15	1.9556E-11
3 CO2	0.01024	0.17750	0.00604	0.07136
4 HYSULFID	0.00337	0.07899	0.00166	0.02534
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	1.3464E-10	2.8616E-06	5.2587E-14	1.1046E-09
7 ETHANE	1.1767E-12	1.9246E-08	5.8407E-16	9.6540E-12
8 PROPANE	1.5622E-13	2.9834E-09	6.5667E-17	1.2816E-12
9 IBUTANE	1.1707E-14	2.9871E-10	3.6689E-18	9.6044E-14
10 BUTANE	2.8304E-13	3.7657E-09	1.6780E-16	2.3221E-12
11 IPENTANE	1.6178E-14	3.7043E-10	5.6243E-18	1.3272E-13
12 PENTANE	8.2397E-15	2.2792E-10	2.3663E-18	6.7600E-14
13 HEPTANE	6.8368E-15	3.4992E-10	1.0453E-18	5.6090E-14
14 DEA	0.07197	4.6062E-05	0.07063	7.4565E-05

RATE, KG-MOL/HR 21253.33 1822.41 21655.72 2590.56

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

COMPONENT	TRAY 5		TRAY 6	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.92490	0.95720	0.92662	0.97753
2 NITROGEN	4.8048E-19	8.2057E-15	1.9724E-22	3.3133E-18
3 CO2	0.00405	0.03274	0.00297	0.01758
4 HYSULFID	9.7250E-04	0.01004	6.4423E-04	0.00484
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	1.8424E-17	3.8050E-13	6.2800E-21	1.2705E-16
7 ETHANE	2.5761E-19	4.2261E-15	1.0999E-22	1.7764E-18
8 PROPANE	2.4400E-20	4.7514E-16	8.7527E-24	1.6826E-19
9 IBUTANE	1.0140E-21	2.6547E-17	2.7026E-25	6.9925E-21
10 BUTANE	8.7297E-20	1.2142E-15	4.3670E-23	6.0198E-19
11 IPENTANE	1.7199E-21	4.0695E-17	5.0648E-25	1.1860E-20
12 PENTANE	5.9714E-22	1.7121E-17	1.4505E-25	4.1178E-21
13 HEPTANE	1.3926E-22	7.5635E-18	1.7781E-26	9.6031E-22
14 DEA	0.07008	8.8580E-05	0.06977	9.6132E-05
RATE, KG-MOL/HR	21828.24	2992.95	21925.18	3165.46

COMPONENT	TRAY 7		TRAY 8	
	X	Y	X	Y
1 H2O	0.92779	0.98752	0.91598	0.99387
2 NITROGEN	8.0430E-26	1.3256E-21	3.6888E-29	5.3048E-25
3 CO2	0.00222	0.00989	0.00176	0.00482
4 HYSULFID	4.4943E-04	0.00252	3.1671E-04	0.00119
5 CRBLSULF	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
6 METHANE	2.1333E-24	4.2205E-20	7.4789E-28	1.4071E-23
7 ETHANE	4.6641E-26	7.3923E-22	2.0663E-29	3.0763E-25
8 PROPANE	3.1126E-27	5.8823E-23	1.1547E-30	2.0531E-26
9 IBUTANE	7.1348E-29	1.8158E-24	0.00000	0.00000
10 BUTANE	2.1595E-26	2.9349E-22	1.0711E-29	1.4243E-25
11 IPENTANE	1.4762E-28	3.4029E-24	0.00000	0.00000
12 PENTANE	3.4863E-29	9.7457E-25	0.00000	0.00000
13 HEPTANE	2.2410E-30	1.1948E-25	0.00000	0.00000
14 DEA	0.06955	1.0139E-04	0.08195	1.2750E-04
RATE, KG-MOL/HR	21996.54	3262.41	18662.78	3333.76

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P
386
M. MOTAG
1376/7

===== UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

TRAY NET VAPOR RATES AND DENSITIES

TRAY	MW	ACTUAL DENS KG/M3	Z FROM DENSITY	RATES		
				M KG/HR	STANDARD M M3/HR	ACTUAL M M3/HR
1	38.533	2.17560	0.99376	29.992	18.434	13.7
2	25.541	1.41972	0.99009	54.271	50.325	38.2
3	23.902	1.33074	0.98948	43.560	43.162	32.7
4	20.283	1.13999	0.98784	52.546	61.354	46.0
5	19.035	1.09005	0.98712	56.970	70.885	52.2
6	18.558	1.08542	0.98669	58.745	74.971	54.1
7	18.321	1.09490	0.98635	59.772	77.267	54.5
8	18.171	1.09742	0.98619	60.577	78.957	55.1

TRAY NET LIQUID RATES AND DENSITIES

TRAY	MW	ACTUAL DENS KG/M3	Z FROM DENSITY	RATES		
				M KG/HR	STD LIQ M3/HR	ACTUAL GAL/MIN
1	18.032	984.147	0.00103	24.280	24.325	108.6
2	18.026	955.155	0.00104	26.475	26.515	122.0
3	24.605	944.625	0.00143	522.941	510.788	2437.4
4	24.352	950.571	0.00142	527.365	514.097	2442.6
5	24.241	953.591	0.00144	529.140	515.352	2443.1
6	24.181	955.115	0.00146	530.167	516.101	2443.9
7	24.139	956.006	0.00149	530.973	516.719	2445.3
8	25.205	958.823	0.00157	470.396	455.876	2160.0

TRAY STANDARD LIQUID DENSITIES

TRAY	DENSITY KG/M3		API		SPGR WATER 60F	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
1	998.144	819.843	10.123	40.924	0.9991	0.820
2	998.466	891.058	10.078	27.143	0.9995	0.891
3	1023.792	909.404	6.575	23.943	1.0248	0.910
4	1025.809	956.888	6.304	16.229	1.0268	0.957
5	1026.755	978.499	6.177	12.967	1.0278	0.979
6	1027.255	987.699	6.110	11.621	1.0283	0.988
7	1027.585	992.470	6.066	10.933	1.0286	0.993
8	1031.851	995.620	5.497	10.482	1.0329	0.996

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
COLUMN SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

=====

UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

TRAY TRANSPORT PROPERTIES

TRAY	- THERMAL CONDUCTIVITY -		VISCOSITY		-- SURFACE --
	BTU/HR-FT-F	LIQUID	VAPOR	CP	TENSION DYNE/CM
1	3.6145E-01	1.1093E-02	5.2541E-01	1.5256E-02	6.7709E+01
2	3.8687E-01	1.3989E-02	2.6906E-01	1.4675E-02	5.8581E+01
3	1.8127E-01	1.4355E-02	3.9430E-01	1.4477E-02	5.4892E+01
4	1.9062E-01	1.4880E-02	3.6382E-01	1.3593E-02	5.4020E+01
5	1.9533E-01	1.5080E-02	3.5351E-01	1.3252E-02	5.3701E+01
6	1.9797E-01	1.5177E-02	3.4799E-01	1.3132E-02	5.3517E+01
7	1.9978E-01	1.5242E-02	3.4387E-01	1.3085E-02	5.3368E+01
8	1.9252E-01	1.5300E-02	3.6410E-01	1.3069E-02	5.2920E+01

TRAY ENTHALPIES

TRAY	MM BTU/HR		M BTU/KG-MOL		BTU/KG	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR
1	5.001	13.770	3.714	17.692	205.984	459.13
2	10.878	76.752	7.406	36.121	410.867	1414.23
3	174.282	70.238	8.200	38.541	333.272	1612.43
4	196.629	112.306	9.080	43.352	372.851	2137.30
5	206.397	134.657	9.455	44.991	390.060	2363.61
6	211.876	144.421	9.664	45.624	399.638	2458.43
7	215.892	149.896	9.815	45.946	406.596	2507.79
8	190.081	153.908	10.185	46.166	404.085	2540.70

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT SIMULATION
 PROBLEM GTU

R
 PRO/II VERSION 3.32
 OUTPUT
 COLUMN SUMMARY

PAGE P-
 386/
 M. MOTAG
 1376/7

===== UNIT 6, '2202', 'REGENERATOR' (CONT)

TRAY RATING MECHANICAL DATA

SECTION	TRAY NUMBERS	DIAM IN	TRAY PASSES	SPACE IN	SF	TRAY		
						TYPE	METAL	THK, GA
1	2 - 3	150.	1	24.	0.85	V1	SS	14.000
2	4 - 7	150.	4	24.	0.85	V1	SS	14.000

SECTION	NO VALVES OR CAPS	VALVE THK, GA	CAP TO CAP, IN	SIEVE PCT	UNIT DIA, IN	WEIR HT IN	DC CLEAR IN	
							++	HT
1	1640	16.000	N/A	N/A	1.875	3.000	2.500	
2	1140	16.000	N/A	N/A	1.875	3.000	2.500	

++ DIAMETER OF VALVES, SIEVE HOLES, OR BUBBLE CAPS

SECTION	DOWNCOMER WIDTHS, IN				SLOPED DC WIDTHS, IN			
	SIDE	CENTER	OFF-CTR	OFF-SIDE	SIDE	CENTER	OFF-CTR	OFF-SIDE
1	10.00	N/A	N/A	N/A	8.50	N/A	N/A	N/A
2	10.00	11.00	11.00	N/A	8.50	8.00	8.00	N/A

TRAY RATING RESULTS

TRAY	VAPOR CFS	LIQUID HOTGPM	VLOAD CFS	DIAM IN	FF	PRES		DOWNCOMER	
						DROP PSI	GPM/LWI GPM/IN	BACKUP, PCT	TRAY SPACING
2	393.2	122.	15.11	150.0	37.7	0.264	1.6		25.54
3	452.1	2437.	15.72	150.0	96.4	0.624	32.6		92.44
4	512.7	2442.	17.37	150.0	70.1	0.633	5.0		33.74
5	530.9	2443.	17.92	150.0	71.9	0.649	5.0		34.10
6	535.4	2444.	18.14	150.0	72.5	0.656	5.0		34.25
7	541.4	2445.	18.36	150.0	73.2	0.663	5.0		34.39

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM MOLAR COMPONENT PERCENTS

PAGE P-
386/
M. MOTAGI
1376/7

STREAM ID	NAME	1 SOUR GAS WET VAPOR	2 SWEET GAS VAPOR	3 LEAN DEA LIQUID	RICH D LIQU
FLUID MOLAR PERCENTS					
1 H2O		0.2325	0.3053	91.6328	88.05
2 NITROGEN		0.4988	0.5521	3.6984E-27	1.4989E-
3 CO2		6.5348	1.9793E-04	0.1747	2.62
4 HYSULFID		3.3821	2.2337E-04	0.0318	1.30
5 CRBLSULF		0.0000	0.0000	0.0000	0.00
6 METHANE		88.7242	98.4451	7.6348E-26	0.18
7 ETHANE		0.2674	0.2964	2.1022E-27	6.4751E-
8 PROPANE		0.0678	0.0753	1.1741E-28	1.2704E-
9 IBUTANE		0.0170	0.0189	0.0000	2.1809E-
10 BUTANE		0.0339	0.0376	1.0974E-27	7.7825E-
11 IPENTANE		0.0180	0.0200	0.0000	2.1970E-
12 PENTANE		0.0190	0.0211	0.0000	1.9074E-
13 HEPTANE		0.2045	0.2279	0.0000	9.1738E-
14 DEA		0.0000	7.7348E-06	8.1607	7.84
TOTAL RATE, KG-MOL/HR		7321.5645	6562.7251	18747.5273	19499.09
TEMPERATURE, C		57.0000	64.4230	63.7858	88.48
PRESSURE, PSIA		1074.0000	1060.0000	1181.1998	1062.31
ENTHALPY, MM BTU/HR		18.0731	10.4480	97.1747	104.76
MOLECULAR WEIGHT		18.8157	16.4165	25.1753	25.73
MOLE FRAC VAPOR		1.0000	1.0000	0.0000	0.00
MOLE FRAC LIQUID		0.0000	0.0000	1.0000	1.00

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM MOLAR COMPONENT PERCENTS

PAGE P
386/
M. MOTAG
1376/7

STREAM ID	5	6	7	
NAME	FR 122	PV 104	FD OUT	BOSTER C
PHASE	VAPOR	VAPOR	LIQUID	LIQU
FLUID MOLAR PERCENTS				
1 H2O	7.8581	8.9757	88.2908	91.63
2 NITROGEN	0.4604	3.2617E-03	1.3057E-04	3.6984E-
3 CO2	20.6998	59.9250	2.5673	0.17
4 HYSULFID	13.8350	30.7894	1.2629	0.03
5 CRBLSULF	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
6 METHANE	56.8370	0.3045	0.0122	7.6348E-
7 ETHANE	0.1978	1.4889E-03	5.9600E-05	2.1022E-
8 PROPANE	0.0392	2.6311E-04	1.0532E-05	1.1741E-
9 IBUTANE	6.8649E-03	3.5049E-05	1.4030E-06	0.00
10 BUTANE	0.0231	2.2682E-04	9.0799E-06	1.0974E-
11 IPENTANE	6.8636E-03	3.9168E-05	1.5679E-06	0.00
12 PENTANE	6.0281E-03	2.8853E-05	1.1550E-06	0.00
13 HEPTANE	0.0298	8.1089E-05	3.2461E-06	0.00
14 DEA	1.4040E-04	1.0648E-12	7.8665	8.16
TOTAL RATE, KG-MOL/HR	57.9735	778.3414	19441.1172	18747.52
TEMPERATURE, C	88.0291	52.0000	88.0291	104.01
PRESSURE, PSIA	106.0000	22.0000	106.0000	89.20
ENTHALPY, MM BTU/HR	0.6398	13.7703	104.1268	161.42
MOLECULAR WEIGHT	24.6212	38.5333	25.7386	25.17
MOLE FRAC VAPOR	1.0000	1.0000	0.0000	0.00
MOLE FRAC LIQUID	0.0000	0.0000	1.0000	1.00

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM MOLAR COMPONENT PERCENTS

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

STREAM ID		20	21	27
NAME		MIXED	MIXED	LIQUID
PHASE				LIQU
FLUID MOLAR PERCENTS				
1	H2O	88.2908	88.2908	91.5983
2	NITROGEN	1.3057E-04	1.3057E-04	3.6888E-27
3	CO2	2.5673	2.5673	0.1755
4	HYSULFID	1.2629	1.2629	0.0317
5	CRBLSULF	0.0000	0.0000	0.0000
6	METHANE	0.0122	0.0122	7.4789E-26
7	ETHANE	5.9600E-05	5.9600E-05	2.0663E-27
8	PROPANE	1.0532E-05	1.0532E-05	1.1547E-28
9	IBUTANE	1.4030E-06	1.4030E-06	0.0000
10	BUTANE	9.0799E-06	9.0799E-06	1.0711E-27
11	IPENTANE	1.5679E-06	1.5679E-06	0.0000
12	PENTANE	1.1550E-06	1.1550E-06	0.0000
13	HEPTANE	3.2461E-06	3.2461E-06	0.0000
14	DEA	7.8665	7.8665	8.1945
TOTAL RATE, KG-MOL/HR		19441.1172	19441.1172	18662.7754
				18662.77
TEMPERATURE, C		104.0000	103.6046	122.1451
PRESSURE, PSIA		91.0000	81.0000	28.3960
ENTHALPY, MM BTU/HR		133.7466	133.7473	190.0808
MOLECULAR WEIGHT		25.7386	25.7386	25.2050
MOLE FRAC VAPOR		1.9896E-03	3.2414E-03	0.0000
MOLE FRAC LIQUID		0.9980	0.9968	1.0000

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM MOLAR COMPONENT PERCENTS

PAGE P-1
386/1
M. MOTAGI
1376/7

STREAM ID	30	31	36	
NAME				
PHASE	LIQUID	LIQUID	WATER	DRY VAPOR
FLUID MOLAR PERCENTS				
1 H2O	91.6328	91.6328	100.0000	0.00
2 NITROGEN	3.6984E-27	3.6984E-27	0.0000	0.50
3 CO2	0.1747	0.1747	0.0000	6.55
4 HYSULFID	0.0318	0.0318	0.0000	3.39
5 CRBLSULF	0.0000	0.0000	0.0000	0.00
6 METHANE	7.6348E-26	7.6348E-26	0.0000	88.93
7 ETHANE	2.1022E-27	2.1022E-27	0.0000	0.26
8 PROPANE	1.1741E-28	1.1741E-28	0.0000	0.06
9 IBUTANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.01
10 BUTANE	1.0974E-27	1.0974E-27	0.0000	0.03
11 IPENTANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.01
12 PENTANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.01
13 HEPTANE	0.0000	0.0000	0.0000	0.20
14 DEA	8.1607	8.1607	0.0000	0.00
TOTAL RATE, KG-MOL/HR	18747.5273	18747.5273	77.4215	7304.53
TEMPERATURE, C	61.0000	63.7858	57.0000	56.00
PRESSURE, PSIA	81.2000	1191.2000	1074.0000	1074.00
ENTHALPY, MM BTU/HR	92.7747	97.1747	0.3235	16.98
MOLECULAR WEIGHT	25.1753	25.1753	18.0150	18.81
MOLE FRAC VAPOR	0.0000	0.0000	0.0000	1.00
MOLE FRAC TOTAL LIQUID	1.0000	1.0000	1.0000	0.00
MOLE FRAC H/C LIQUID	1.0000	1.0000	0.0000	0.00
MOLE FRAC FREE WATER	0.0000	0.0000	1.0000	0.00

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

STREAM ID	1 SOUR GAS WET VAPOR	2 SWEET GAS VAPOR	3 LEAN DEA LIQUID	RICH D LIQU
----- TOTAL STREAM -----				
RATE, KG-MOL/HR	7321.564	6562.725	18747.527	19499.0
M KG/HR	137.760	107.737	471.975	501.8
TEMPERATURE, C	57.000	64.423	63.786	88.4
PRESSURE, PSIA	1074.000	1060.000	1181.200	1062.3
MOLECULAR WEIGHT	18.816	16.417	25.175	25.7
ENTHALPY, MM BTU/HR	18.073	10.448	97.175	104.7
BTU/KG	131.192	96.977	205.888	208.7
MOLE FRACTION LIQUID	0.00000	0.00000	1.00000	1.000
MOLE FRACTION FREE WATER	0.00000	0.00000	0.00000	0.000
----- TOTAL VAPOR -----				
RATE, KG-MOL/HR	7321.564	6562.725	N/A	N
M KG/HR	137.760	107.737	N/A	N
M M3/HR	2.488	2.407	N/A	N
STD VAP RATE(1), M M3/HR	173.403	155.431	N/A	N
MOLECULAR WEIGHT	18.816	16.417	N/A	N
ENTHALPY, BTU/KG	131.192	96.977	N/A	N
CP, BTU/KG-C	2.279	2.579	N/A	N
DENSITY, KG/M M3	55367.391	44762.531	N/A	N
Z (FROM DENSITY)	0.9167	0.9550	N/A	N
THERMAL COND, BTU/HR-FT-F	0.02152	0.02370	N/A	N
VISCOSITY, CP	0.01261	0.01228	N/A	N
----- TOTAL LIQUID -----				
RATE, KG-MOL/HR	N/A	N/A	18747.527	19499.0
M KG/HR	N/A	N/A	471.975	501.8
M3/HR	N/A	N/A	470.906	543.0
GAL/MIN	N/A	N/A	2073.336	2391.0
STD LIQ RATE, M3/HR	N/A	N/A	457.452	495.3
MOLECULAR WEIGHT	N/A	N/A	25.175	25.7
ENTHALPY, BTU/KG	N/A	N/A	205.888	208.7
CP, BTU/KG-C	N/A	N/A	3.357	3.3
DENSITY, KG/M3	N/A	N/A	1002.270	924.0
Z (FROM DENSITY)	N/A	N/A	0.0730	0.06
SURFACE TENSION, DYNE/CM	N/A	N/A	63.5616	57.00
TH COND, BTU/HR-FT-F	N/A	N/A	0.19141	0.151
VISCOSITY, CP	N/A	N/A	0.97586	0.544

(1) STD VAPOR VOLUME IS 379.38 FT3/LB-MOLE (60 F AND 14.7 PSIA)

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT SIMULATION
 PROBLEM GTU

R
 PRO/II VERSION 3.32
 OUTPUT
 STREAM SUMMARY

PAGE P-
 386/
 M. MOTAG
 1376/7

STREAM ID	5	6	7	
NAME	FR 122	PV 104	FD OUT	BOSTER O
PHASE	VAPOR	VAPOR	LIQUID	LIQU
TOTAL STREAM				
RATE, KG-MOL/HR	57.974	778.341	19441.117	18747.5
M KG/HR	1.427	29.992	500.387	471.9
STD LIQ RATE, M3/HR	2.858	36.583	492.456	457.4
TEMPERATURE, C	88.029	52.000	88.029	104.0
PRESSURE, PSIA	106.000	22.000	106.000	89.2
MOLECULAR WEIGHT	24.621	38.533	25.739	25.1
ENTHALPY, MM BTU/HR	0.640	13.770	104.127	161.4
BTU/KG	448.245	459.131	208.092	342.0
MOLE FRACTION LIQUID	0.0000	0.0000	1.0000	1.00
REDUCED TEMP (KAYS RULE)	1.3110	0.9134	0.5625	0.57
PRES (KAYS RULE)	0.1021	0.0165	0.0362	0.02
ACENTRIC FACTOR	0.0956	0.2005	0.3894	0.39
WATSON K (UOPK)	12.770	8.731	8.823	8.8
STD LIQ DENSITY, KG/M3	499.501	819.843	1016.104	1031.7
SPECIFIC GRAVITY	0.5000	0.8207	1.0171	1.03
API GRAVITY	151.504	40.924	7.620	5.5
VAPOR				
RATE, KG-MOL/HR	57.974	778.341	N/A	N
M KG/HR	1.427	29.988	N/A	N
M M3/HR	0.236	13.786	N/A	N
STD VAP RATE(1), M M3/HR	1.373	18.434	N/A	N
SPECIFIC GRAVITY (AIR=1.0)	0.850	1.330	N/A	N
MOLECULAR WEIGHT	24.621	38.528	N/A	N
ENTHALPY, BTU/KG	448.245	459.191	N/A	N
CP, BTU/KG-C	1.494	0.908	N/A	N
DENSITY, KG/M M3	6053.655	2175.318	N/A	N
Z (FROM DENSITY)	0.9898	0.9938	N/A	N
TH COND, BTU/HR-FT-F	0.01948	0.01109	N/A	N
VISCOSITY, CP	0.01477	0.01526	N/A	N
LIQUID				
RATE, KG-MOL/HR	N/A	N/A	19441.117	18747.5
M KG/HR	N/A	N/A	500.387	471.9
M3/HR	N/A	N/A	538.048	484.8
GAL/MIN	N/A	N/A	2368.952	2134.6
STD LIQ RATE, M3/HR	N/A	N/A	492.456	457.4
SPECIFIC GRAVITY (H2O=1.0)	N/A	N/A	1.0171	1.03
MOLECULAR WEIGHT	N/A	N/A	25.739	25.1
ENTHALPY, BTU/KG	N/A	N/A	208.092	342.0
CP, BTU/KG-C	N/A	N/A	3.326	3.4
DENSITY, KG/M3	N/A	N/A	930.004	973.4
Z (FROM DENSITY)	N/A	N/A	6.7355E-03	5.0719E-
SURFACE TENSION, DYNE/CM	N/A	N/A	57.2437	56.44
THERMAL COND, BTU/HR-FT-F	N/A	N/A	0.15314	0.192
VISCOSITY, CP	N/A	N/A	0.55255	0.461

(1) STD VAPOR VOLUME IS 379.38 FT3/LB-MOLE (60 F AND 14.7 PSIA)

SIMULATION SCIENCES INC.
 PROJECT SIMULATION
 PROBLEM GTU

R
 PRO/II VERSION 3.32
 OUTPUT
 STREAM SUMMARY

PAGE P-3
 386/E
 M. MOTAGH
 1376/7

STREAM ID	20	21	27	2
NAME	MIXED	MIXED	LIQUID	LIQU
PHASE				
TOTAL STREAM				
RATE, KG-MOL/HR	19441.117	19441.117	18662.775	18662.77
M KG/HR	500.387	500.387	470.396	470.39
STD LIQ RATE, M3/HR	492.456	492.456	455.876	455.87
TEMPERATURE, C	104.000	103.605	122.145	122.28
PRESSURE, PSIA	91.000	81.000	28.396	89.20
MOLECULAR WEIGHT	25.739	25.739	25.205	25.20
ENTHALPY, MM BTU/HR	133.747	133.747	190.081	190.31
BTU/KG	267.285	267.287	404.085	404.57
MOLE FRACTION LIQUID	0.9980	0.9968	1.0000	1.0000
REDUCED TEMP (KAYS RULE)	0.5874	0.5868	0.6045	0.6045
PRES (KAYS RULE)	0.0311	0.0277	9.4918E-03	0.0290
ACENTRIC FACTOR	0.3894	0.3894	0.3973	0.3973
WATSON K (UOPK)	8.823	8.823	8.829	8.829
STD LIQ DENSITY, KG/M3	1016.104	1016.104	1031.851	1031.85
SPECIFIC GRAVITY	1.0171	1.0171	1.0329	1.0329
API GRAVITY	7.620	7.620	5.497	5.497
VAPOR				
RATE, KG-MOL/HR	38.680	63.016	N/A	N/A
M KG/HR	1.376	2.244	N/A	N/A
M M3/HR	0.190	0.348	N/A	N/A
STD VAP RATE(1), M M3/HR	0.916	1.492	N/A	N/A
SPECIFIC GRAVITY (AIR=1.0)	1.228	1.230	N/A	N/A
MOLECULAR WEIGHT	35.576	35.618	N/A	N/A
ENTHALPY, BTU/KG	585.825	607.853	N/A	N/A
CP, BTU/KG-C	1.032	1.025	N/A	N/A
DENSITY, KG/M M3	7234.727	6447.267	N/A	N/A
Z (FROM DENSITY)	0.9839	0.9849	N/A	N/A
TH COND, BTU/HR-FT-F	0.01402	0.01380	N/A	N/A
VISCOSITY, CP	0.01710	0.01705	N/A	N/A
LIQUID				
RATE, KG-MOL/HR	19402.438	19378.104	18662.775	18662.77
M KG/HR	499.011	498.142	470.396	470.39
M3/HR	548.775	546.696	490.597	490.60
GAL/MIN	2416.179	2407.028	2160.032	2160.30
STD LIQ RATE, M3/HR	490.721	489.673	455.876	455.87
SPECIFIC GRAVITY (H2O=1.0)	1.0179	1.0183	1.0329	1.0329
MOLECULAR WEIGHT	25.719	25.706	25.205	25.205
ENTHALPY, BTU/KG	266.407	265.752	404.085	404.57
CP, BTU/KG-C	3.337	3.339	3.480	3.480
DENSITY, KG/M3	909.318	911.187	958.823	958.823
Z (FROM DENSITY)	5.6591E-03	5.0297E-03	1.5659E-03	4.9178E-03
SURFACE TENSION, DYNE/CM	54.4781	54.6032	52.9199	52.89
THERMAL COND, BTU/HR-FT-F	0.15447	0.15520	0.19252	0.19252
VISCOSITY, CP	0.43093	0.43428	0.36410	0.363

(1) STD VAPOR VOLUME IS 379.38 FT3/LB-MOLE (60 F AND 14.7 PSIA)

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

STREAM ID	30	31	36	
NAME				
PHASE	LIQUID	LIQUID	WATER	DRY VAP
----- TOTAL STREAM -----				
RATE, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527	77.421	7304.5
M KG/HR	471.975	471.975	1.395	137.4
TEMPERATURE, C	61.000	63.786	57.000	56.0
PRESSURE, PSIA	81.200	1191.200	1074.000	1074.0
MOLECULAR WEIGHT	25.175	25.175	18.015	18.8
ENTHALPY, MM BTU/HR	92.775	97.175	0.324	16.9
BTU/KG	196.566	205.888	231.958	123.5
MOLE FRACTION LIQUID	1.00000	1.00000	1.00000	0.000
MOLE FRACTION FREE WATER	0.00000	0.00000	1.00000	0.000
----- TOTAL VAPOR -----				
RATE, KG-MOL/HR	N/A	N/A	N/A	7304.5
M KG/HR	N/A	N/A	N/A	137.4
M M3/HR	N/A	N/A	N/A	2.4
STD VAP RATE(1), M M3/HR	N/A	N/A	N/A	173.0
MOLECULAR WEIGHT	N/A	N/A	N/A	18.8
ENTHALPY, BTU/KG	N/A	N/A	N/A	123.5
CP, BTU/KG-C	N/A	N/A	N/A	2.2
DENSITY, KG/M M3	N/A	N/A	N/A	55636.4
Z (FROM DENSITY)	N/A	N/A	N/A	0.91
THERMAL COND, BTU/HR-FT-F	N/A	N/A	N/A	0.021
VISCOSITY, CP	N/A	N/A	N/A	0.012
----- TOTAL LIQUID -----				
RATE, KG-MOL/HR	18747.527	18747.527	77.421	N
M KG/HR	471.975	471.975	1.395	N
M3/HR	470.086	470.906	1.416	N
GAL/MIN	2069.725	2073.336	6.236	N
STD LIQ RATE, M3/HR	457.452	457.452	1.397	N
MOLECULAR WEIGHT	25.175	25.175	18.015	N
ENTHALPY, BTU/KG	196.566	205.888	231.958	N
CP, BTU/KG-C	3.352	3.357	3.942	N
DENSITY, KG/M3	1004.019	1002.270	984.723	N
Z (FROM DENSITY)	5.0528E-03	0.0736	0.0494	N
SURFACE TENSION, DYNE/CM	64.0143	63.5616	66.9626	N
TH COND, BTU/HR-FT-F	0.19120	0.19141	0.37430	N
VISCOSITY, CP	1.04540	0.97586	0.48519	N

(1) STD VAPOR VOLUME IS 379.38 FT3/LB-MOLE (60 F AND 14.7 PSIA)

SIMULATION SCIENCES INC.
PROJECT SIMULATION
PROBLEM GTU

R
PRO/II VERSION 3.32
OUTPUT
STREAM SUMMARY

PAGE P-
386/
M. MOTAG
1376/7

STREAM ID 50
NAME
PHASE WATER

----- TOTAL STREAM -----

RATE, KG-MOL/HR	94.455
M KG/HR	1.702
TEMPERATURE, C	40.000
PRESSURE, PSIA	1080.000
MOLECULAR WEIGHT	18.015
ENTHALPY, MM BTU/HR	0.281
BTU/KG	165.035
MOLE FRACTION LIQUID	1.00000
MOLE FRACTION FREE WATER	1.00000

----- TOTAL VAPOR -----

RATE, KG-MOL/HR	N/A
M KG/HR	N/A
M M3/HR	N/A
STD VAP RATE(1), M M3/HR	N/A
MOLECULAR WEIGHT	N/A
ENTHALPY, BTU/KG	N/A
CP, BTU/KG-C	N/A
DENSITY, KG/M M3	N/A
Z (FROM DENSITY)	N/A
THERMAL COND, BTU/HR-FT-F	N/A
VISCOSITY, CP	N/A

----- TOTAL LIQUID -----

RATE, KG-MOL/HR	94.455
M KG/HR	1.702
M3/HR	1.715
GAL/MIN	7.552
STD LIQ RATE, M3/HR	1.704
MOLECULAR WEIGHT	18.015
ENTHALPY, BTU/KG	165.035
CP, BTU/KG-C	3.937
DENSITY, KG/M3	992.109
Z (FROM DENSITY)	0.0519
SURFACE TENSION, DYNE/CM	69.5942
TH COND, BTU/HR-FT-F	0.36373
VISCOSITY, CP	0.65130

(1) STD VAPOR VOLUME IS 379.38 FT3/LB-MOLE (60 F AND 14.7 PSIA)

مراجع

- 1 - Mars G. Fontana and Norbert D. Greene, Corrosion Engineering; 1988 - Mc GrawHill.
- 2 - Survey Updates Amine Stress Corr. Cracking Data, NACE, Jan. 1992 - Oil & Gas J.
- 3 - Mehta A.S., Saraf M.L. and Saraswat, Effect of Polythionic Concentration on Stress Corrosion Cracking of Sensitized 304 Austenitic, August 1983 - Corrosion.
- 4 - Michael Sheilan, R.F. Smith - Travis Chemicals, Hydraulic - Flow Effect on Amine Plant Corrosion, Nov. 1984 - Oil & Gas J.
- 5 - R.L Pearce, M.S. Dupart - Dow Chemical Company, Amine Inhibiting, April 1993 - Hydrocarbon Processing.
- 6 - M.S. Dupart, D.J. Edwards, R.Bacon, Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treatnig Plants, April 1993 Hydrocarbon Processing.
- 7 - M.S. Dupart, D.J. Edqards, T.R. Bacon, Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants, May 1993 Hydrocarbon Processing.
- 8 - J.C. Dingman, D.L. Allen and T.F. Moore, Jefferson Chem.,Minimize Corrosion in MEA Units, Sep. 1966 Hydro. Proc.
- 9 - M.L. Kennard and A.Meisen ,Mechanisms and Kinetics of Diethanolamine Degradation, 1985 Ind. Eng. Chem. Fundamental.

- 10 - M.L. Kennard and A.Meisen , The University of Biritish Columbia,
Control DEA Degradation, Apr. 1980 Hydro Proc.
- 11 -A.L. Kohl, and F.C. Risenfeld, Houston, Gas Purification, 1979 Gulf
Publicating Co.
- 12 - P.C. Rooney, T.R. Bacon and M.S. Dupart - Dow Chem. Co. Effect of
Heat Stable Salts on MDEA Solution Corrosivity, March 1996 Hydro. Proc.
- 13 - A.Meisen and M.L. Kennard DEA Degradation Mechanism, Oct.1982
Hydrocarbon Processing.
- 14 - D.L. Katz, Handbook of Natural Gas Engineering, 1959, McGrow Hill,
New York.
- 15 - C.M. Schillmoller, Amine Stress Cracking: Causes and Cures, June
1986 Hydrocorbon Processing.
- 16 - Union Carbide Technical Service Bulletin, Research and Development
Department, Turrytown - New York.
- 17 - J.P. Klein, Sept. 1970 Oil and Gas Int.
- 18 - NACE Standard MR-01-75, April 1991.
- 19 - NACE Standard RP-03-70.
- 20 - G.Schmit, Effect of Elemental Sulfur on Corrosion in Sour Gas
Systems, NACE, April 1991, Corrosion Vol.47, No 4.
- 21 - NACE Standard RP-01-70 .

- 22 - R. Perry and D. Green , Perry's Chemical Engineering Handbook,6th Edition , 1984 McGraw Hill.
- 23 - Gary N. Kirby - Kirby Corrosion Control Inc., Fight Chlorid Corrosion in Aqueous Systems, Feb. 1995 Chemical Engineering Progress.
- 24 - Robert F.Smith, Travis Chemical In.,Troubleshooting Amine Plants, Can. Energy '90,May 22-23 1990 Calgary, Alberta.
- 25 - L.C. and Kahre, F.C., Vidaurri, Nov. 1977 Hydro. Process.
- 26 - F.E. Miller, and A.L. Kohl, Apr. 1953 Oil & Gas J.
- 27 - F.S. Lang, and J.F. Mason, Feb. 1958 Corrosion.
- 28 - B.E. Dixon, and R.A. Williams, Mar. 1950 J.Soc. Chem. Ind. (London)
- 29 - Avoid ing Environmental Cracking in Amine Units, Refining Dep. - API Recommended Practice 945, First Edition, Aug. 1990
- 30 - V.W. Jones, Gas Conditioning Conference, University of Oklahoma, Norman - Oklahoma, 1981.
- 31 - F. Zapffe, Sept. 1962 Oil and Gas J.
- 32 - R.M. Reed, 1946 US patent 2,399, 142.
- 33 - W.F. Chapin, 1947, Petrol. Refiner 26 (6), P. 109-112.
- 34 - K.F. Butwell, D.J. Kubek, and P.W. Sigmund, Alkanolamine Treating, Hydrocarbon Processing, March 1982.

- 35 - Robert N. Maddox, Leonard F. Sheerar, Gas Conditioning and Processing Vol. 4, 1985 Campbell Pet. Series.
- 36 - R. Pearce, J.L. Arnold, and C.K. Hall, Aug. 1961 Hydro. Process.
- 37 - H.K. Orbach, and F.T. Selleck, The Effect of Carbonyl Sulfide on Ethanolamine Solution, Unpublished Paper By Permission of The Fluor Corporation.
- 38 - J.B. Osenton, and A.R. Knight, Reaction of Carbon Disulfide With Alkanolamines Used in The Sweetening of Nat. Gas, Fourth Quarterly Meeting of Canadian Gas Processing Association, Nov. 1970.
- 39 - B.G. Hofmeyer, H.G. Scholten, and W.G. Lioyed, Apr. 1956. Contamination and Corrosion in Monoethanolamine Gas Treating Solutions. National Meeting of American Chemical Society, Dallas, Texas
- 40 - E. Srunner and W.H. Woll, SPE J., October 1980
- 41 - D.O. Macdonald, B. Roberts and J.B. Hyne, 1978, Corrosion Science 18; P. 411.
- 42 - W. Bruckhoff, UK Corrosion 85 in Harrogate, England 1985.
- 43 - P.R. Rodes, ECS Abstracts No. 107 (Pennington, NJ; Electrochemical Society, 1976).
- 44 - Engineering Manual, By Process Eng. School, Vol. 6, NIGC. Publica, January 1990.
- 45 - W.T. Manning - Costal Chemical Co., Guidelines For Designing Amine Plants, Oct. 1989 Oil & Gas J.

ABSTRACT

Corrosion in amine system is one of the most important problems in sour gas treating plants. In this research, after reviewing types of possible corrosion in amine systems, the effect of process parameters like temperature, amine kind and concentration, amounts of H₂S and CO₂ in sour gas, solution acid gas loading, and entered or formed impurities are discussed.

Because of the extensive usage of Diethanolamine (DEA) in gas treating plants, the corrosion in this amine system needs to much heed. Therefore, corrosion in Shaheed Hasheminejad gas sweetening plant was considered and after doing site corrosion tests by coupon installation and inspection of amine system equipments, some corrosion problems such as erosion - corrosion at entrance end of rich - lean amine heat exchangers, corrosion in reboilers vapor line and bottom tray of regeneration columns, crevice corrosion in wear rings of amine circulating pumps, crevice and erosion corrosion in the amine circulating pumps body, and severe general corrosion in amine drain sumps were identified. Then the sweetening units were simulated by PRO-II package and samples of circulating solutions, accumulated sludge and corrosion products were analysed.

According to the simulation results, samples analyses and design parameters studies, the mechanism of corrosion at any point was found. Unproper design of amine flash drum and breakout vapors in turbulencies near the tube sheet of the rich-lean amine exchangers, large amounts of amine degraded products, heat stable amine salts, elemental sulfur and suspended solids in amine solutions were the main causes of above corrosion problems. In order to control these problems, some recommendations are offered as follows:

- 1 - Revamping the rich-lean amine exchangers tubesheet.
- 2 - Installation of a new flash drum with at least 5 min. retention time.
- 3 - Use of 316N and 317L stainless steels for circulating pumps wear rings and some sections of the pumps body.
- 4 - Installation of a new 5 micron mechanical filter on rich solution stream.
- 5 - Installation of a L/G coalescer on sour gas stream to absorption columns.
- 6 - Addition of caustic to the plant solutions to control total heat stable salt level up to 0.5% of solution.
- 7 - Prevention of O₂ enteranc into the amine system.
- 8 - Conforming to the literature - recommended maximum rich amine loading (0.5 moles of acid gas per mole of DEA).

۱۹۸۵