

## تأثير غازات الاحتراق على تآكل السطوح الخارجية لأنابيب المسخنات الاسترجاعية لمياه التغذية في محطة القوى بمصفاة بانياس.

الدكتور موسى المحمد\*

(تاريخ الإيداع 17 / 2 / 2011. قُبل للنشر في 4 / 4 / 2011)

### □ ملخص □

تعاني المسخنات الاسترجاعية لمياه تغذية المراجل في محطة القوى بمصفاة بانياس من التآكل الناتج عن تأثير غازات الاحتراق على أنابيب هذه المسخنات بسبب المحتوى السيئ للغازات من ملوثات ضارة (كبريت، فاناديوم...). يتضمن البحث عرضاً للملوثات الضارة ومجال تأثيرها فضلاً عن وصف للظروف التشغيلية والوقود المستخدم والعلاقة بينها، كما يعرض البحث نتائج لعملية ملاءمة ظروف الاحتراق مع الوقود المستخدم ونتائج استخدام إضافات لتقليل الأثر السلبى لغازات الاحتراق ونتائج تجربة تعديل دارة العمل لتقليل التآكل. يؤكد البحث الاستمرار في استخدام الإضافات الفعالة والاقتصادية وتعديل دارة العمل لتتلاءم مع الواقع التشغيلي الفعلي.

الكلمات المفتاحية: التآكل في المسخنات الاسترجاعية لمياه التغذية، غازات الاحتراق، إضافات عملية الاحتراق.

\* أستاذ مساعد - قسم المعدات والآليات - كلية الهندسة التقنية - جامعة تشرين - طرطوس - سورية.

## The Effect of The Fuel Gases on The External Corrosion of The Recuperative Heater Pipes of The Supplying Water in The Power Station of Banias Refinery

Dr. Mosa Almohmmad \*

(Received 17 / 2 / 2011. Accepted 4 / 4 / 2011)

### □ ABSTRACT □

The recuperative heater of Banias refinery is suffering from corrosion resulting from the impact of the combustion gases on the pipes of these economizers because of harmful pollutants in the fuel gases (sulfur, vanadium, etc.).

This research includes a presentation of the harmful pollutants and the sphere of their influence as well as a description of the operation conditions and the fuel used in the combustion process and the relationship between all. The research displays the results of the appropriate conditions of combustion with the used fuel and the results of the use of addenda to reduce the bad impact of the combustion gases and the results of an experiment to modify the circuit to reduce corrosion.

The research emphasizes the continuation of using the effective economic addenda in addition to modifying the work circuit to fit the actual operational realities.

**Key words:** Corrosion in the economizers, the combustion gases, the additions to the combustion process.

---

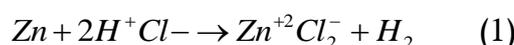
\* Associate Professor, Department of Equipments and Machines, Faculty of Technician Engineering, Tishreen University, Tartrous, Syria.

**مقدمة:**

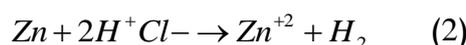
توجد معظم المعادن في الطبيعة على شكل خامات وهي عبارة عن أكاسيد معدنية. تُستخرج المعادن من الخامات من خلال التفاعلات الكيميائية أي إجبار الشوارد المعدنية على التخلي عن شحناتها والتحول إلى ذرات معدنية ضمن ترتيب شبكي معين، عن طريق تقديم طاقة كهربائية أو حرارية، تُخزن هذه الطاقة في المعدن أثناء عملية التكرير وهي مصدر القوة المحركة للتآكل. [1]

**التآكل الرطب:**

للتآكل الرطب طبيعة كهروكيميائية، حيث إن التفاعلات التي يتضمنها هذا التآكل تتضمن حركة الإلكترونات. يمكن تجزئة التفاعل الكهروكيميائي إلى تفاعلي أكسدة واختزال. يمكن توضيح ذلك بالتفاعلات التي تحصل في حالة تآكل معدن الزنك أو الحديد أو الألمنيوم، عند غمر الزنك في حمض كلور الماء يحصل تفاعل يؤدي إلى تكوين كلوريد الزنك  $ZnCl_2$  وتحرر غاز الهيدروجين وفقاً للمعادلة التالية:



لا يدخل أيون الكلور  $Cl^-$  في التفاعل لأنه يبقى بشكله الأيوني بدون تغير قبل وبعد التفاعل، لذا يمكن كتابة التفاعل (1) بالشكل التالي:

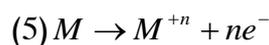


في هذا التفاعل تحوّل معدن الزنك (ذراته متعادلة كهربائياً) إلى أيونات موجبة نتيجة لفقدته الإلكترونات أي حصل له تأكسد، بينما تحوّلت أيونات الهيدروجين الموجبة إلى جزيئات (المتعادلة كهربائياً) نتيجة لاكتسابها الإلكترونات أي اختزلت. كما في المعادلة (2) التي يمكن أن تشطر إلى تفاعلين يحصلان في آن معاً وبنفس المعدل على سطح المعدن الصلب:



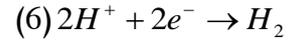
من هذا المفهوم ينطلق المبدأ الأساس للتآكل وهو أن معدل التأكسد (التفاعل الأنودي) يجب أن يكون مساوياً معدل الاختزال (التفاعل الكاثودي)، فضلاً عن تزامن حصولهما، وذلك في حالة حصول هذه التفاعلات بشكل تلقائي على المعدن، أي التآكل الحر التلقائي. في حالة حصول التفاعل الأنودي (المصعدي) في موقع مجاور لموقع التفاعل الكاثودي (المهبطي) عندئذ يكون التآكل الحاصل هو أحد أنواع التآكلات الموضعية (Localized) مثل تآكل النقر (pitting).

إن التفاعلات الأنودية أو التأكسد نوع واحد، وتتضمن تحول المعدن إلى أيونات ويمكن كتابتها بالشكل العام التالي:



حيث يشير الحرف (n) إلى تكافؤ المعدن وهو نفسه عدد إلكترونات وهي من ذرة واحدة تشترك في هذا التفاعل.

التفاعلات الكاثودية التي تصاحب عملية تآكل المعدن عديدة الأنواع مثل تحرير الهيدروجين أو اختزال الأوكسجين أو غير ذلك. إن أهم التفاعلات الكاثودية هي على التوالي: تحرير الهيدروجين؛ اختزال الأوكسجين (محلول قاعدي، متعادل)؛ اختزال الأوكسجين (محلول حامض)؛ اختزال أيونات المعدن؛ ترسيب المعدن.



مما جاء أعلاه يمكن القول: إن التآكل الرطب هو نتيجة لتفاعل كهروكيميائي يتم وفق الظروف التالية :  
حصول تفاعل أكسدة: فقدان إلكترونات وتأيّن ذرات العنصر وتحويلها إلى أيونات موجبة أو زيادة في شحنتها أي تكوّن أنود.

حصول تفاعل اختزال: استهلاك إلكترونات من قبل عنصر آخر يؤدي إلى تعادل ذرته التي تكون بشكل أيون موجب أو حصول نقص في شحنتها أي تكوّن كاثود. إن عدد الإلكترونات الناتجة عن الأكسدة تساوي تماماً عدد الإلكترونات المستهلكة في التفاعل التلقائي أو التآكل الحر.

وجود وسط إلكتروليتي: سائل موصل للكهرباء.

وجود وسط معدني موصل للكهرباء يساعد على حركة الإلكترونات بين الأنود والكاثود. [4,5]

ينتج من احتراق الفاناديوم والصدويوم خامس أكسيد الفاناديوم وأكسيد أو كبريتات الصدويوم. مع العلم أن نقطة انصهار خامس أكسيد الفاناديوم حوالي  $675\text{ C}^0$ ، ولكن تنخفض نقطة الانصهار هذه عند امتزاج أملاح الصدويوم مع خامس أكسيد الفاناديوم ويمكن أن تكون نقطة انصهار هذا المزيج أقل من درجة حرارة التشغيل في المرجل. تكون هذه المركبات بحالة منصهرة و لزجة عند درجة حرارة تساوي أو تقل عن نقطة الانصهار هذه، يلتصق المزيج عند انصهاره على الأنابيب والسطوح المعدنية، وتعتمد كمية المادة الملتصقة على كمية الرواسب في الوقود وعلى حرارة المرجل. وكلما كانت الحرارة مرتفعة كلما كانت المواد مهياًة للانصهار بشكل أكبر.

تتخفض حرارة الرواسب عندما تتجمع على الأنابيب، بسبب تبريدها من قبل الماء الموجود داخل الأنابيب، وعند وصول الحرارة إلى نقطة الانصهار ( نقطة التجمّد هنا) تتصلب المواد المنصهرة بخبث قاسٍ، يعمل هذا الخبث كعازل محافظاً على الرواسب الخارجية الصلبة، وهذا يساعد على تشكّل راسب أكثر على السطح الخارجي طالما أنها فوق نقطة انصهار الرواسب. عندما تزداد سماكة هذه الرواسب، فإنها تعزل الجزء الداخلي عن الحرارة لذلك تبرد وتتصلب. عندما تنصهر راسب الخبث وتصبح في تماس مع معدن الأنابيب، يذوب غلاف الأكسيد الواقعي على السطح المعدنية وتتآكل هذه السطوح وينتج عن ذلك ترقيق للأنابيب، وعندما يصبح الترقيق شديداً بما فيه الكفاية، يحدث ثقب أو تشقق للأنابيب وتتآكل عندما تنصهر الرواسب. ينخفض معدّل التآكل عندما تزداد الرواسب ويتصلب الجزء الداخلي منها حيث تتوقف هذه الرواسب عن الانصهار.

يتشكّل حمض الكبريت عند احتراق وقود يحوي كبريتاً، حيث يتأكسد (  $2 \div 5\%$  ) من ثاني أكسيد الكبريت المتشكل إلى ثالث أكسيد الكبريت بوجود مُحفّزات مناسبة و أكسجين إضافي. يحصل هذا التأكسد عندما يكون ثاني أكسيد الكبريت على تماس مع أكسيد الفاناديوم أو الحديد عند درجة حرارة (  $500 - 600\text{ C}^0$  ) وعند وجود كمية كافية من الأوكسجين في غازات الاحتراق. يتحلل ثالث أكسيد الكبريت المتشكل في اللهب بسرعة إلى ثاني أكسيد الكبريت، ومعظم ثالث أكسيد الكبريت الموجود في غازات الاحتراق يتشكّل بعد اللهب. يتكاثف ثالث أكسيد الكبريت مع

بخار الماء ليشكّل حمض الكبريت عند بلوغه نقطة الندى للحمض، ويحدث التآكل على سطح الحديد نتيجة تراكم هذا الحمض. يتم الوصول إلى نقطة ندى الحمض في الأجزاء الباردة من المرجل لذلك يسمى هذا التآكل بتآكل النهاية الباردة.

عملياً لا يتشكل ثالث أكسيد الكبريت في المرجل إلا بواسطة التفاعل المُحفّز ويمكن أن تكون هذه المُحفّزات الحديد أو السطوح المغطاة بالخبث عند حرارة مناسبة. مجال الحرارة الذي تحدث عنده هذه العملية هو مجال عمل المحمصات وملفات إعادة التسخين، بناءً على ذلك تُنتج المراجل التي تحرق وقود يحوي كبريت كميات مختلفة من ثالث أكسيد الكبريت. يمكن أن يتكاثف ثالث أكسيد الكبريت مع بخار الماء لتشكيل حمض الكبريت الأكال جداً عندما تنخفض درجة الحرارة في أي جزء من المرجل لحرارة أقل من نقطة ندى الحمض (التي يمكن أن تكون أقل من 150 °C، اعتماداً على تركيز ثالث أكسيد الكبريت في غازات الاحتراق).

عندما يتكاثف هذا الحمض الأكال على الحديد، مثل مسخن الهواء الأولي، فإنه يهاجم الحديد مؤدياً بالنهاية إلى انهيار المركبات المتآكلة، ويُعرف هذا التآكل بالتآكل الحمضي أو تآكل النهاية الباردة. إن التقليل من ثالث أكسيد الكبريت هو هدف أساسي لمشغلي المراجل، وهذا صعب طالما أننا نحتاج إلى تقليل كُلاً من الكبريت والهواء. لضمان الاحتراق الجيد وتعديل بنية الرماد والتقليل من التآكل إذا لم نقل تخلصنا منه

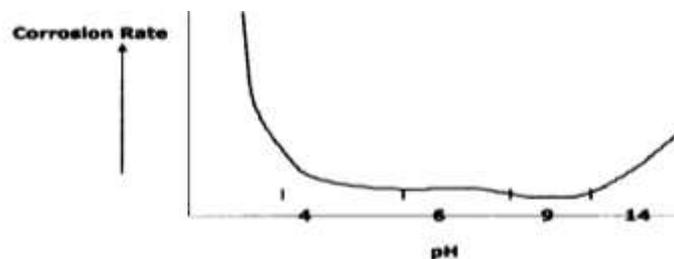
### أهمية البحث وأهدافه:

تعمل المسخنات الاسترجاعية على استرجاع جزء من حرارة غازات الاحتراق واستخدامها في رفع حرارة مياه التغذية ومن ثمّ توفير في الوقود المستخدم للحصول على البخار من مياه التغذية، يتم ذلك ضمن شروط محددة وظروف تشغيلية محددة بالنسبة لمياه التغذية وغازات الاحتراق والمسخنات. إن الإخلال بالشروط التصميمية والتشغيلية لعمل المسخنات من شأنه أن يؤدي إلى خلل في عملها. لذلك يهدف هذا البحث إلى خلق ظروف عمل مناسبة للتخلص من التآكل كما يلي:

. تعديل بنية الرماد إلى بنية ناعمة، غير ملتصقة، سهلة الانسحاق.

. الحفاظ على قيمة PH للرماد أكبر من (4-3.5) التي تحقق معدّل تآكل منخفض، كما هو مبين

بالشكل (1). [1].



الشكل ( 1 ) . يبين علاقة معدّل التآكل مع PH.

. ضمان الاحتراق الجيد من خلال تخفيض انبعاث أول أكسيد الكربون CO، إن قيمة أول أكسيد الكربون المقبولة هي (100 – 400) ppm، عند أقل قيمة من الهواء الزائد تصبح قيمة أول أكسيد الكربون التي تعكس حالة

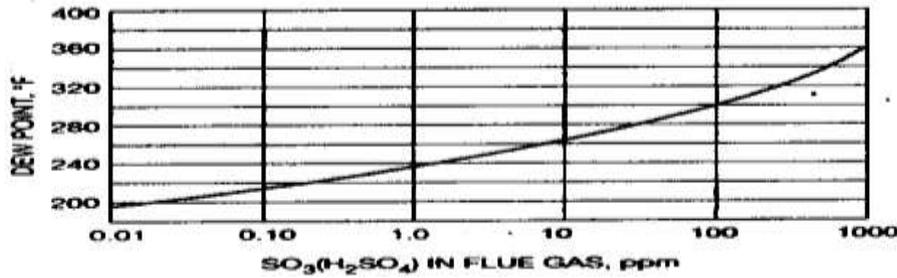
الاحتراق الجيد هي (150 – 200) ppm، يمكن القول إن قيمة أول أكسيد الكربون 400 ppm تقابل فعالية احتراق منخفضة.

. تخفيض انبعاث أكاسيد الكبريت ( SO<sub>2</sub> + SO<sub>3</sub> ) بحيث لا تتجاوز 3400 mg / Nm<sup>3</sup> أي 1178ppm.

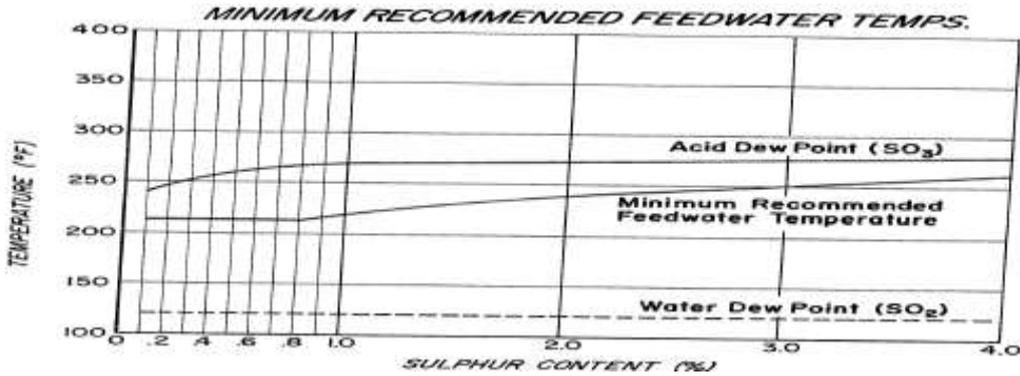
تُعطي كمية SO<sub>2</sub> الناتج عن الكبريت في الفيوول كما يلي:

$$SO_2 \text{ (ppm)} = 710 * ( 1 - O_2 / 21 ) * S \% \\ = 710 * ( 1 - 3.5 / 21 ) * 3.5 = 2071\text{ppm} = 5923 \text{ mg / Nm}^3$$

وعلى افتراض أن 5% من ثاني أكسيد الكبريت يتحول إلى ثالث أكسيد الكبريت تصبح كمية ثالث أكسيد الكبريت الناتجة تساوي 296 mg/Nm<sup>3</sup> أو 83 ppm، ويبقى 5627 mg/Nm<sup>3</sup> هي غاز SO<sub>2</sub> من إجمالي SO<sub>x</sub>. حسب الشكلين 2 و 3 وعند التركيز السابق لثالث أكسيد الكبريت تكون نقطة الندى منخفضة حوالي (140 – 150C<sup>0</sup>). لذلك أمامنا خيارين: الأول هو تقليل انبعاث أكاسيد الكبريت مما يرفع من نقطة الندى، أي علينا تخفيضها حوالي 45% (3400 mg/Nm<sup>3</sup>) بهدف الخروج من مجال تكاثف حمض الكبريت عند محتوى الكبريت في الفيوول (140 – 160 C<sup>0</sup>)، والخيار الثاني عدم السماح لحرارة الغازات بالانخفاض إلى درجة الحرارة المذكورة. [2,3]



الشكل ( 2 ) علاقة نقطة الندى مع تركيز SO<sub>3</sub> في غازات الاحتراق.



الشكل ( 3 ) علاقة محتوى الكبريت في الوقود مع نقطة الندى لكل من

بخار الماء والحمض وحرارة ماء التغذية المنصوح بها.

### طرائق البحث ومواده:

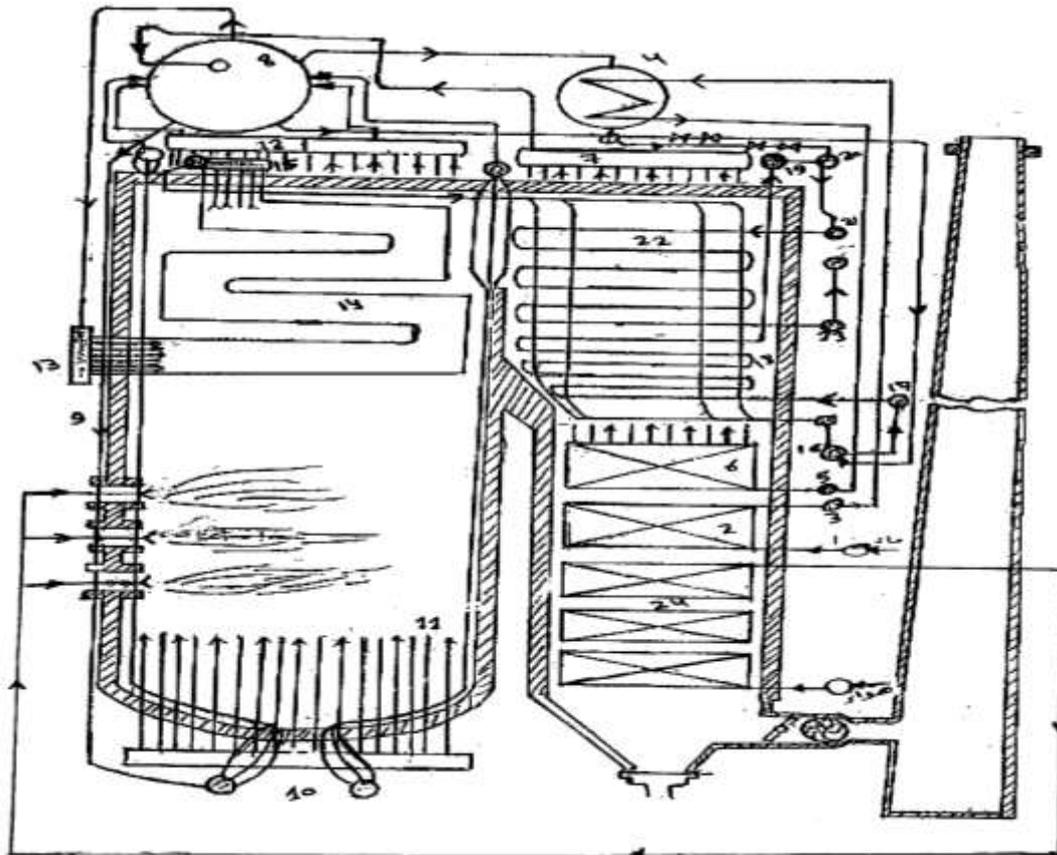
لوحظ عند إجراء فحص للمرجل وجود طبقة كثيفة لزجة على الأنابيب تتميز بوجود ألوان مختلفة مثل الأصفر والأخضر دالةً على احتوائها على عناصر كيميائية مثل الكبريت والفاناديوم وغيرها، يدل ذلك على محتوى الملوثات

الموجودة في الوقود مقارنةً مع وقود مثالي، كما يظهر من الجدولين (1,2). [2]. فضلاً عن وجود حفر ونقر في سطح معدن الأنابيب والهيكل، هذه الحفر صغيرة أو كبيرة ولكنها غالباً صغيرة وأحياناً مفصولة الواحدة عن الأخرى بشكل متباعد أو تكون ذات كثافة عالية ومتقاربة جداً بحيث يظهر بسببها سطح المعدن في هذه الحالة خشناً. لكل حفرة على سطح المعدن عمق معين يختلف عن أعماق بقية الحفر، تكون هذه الحفر بقدر من الصغر لا يمكن تمييزها بالعين المجردة أحياناً. إن تطور (زيادة) عمق الحفر وصل إلى مرحلة تؤدي إلى حدوث شقوق مسببةً التوقف الفجائي. يبين الجدول (3) تغير سماكة جدار الأنابيب المصاب بالتآكل حسب البعد عن مركز التآكل.

الجدول ( 3 ) - تغير سماكة جدار الأنابيب المتآكل تبعا لبعده عن مركز التآكل

2.59	2.3	1.93	1.72	2.76	1.91	1.46	1.62	1.34	1.86	cm 0.5 على بعد
2.10	3.2	2.84	2.59	2.97	2.52	2.20	2.60	2.68	2.27	على بعد 1 cm
			3.5	3.5	3.4	3.24	3.5	3.44	3.5	المنطقة المقابلة للشق

يبين الشكل/4/ مخطط توضيحي لدارة العمل في المرجل البخاري ذو المواصفات التالية:



الشكل ( 4 ) مخطط توضيحي للمرجل.

الاستطاعة الاسمية : 120 ton / hr . حرارة وضغط البخار المحمص : 530 C<sup>o</sup> , 100 at

### حرارة ماء التغذية :

مدخل المسخن المسترجع الأول ( 1 ) :  $215\text{ C}^{\circ}$  . مخرج الموفر الأول :  $240\text{ C}^{\circ}$

مدخل المسخن المسترجع الثاني ( 6 ) :  $290\text{ C}^{\circ}$  . مخرج الموفر الثاني :  $315\text{ C}^{\circ}$

### حرارة البخار:

مخرج مرحلة التحييم الأولى ( 14 ) :  $412\text{ C}^{\circ}$  . مدخل مرحلة التحييم الثانية (18) (مخرج عملية الحقن الأولى (16)):  $393\text{ C}^{\circ}$  . مخرج مرحلة التحييم الثانية :  $470\text{ C}^{\circ}$  . مدخل مرحلة التحييم الثالثة (22) (مخرج عملية الحقن الثانية (20)):  $448\text{ C}^{\circ}$  . مخرج مرحلة التحييم الثالثة :  $530\text{ C}^{\circ}$  .

### حرارة غازات الاحتراق:

في حجرة الاحتراق :  $1170\text{ C}^{\circ}$  . قبل مرحلة التحييم الأولى :  $970\text{ C}^{\circ}$  . بعد مرحلة التحييم الأولى :  $865\text{ C}^{\circ}$  . بعد مرحلة التحييم الثالثة :  $690\text{ C}^{\circ}$  . بعد مرحلة التحييم الثانية :  $520\text{ C}^{\circ}$  . بعد المسترجعات :  $310\text{ C}^{\circ}$  . بعد مسخنات الهواء ( 24 ) :  $140\text{ C}^{\circ}$  . انبعاث أول أكسيد الكربون :  $200\text{ mg} / \text{Nm}^3$  انبعاث الجزيئات ( الرماد ) :  $200\text{ mg} / \text{Nm}^3$  . انبعاث أكاسيد الكبريت  $\text{SOx}$  :  $8000\text{ mg} / \text{Nm}^3$  .

### حرارة الهواء المستخدم لعملية الاحتراق:

حرارة الهواء الخارجي:  $25\text{ C}^{\circ}$  . عند مخرج مسخن الهواء بالبخار:  $115\text{ C}^{\circ}$  . عند مخرج مسخن الهواء الأولي:  $220\text{ C}^{\circ}$  .

### مواصفات الوقود المستخدم : متبقي عملية تكرير النفط.

الجدول ( 1 ) . مواصفات عينة من الوقود المستخدم.

الوزن النوعي عند $60\text{ F}$ $\text{g/cm}^3$	هيدروجين %	كربون %	أكسجين %	كبريت %	فاناديوم PPM	أسفلتين WT %	نتروجين WT %	رماد WT %	ماء و رواسب %
0.980	13.11	84.3	1	4 – 3.5	110	8	0.4	0.1	0.5

الجدول ( 2 ) . مواصفات الوقود المثالي .

الوزن النوعي عند $60\text{ F}$ $\text{g/cm}^3$	حديد ppm	ألمنيوم ppm	نيكل ppm	صوديوم ppm	رماد %	كبريت %	فاناديوم ppm	ماء و رواسب %
0.9548	12	9	48	16	0.06	1.093	363	0.1
0.9944	3	1	19	50	0.04	2.26	70	0.4
0.9285	1	10	14	9	0.02	0.62	6	0.1

للوصول إلى بيئة العمل المناسبة قمنا بما يلي:

### 1 - تغيير الوقود لنوع آخر أكثر نظافة:

بالرغم من أن هذا الاحتمال مكلف جداً، إلا أن الشركة تقوم بتكرير النفط الخام السوري، لذا فهي تعتمد على متبقي عملية التكرير كوقود في عملية الاحتراق.

بإجراء مقارنة بسيطة بين الجدول (2) الذي يبين تحليل وقود مثالي والجدول (1) الذي يبين تحليل لعينة وقود مستخدمة في عملية الاحتراق نجد أننا أمام وقود ذي محتوى عالي وسيئ من الكبريت والفاناديوم والرواسب. بغض

النظر عن عيوب النفط السوري، فإن بنية متبقي النفط تعتمد على مصدر النفط (الحقل النفطي الذي تم استخراج منه)، ومن ثم فإن هذه البنية ليست ثابتة دائماً، ينتج عن ذلك أن ظروف الاحتراق متغيرة وتؤدي خبرة المشغل هنا دوراً رئيسياً فضلاً عن عناصر التحكم الآلي في ضبط عملية الاحتراق.

## 2 - تقليل الأوكسجين الزائد:

يحتاج الوقود إلى هواء (أوكسجين) للاحتراق، ولضمان الاحتراق التام والتقليل من الجزيئات غير المحترقة نقوم بزيادة كمية الهواء بما يعادل 20 % تقريباً (3.5% أوكسجين). تُحسب كمية الهواء اللازمة للاحتراق كما يلي: [6]

$$\begin{aligned} & \text{كمية الهواء النظرية المطلوبة:} \\ & \text{Theoretical air requirement kg / kg of fuel} \\ & = [ ( 11.43 * C ) + \{ 34.5 * ( H_2 - O_2 / 8 ) \} + ( 4.32 * S ) ] / 100 \\ & = [ ( 11.43 * 84.3 ) + \{ 34.5 * ( 13.11 - 1 / 8 ) \} + ( 4.32 * 3.5 ) ] / 100 = 14.27 \text{ kg / kg fuel} \\ & \text{نسبة الهواء الزائد \% EA:} \\ & \text{The \% excess air} \\ & \text{supplied} \end{aligned}$$

$$= ( O_2 \% * 100 ) / ( 21 - O_2 \% ) = ( 3.5 * 100 / ( 21 - 3.5 ) ) = 20 \%$$

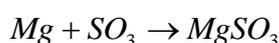
$$\begin{aligned} & \text{كتلة الهواء المُزودة الفعلية:} \\ & \text{Actual mass of air supplied / kg of fuel} \\ & = \{ 1 + EA\% / 100 \} * \text{Theoretical air.} \\ & = \{ 1 + 20 / 100 \} * 14.27 = 17.12 \text{ kg /kg fuel} = 17.12 / 1.293 = 13.24 \text{ m}^3 \text{ air/kg fuel.} \end{aligned}$$

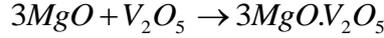
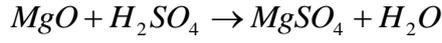
هذا من أجل كيلو غرام واحد من الوقود، أما عند حمولة مرجل تبلغ 62 طن بخار/سا (وهي الحمولة الوسطية التي يعمل عندها المرجل) يكون تدفق الوقود 5.42Ton of fuel/h يتطلب ذلك تدفق هواء إلى الحراقات  $72000 \text{ m}^3$ ، عملياً وجدنا أن أقل تدفق للهواء عند تدفق الوقود السابق لنحصل على احتراق جيد هي  $84000 \text{ m}^3$  (حوالي 6 % أوكسجين زائد) وأقل من هذه القيمة ينتج دخان داخل الفرن تعكس حالة احتراق غير جيدة.

## 3 - استخدام الإضافات:

ترفع الإضافات نقطة انصهار المركبات الموجودة إلى حرارة أعلى من حرارة النظام وتعدّل بنية الرماد إلى شكل ناعم ومسحوق سهل الانسحاق مما يمنع تشكّل رواسب قاسية. إن الرماد الناعم والمسحوق سهل الإزالة عن السطوح المعدنية عادةً عن طريق نفاخ السُخام. نحتاج لإيقاف تشكّل الحمض إلى إعاقة (مقاطعة) تشكّل ثالث أكسيد الكبريت من ثاني أكسيد الكبريت، لذلك نستخدم إضافات قابلة للذوبان في الوقود. تغلف الجزيئات الصغيرة من أكسيد المغنيسيوم والمتشكلة من الإضافات المنحلة سطوح المعادن (حديد و فاناديوم ونيكل) وتمنعها من العمل كمُحفّزات لتحول ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت. تتشكل كمية قليلة من ثالث أكسيد الكبريت عند عدم توافر سطوح مُحفّزة.

يتفاعل المغنيسيوم المُضاف إلى الوقود مع خامس أكسيد الفاناديوم ضمن اللهب وينتج عن ذلك أورثو فاناديات المغنيسيوم magnesium orthovanadate ذو درجة الانصهار العالية. ينصهر هذا المركب عند حرارة أعلى من الحرارة الموجودة في أي منطقة من المرجل. عندما تتوقف الرواسب عن الانصهار لا تزداد سماكتها ولهذا لا يتشكل الخبث ويتوقف انحلال طبقة الأكسيد السطحية ومن ثمّ يقلّ التآكل.





نقاط الانصهار  $675\text{ c}^0$   $1190\text{ c}^0$

يشير الجدول/4/ إلى نتائج تجريبية استخدمت إضافات أساسها MgO بمعدل PPM300 :

% O<sub>2</sub> نسبة الأوكسجين الزائد المُقاسة في غازات الاحتراق عند مخرج المرجل.

% EA نسبة الهواء الزائد المُقاسة في غازات الاحتراق عند مخرج المرجل.

% ea نسبة الهواء الزائد المحسوبة بناءً على نسبة الأوكسجين الزائد المُقاسة.

A m a كمية الهواء المزودة الفعلية بناءً على نسبة الهواء الزائد % ea المحسوبة.

A M A كمية الهواء المزودة الفعلية بناءً على نسبة الهواء الزائد % EA المُقاسة.

CO (ppm) كمية أول أوكسيد الكربون المُقاسة في غازات الاحتراق.

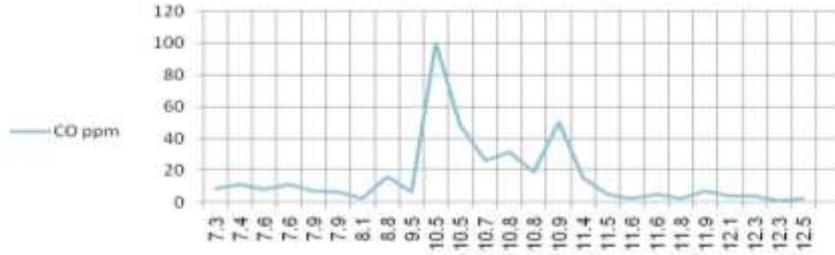
SO<sub>2</sub> (ppm) كمية ثاني أوكسيد الكبريت المُقاسة في غازات الاحتراق.

SO<sub>3</sub> (ppm) كمية ثالث أوكسيد الكبريت المتشكلة المحسوبة على افتراض تحول 5 % من ثاني أكسيد

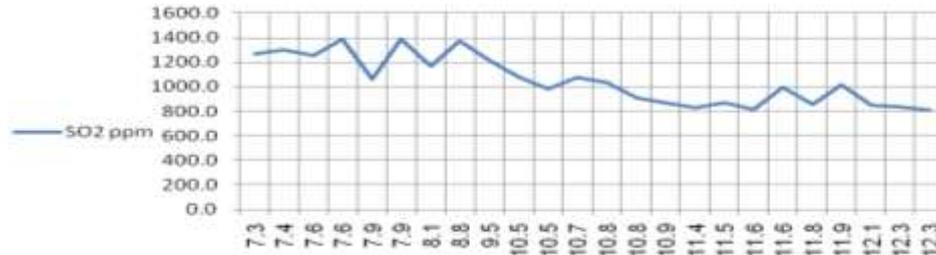
الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت.

الجدول ( 4 ) - نتائج تجريبية استخدام اضافات أساسها MgO بمعدل PPM300

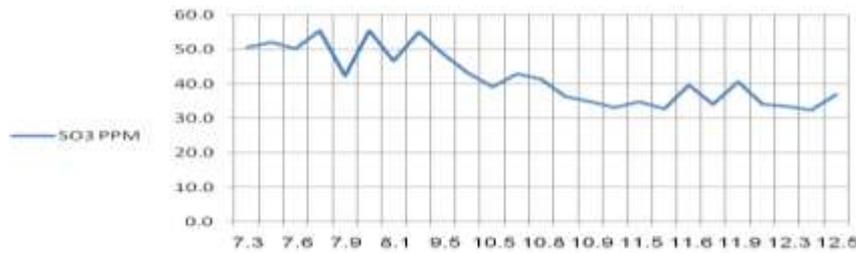
SO3(ppm)	SO2(ppm)	CO(ppm)	Ama m3	AMA m3	ea %	EA%	O%
43.0	1074.6	26.4	121957	122625	103.9	105	10.7
36.9	921.5	2.4	147783	150140	147.1	151	12.5
48.7	1216.4	6.4	109231	110063	82.6	84	9.5
40.7	1018.3	7.2	138039	138775	130.8	132	11.9
55.1	1376.1	16	102964	103483	72.1	73	8.8
41.5	1036.5	31.2	123153	123821	105.9	107	10.8
43.3	1081.6	100	119634	120830	100.0	102	10.5
50.3	1256.3	8	63743	94511	56.7	58	7.6
34.1	853.4	2.4	136539	138177	128.3	131	11.8
52.1	1302.4	11.2	92364	92716	54.4	55	7.4
33.5	837.6	4	144386	145953	141.4	144	12.3
32.7	817.4	2.4	133634	143588	123.4	125	11.6
42.4	1060.2	7.2	95890	96305	60.3	61	7.9
36.4	910.3	19.2	123153	123821	105.9	107	10.8
34.0	850.6	4	141141	142364	136.0	138	12.1
50.7	1266.4	8.8	91690	91520	53.3	53	7.3
39.2	980.6	48.8	119634	119634	100.0	100	10.5
34.9	872.6	50.4	124372	125017	107.9	109	10.9
39.7	992.4	4.8	133634	135186	123.4	126	11.6
55.4	1385.2	11.2	93741	93913	56.7	57	7.6
33.1	827.5	15.2	130850	131597	118.8	120	11.4
46.6	1165.4	2.4	97376	97501	62.8	63	8.1
32.4	809.7	0.8	144386	145533	141.4	143	12.3
34.8	869.4	4.8	132227	132794	121.1	122	11.5



الشكل ( 5 ) . العلاقة بين CO , O2%



الشكل ( 6 ) . العلاقة بين SO2 , O2%



الشكل ( 7 ) . العلاقة بين SO3 , O2%

إن التجربة السابقة كانت جيدة من جهة بنية الرماد و الرواسب وجودة الاحتراق، لكن المشكلة لم تحل بشكل كامل. إذ استمر التآكل . ولو بمعدلات أقل . لذلك تم التوجه للقيام بإجراء يستهدف التخلص من تكاثف حمض الكبريت. [7,8].

1 inch = 1000 mils = 25.4 mm ، mpy ( mils per year)

الجدول ( 5 ) حدود التآكل وميزاتها

الصفة	ممتاز.	جيد جداً.	جيد .	مُقلق .	سيئ .	غير مقبول .
معدل التآكل	< 1	5 ÷ 1	20 ÷ 5	50 ÷ 20	200 ÷ 50	+ 200

#### 4- الحلول الميكانيكية والتشغيلية:

يتأكسد الكبريت الموجود في الوقود بوجود الأوكسجين إلى ثاني أكسيد الكبريت، وبوجود المحفزات والأوكسجين يتحوّل جزء منه إلى ثالث أكسيد الكبريت الذي يتحوّل إلى حمض الكبريت. يتكاثف حمض الكبريت إذا وصلت حرارته إلى نقطة الندى والتي تعتمد على محتوى غاز الاحتراق من بخار الماء و بخار حمض الكبريت، وتكون بالعموم بين (140 - 160 C<sup>0</sup>).

إن حرارة جدار الأنبوب أقرب لحرارة الماء الموجود داخله من حرارة غازات الاحتراق، ومن ثمّ تؤدي حرارة الماء الداخل إلى الأنابيب دوراً في إبعاد حرارة الجدار من مجال نقطة الندى. تصميم حرارة ماء التغذية المطلوبة 215C<sup>0</sup>

ويتطلب ذلك التسخين الأولي لماء التغذية في مسخن أولي قبل دخولها المسترجع من خلال استنزاف البخار. عملياً لا يمكن تحقيق ذلك لأن المراجل لا تعمل عند الحمولات الاسمية وإنما يتم توزيع الحمولة على المراجل فتعمل عند حمولة تقريباً (70% ÷ 60)، ومن ثم من غير الممكن استنزاف البخار للمراجل كلها، والبخار الممكن استنزافه لا يخدم سوى مرجل واحد، بينما تبقى بقية المراجل غير مستفيدة من الاستنزاف، وهكذا لا تصل حرارة ماء التغذية إلى الحرارة التصميمية وإنما تكون حوالي  $140\text{ C}^0$ .

من أجل رفع حرارة ماء التغذية إلى الحرارة المطلوبة تم تعديل الدارة حيث كانت مياه التغذية بعد خروجها من الموفر تدخل عبر وشيعة إلى المكثف لتتبادل الحرارة مع البخار في المكثف ثم تتابع سيرها في المرجل، تم تعديل الدارة بحيث يتم إدخال ماء التغذية إلى المكثف أولاً عبر الوشيعة السابقة لتزداد حرارتها بسبب عملية التبادل الحراري إلى  $(215 \pm 5\text{ C}^0)$  ثم تدخل بعدها إلى المسترجع ثم إلى المرجل. نتيجة ذلك تم رفع حرارة ماء التغذية أعلى من مجال تكاثف حمض الكبريت.

### النتائج والمناقشة:

تؤدي نظافة الوقود دوراً مهماً في عملية الاحتراق والتآكل لذلك فإن تغيير الوقود المستخدم والذي هو متبقي عملية تكرير النفط السوري ذي المحتوى السيئ من الكبريت والفاناديوم بنوع آخر أكثر نظافةً يعطي فرصة جيدة للتخلص من التآكل لكن ذلك غير ممكن على أرض الواقع ويعود السبب في ذلك إلى أن المصفاة ملزمة باستخدام هذا المتبقي كوقود وعدم إمكانية تصريف هذا الوقود في السوق.

إن تقليل الأوكسجين الزائد إلى مستوى التكافؤ الأقل (تعبير كيميائي يعكس حالة الأكسدة للعناصر، الفاناديوم في هذه الحالة) لتشكيل المركبات ذات نقطة الانصهار الأعلى، حل غير ممكن عملياً بسبب حدوث الدخان الناجم عن النوعية غير الجيدة للوقود والتي تتطلب أوكسجين أكثر لتحقيق الاحتراق الجيد وكذلك الحالة الفنية للمعدات.

عند استخدام إضافات ومن الجدول والأشكال (5 ، 6 ، 7) يمكن ملاحظة ما يلي:

- إن نسبة الأوكسجين المُقاسة في غازات الاحتراق أعلى من الحد المنصوح به للوصول إلى الاحتراق الجيد، لاعتبارات تتعلق ببنية الوقود المشار إليه سابقاً.

- تقارب بين كمية أول أكسيد الكربون الناتجة و الكمية المسموح بها، مما يشير إلى احتراق جيد.

- قيمة أكاسيد الكبريت الناتجة قريبة من القيمة المسموح بها، مع وجود انحرافات ملحوظة، مما يشير إلى حالة حدية، يستدعي ذلك التزام الحيطة والانتباه، وضرورة القيام بإجراء آخر يمنع تكاثف هذه الأكاسيد.

- إن الوصول إلى  $ph = 3.5 - 4$  كان هدفاً صعباً في ظل الظروف السابقة، بسبب الدخول الكبير للهواء من الوسط الخارجي من خلال الثقوب (التسريب). يزيد دخول الهواء من نسبة الأوكسجين داخل المرجل ويزيد من نسبة تأكسد ثاني أكسيد الكبريت إلى ثالث أكسيد الكبريت في الغاز المتطاير وهذا ينتج رماد حمضي.

- لاحظنا عند وضع عينات مراقبة التآكل في مجرى الدخان في المراحل الأخيرة من المرجل (بعد مسخن الهواء) وجود طبقة سوداء من هباب الفحم، تحتها طبقة بيضاء اللون ذات طبيعة هشة، كان خسارة الوزن  $gr (7 \div 5)$  من وزن العينة البالغ 276 gr خلال فترة اختبار 31 يوماً وتعتبر النتيجة مقبولة. يُحسب معدّل التآكل

من القانون التالي :  $Corrosion\ Rate\ (Mils\ per\ year) = 534 * W / D A T$

حيث  $W$  - خسارة الوزن في الكربون mg ؛  $D$  - كثافة الكوبون  $g/cm^3$  ؛  $A$  - مساحة سطح الكربون  $sq$  ؛  $T$  - الزمن بالساعات.

تم تطبيق القانون على العينة المستخدمة وهي فولاذ كربوني كثافته  $7861.093Kg/m^3$  أبعادها  $(300*30*3) mm$ ، كانت خسارة الوزن  $gr (5\div 7)$  خلال زمن 31 يوم ومعدل التآكل حسب القانون السابق  $mpy (21.1 \div 15.07)$ . تُعتبر النتيجة مقبولة حسب الجدول/5، حيث نجد أن النتيجة اقترنت من الحد المقلوب. أخذين بالحسبان أن العينات غير نموذجية حيث إن أبعاد العينة النموذجية  $3 mm * 25 * 102$ ، لكن هذه الأبعاد الصغيرة للعينة لن تسمح بمراقبة التآكل خلال فترة زمنية طويلة تسمح بظهور دلائل على التآكل.

إن تحليل عينة من الرماد المتشكل في نهاية المرجل لن يعطي صورة حقيقية عما يحدث، فالإضافات التي تم حقنها مع الفيول ستتحقق مع الكبريت والفاناديوم، ومن ثم ارتفاع نسبة الملوثات في الرماد المتشكل لن يكون دليلاً واضحاً على عدم تشكل مركبات أكالة أو انخفاضها.

تعديل دارة مياه التغذية لرفع حرارتها أعلى من مجال تكاثف حمض الكبريت ومن ثم منع تكاثفه وتعديل قيمة PH للرماد المتشكل أدى إلى خسارة وزن من عينة تآكل مماثلة للعينة السابقة بمقدار  $(2 \div 4) g$  خلال نفس المدة الزمنية من التعرض لغازات الاحتراق. بتطبيق القانون السابق نحصل على معدل للتآكل يتراوح بين  $(6.03 \div 12.06) mpy$ . حسب الجدول /5/ الذي يبين حدود معدلات التآكل نرى أن النتيجة جيدة. يؤيد ذلك كله قراءات قيمة  $ph$  لغازات الاحتراق التي تراوحت بين  $(3 \div 4)$  والتي تتوافق مع المطلوب.

### الاستنتاجات والتوصيات:

- 1- المعالجة المسبقة للوقود المستخدم للتقليل من نسبة الكبريت والملوثات الموجودة فيه.
- 2- تحديث المراجل وتطوير المعدات لتقليل الهواء الداخل إلى المرجل كهواء احتراق أو كهواء متسرب.
- 3- استخدام الإضافات ومتابعة البحث عن إضافات أخرى تؤدي إلى فعالية أفضل واقتصادية أكبر.
- 4- تعديل دارة مياه التغذية لرفع درجة حرارتها لدرجة أعلى من درجة تكاثف حمض الكبريت ومن ثم تعديل قيمة  $ph$  للرماد المتشكل.

### المراجع:

- [1] *corrosion principles, petroleum and natural gas products*, GALP energy company, oil and natural gas of Portugal, Portugal, 1999,40.  
<[http://www.Galpenergia\\_the\\_company](http://www.Galpenergia_the_company)>, 2\5\2010.
- [2] *boiler fireside deposit and corrosion control cold end corrosion and corrosion control*, chapter 21 and 22 of water purification handbook . GE water process technologies, General Electric company , USA , 1997,405.  
<<http://www.GEInfrastructureWater&ProcessTechnologies.com>>, 2\4\2009.
- [3] TOMPKCINS; GENE A. *Economizer corrosion control* , *Economizer*. United states patent 4629366, Assigned to Aque – Chem, Inc, United states, 1981.
- [4] GHAFAR, M. *Electrochemistry, corrosion and some important corrosion types*. Higher Institute For Environmental Research, Latakia, Syria, 2007,20.
- [5] HAMEED, H. *corrosion of metals, protecting against corrosion in steel*. Al-baeth university, Homs , Syria, 2008.

- [6] *Assessment of boiler and thermic fluid heaters.*, United Nations Environment Programme, (UNEP)2006.  
<[http:// www. Energy efficiency guide for industry in Asia](http://www. Energy efficiency guide for industry in Asia) >,6\1\2010.
- [7] *Engineering standard for corrosion consideration in material selection.* original edition, Iranian Ministry of Petroleum, Iran, 1997, 94.
- [8] MARS,G.F. *corrosion engineering.* Third edition, material technology institute of chemical process industries.inc, Newyork, 1987, 574.