

## دراسة التآكل في بطانة برج التقطير الجوي في مصفاة بانياس

د. أحمد السيد\*  
د. أحمد سلامة\*\*  
حسان فارس\*\*\*

(تاريخ الإيداع 23 / 12 / 2018. قُبل للنشر في 23 / 4 / 2019)

### □ ملخص □

تم في هذا البحث إعداد تقييم لبيئة التآكل الداخلية لبرج التقطير الجوي، وذلك لإنجاز دراسة حول الحالة التآكلية لبطانة البرج في مصفاة بانياس النفطية. وقد تم إنجاز هذا العمل من خلال تجميع المعلومات حول عملية التقطير الجوي ومتغيراتها، ومن خلال تفتيش البرج تفتيشاً فنياً بعد ذلك. بدأت الدراسة بقياس النسب المئوية لمكونات النفط الخام الأكالمة، ومن ثم أخذ عينات من نواتج التآكل من مختلف المناطق المتأكلة وتحليلها. بالإضافة إلى ذلك تم استخدام آلية الكيوبونات لتحديد معدل التآكل في الأجزاء العلوية للبرج. تم تقسيم العمل إلى منطقتين تبعاً للتركيب المعدني للبطانة، وهما منطقة بطانة قبة البرج وبطانة جسم البرج. بينت الدراسة أن خليطة المونل 400 تملك مقاومة جيدة للتآكل الناتج عن حمض كلور الهيدروجين في منطقة قبة البرج وذلك في شروط التشغيل الطبيعية. كما أن خليطة بطانة الجسم (الفولاذ المقاوم للصدأ من النوع S.ST.405) تملك مقاومة جيدة للتآكل في منطقة الجسم ماعدا المنطقة التي تكون فيها الحموض النفطية شديدة الفاعلية التآكلية.

الكلمات المفتاحية: التآكل، التقطير، بطانة برج التقطير الجوي، المونل.

\* أستاذ مساعد - قسم علم المواد - كلية الهندسة الميكانيكية - جامعة حلب - حلب - سورية  
\*\* أستاذ مساعد - قسم هندسة التصميم والانتاج - كلية الهندسة الميكانيكية والكهربائية - جامعة تشرين - سورية  
\*\*\* طالب ماجستير - قسم علم المواد الهندسة الميكانيكية - جامعة حلب - حلب - سورية

## Study of Corrosion in the lining of Atmospheric Distillation Column of Banias Refinery

Dr.Ahmed Alsayed \*  
Dr. Ahmed Salamah \*\*  
Hassan Fares \*\*\*

(Received 23 / 12 / 2018. Accepted 23 / 4 / 2019)

### □ ABSTRACT □

In this research an evaluation of corrosion environment for atmospheric distillation column had been done, to realize a study of the corrosion situation of its lining in Banias Refinery Company.

This work had been done by collecting the information about the distillation process and it's parameters and inspection the inside column technically after that.

The study began with measuring the percentage of corrosive of crude oil, then take specimens of corrosion products from different corroded areas and analyze them.

Besides of that, two types of coupons were been used to determine corrosion rates in the column overhead parts. The work was divided in to two areas according to the lining metallic composition, the column overhead lining and body lining.

The results have been showed that monel 400 alloy has good resistance against the corrosion that caused by HCl at column overhead parts in conditions work normal.

S.St.405 alloy also has good resistance for corrosion in column body region except the region that the naphthenic acids is very effective.

**Key words:** Corrosion, distillation, atmospheric distillation column lining, monel.

---

\*Assistant Professor : Materials Science Engineering : Faculty Of Mechanical Engineering: Aleppo University : Aleppo:Syria . Alsayed\_64@Yahoo.Fr

\*\*Assistant Professor: Design& Product Engineering : Faculty Of Electrical &Mechanical Engineering: Tishreen University : Latakia :Syria. Suleimanali72@Gmail.Com

\*\*\*Master Student: Materials Science Engineering: Faculty Of Electrical &Mechanical Engineering: Aleppo University : Aleppo :Syria. Hassares@Yahoo.Com

**مقدمة:**

اشتق تعريف التآكل من الكلمة اللاتينية (corrosion) وتعني النخر العميق، فالتآكل هو تفاعل المادة الإنشائية أو المعدن مع مكونات الوسط المحيط والذي يؤدي إلى تخریب المعدن كلياً أو جزئياً بسبب تفاعله مع المكونات الأكلة. لقد درس كثير من العلماء ظاهرة التآكل وحاولوا تحديد تعريف واضح و شامل لهذه الظاهرة، فعرفه بعضهم على أنه تفاعل السبائك والمتعددات (البوليميرات) مع الوسط المحيط غازياً كان أو سائلاً، يؤدي هذا التفاعل إلى تغير الصفات الفيزيائية والكيميائية للتراكيب التي تصنع من تلك السبائك وتسبب إضعافها ميكانيكياً وكيميائياً. أما الباحث فيرمليه فقد درس التآكل وعرفه بأنه جميع العمليات الكيميائية والفيزيائية التي تزال بها ذرات أو جزيئات من سطح التركيب أو السبيكة بصورة تدريجية إلى الوسط الخارجي وبهذا أدخل مفهوم التعرية وتبخر الفلزات والسبائك في ظروف خاصة ضمن تعريفه هذا.

يعتبر التآكل من أهم العقبات التي تواجه العمليات الصناعية وبخاصة الصناعات النفطية، وهي تسبب أضرار كبيرة في عملية الإنتاج، تتضمن الإيقافات المتكررة وانخفاض مستوى الإنتاج وضياعات في المواد، بالإضافة إلى المخاطر التي تهدد حياة العاملين والتي يسببها تآكل المعدات وانهارها.

**مشكلة البحث**

يعتبر تآكل بطانة وصواني برج التقطير الجوي من المشاكل التي يتم التوقف عندها بشكل متكرر أثناء التوقفات والصيانات السنوية (العمر) لمصفاة بانياس، ففي عام 2003 حدثت مشكلة كبيرة في البطانة والصواني بعد البدء بتكرير نפט مستورد، تضمنت حدوث شقوق واهتراءات في البطانة في منطقة المونل (قبة برج التقطير) ومنطقة اللحام الفاصلة بين المونل ومنطقة الفولاذ المقاوم للصدأ نوع (S.St.405). إضافة إلى اهتراءات وتشوهات كبيرة ومتكررة للصواني. عند الدخول إلى البرج في عمرة الـ 2016 بعد مرور ثلاث سنوات على فتح البرج. تبين وجود انهيارات كبيرة في الصواني إضافة إلى وجود مناطق متآكلة من البطانة، تم تحديدها لتكون موضوع البحث العملي في هذه الدراسة، علماً أن النفط الحالي المكرر ليس نفط سوري وإنما مستورد وقريب في مواصفاته للنفط السوري.

**أهمية البحث وأهدافه**

تتم أهمية البحث في توصيف بيئة العمل ضمن برج التقطير الجوي في مصفاة بانياس ودراسة الفعالية التآكلية فيها بشكل خاص، حيث أن لكل مصفاة بيئتها التآكلية بسبب أن النفوط تختلف في تركيبها الكيميائي من مكن إلى آخر، كما تختلف أبراج التقطير الجوي في تصميمها الهندسي والتكنولوجي من مصفاة إلى أخرى، وبالتالي فإن إنجاز الدراسة سيكون مفيداً في تحديد البيئة التآكلية الخاصة ببرج التقطير الجوي في مصفاة بانياس بشكل خاص، ما يساهم في اتخاذ خطوات عملية مناسبة للسيطرة على التآكل والحد منه، كاختيار المواد المناسبة لتصنيع بطانة البرج، واقتراح أهم الحلول المناسبة لتخفيض معدل التآكل الحاصل في البرج، بما يؤدي إلى التقليل من النتائج السلبية التي يسببها التآكل، وتحسين جودة المنتجات، والحد من تكاليف الصيانة والخسائر الناجمة عن زيادة عوامل الأمن والسلامة، خاصة وأن هذه الأبراج قلب المصفاة العامل والجزء الأساسي في عملية التكرير.

**هدف البحث :**

- إجراء دراسة شاملة عن برج التقطير الجوي في مصفاة بانياس.
- دراسة الوسط الأكال المتواجد ضمن البرج الذي يسبب تآكل البطانة، و قياس أهم مسببات التآكل (مكونات النفط والإضافات والشروط الفيزيائية من جريان وحرارة وضغط...) وشدة فعاليتها.

- السعي إلى اقتراح التصميم الأمثل للبطانة، مع تحديد أهم طرق الحماية من التآكل.

## طرائق البحث ومواده:

### 1- مرحلة تجميع المعلومات:

تشمل تحليل نسب العناصر الأكاللة في النفط الخام المكرر في المصفاة، والتعرف على الطرق المعتمدة في مراقبة تآكل البطانة (زراعة الكوبونات، تحليل عينات من المنتجات النفطية من البرج، الإضافات).

### 2- الخطوات العملية:

#### 1-2- زراعة الكوبونات:

تم الحصول على كوبونين جديدين أحدهما من خليطة المونل (monel400) موافق لتركيب بطانة القبة، والآخر من الخليطة S.St.316 موافق لتركيب الدارات العليا المتصلة مع قبة البرج، بأبعاد (75X12X2)mm لكل منهما، ثم تم وزن كل من الكوبونين بميزان الكتروني بدقة  $\frac{1}{10000}$ ، والشكل (1) يوضح هذين الكوبونين.



الشكل (1): الكوبونات قبل زراعتها في منطقة القبة.

تمت زراعة الكوبونين معاً على حامل واحد يضمن عزل الكوبونين عن بعضهما ميكانيكياً بشكل تام في فتحة واحدة مخصصة لزراعة الكوبونات في منطقة القبة. ثم تم سحب الكوبونات بعد (724) يوم ومعاينتهما وتسجيل المشاهدات لكل منهما، ويبين الشكل (2) الكوبونين بعد إخراجهما من البرج.



الشكل (2) : الكوبونات بعد فترة الزراعة.

تم إزالة الترسبات (نواتج التآكل) من الكوبونين باليد ميكانيكياً والاحتفاظ بالترسبات في وعاء محكم الإغلاق ليتم تحليلها لاحقاً، ثم تم غسلهما بمحلول حمض كلور الماء تركيز 0.2% ومن ثم بالماء وبعد ذلك تم تجفيفها جيداً بواسطة مجفف هوائي كهربائي، ثم تم وزنها من جديد في ميزان الكتروني دقته  $\frac{1}{10000}$ . وحساب معدلات التآكل وفق العلاقة

$$mmpy = \frac{87.6 \cdot W}{\rho \cdot A \cdot T} \quad (1)$$

التالية [1]:

W: الوزن الضائع [mg].

$\rho$  : كثافة الكوبون  $[gr/cm^3]$ .

A: مساحة الكوبون  $[cm^3]$ .

T: زمن التآكل بالساعات [h].

## 2-2- مرحلة التفتيش وجمع العينات:

بعد فتح البرج وتجهيزه تم الدخول إليه وتفتيشه من الأعلى إلى الأسفل وتم العمل على محورين، الأول توصيفي، شمل تحديد المناطق المعرضة للتآكل والانهييار ومعاينتها وتصويرها، واستخدمت لذلك كاميرا (Canon ixus 900Ti) بدقة (10.0mp) لتصوير مناطق التآكل ومظهره، وتم جمع عينات من نواتج التآكل المتوضعة على سطح المناطق المتآكلة. وسجلت الملاحظات التالية:

1- وجود انهيار في اثنتي عشرة صينية، بدءاً من الصينية رقم 21 وإلى الأسفل حتى الصينية رقم (33). وعند إخراج الصواني المنهارة من البرج تبين وجود تآكل واهتراء كبير في هذه الصواني، وبشكل خاص في محيطها وهي المناطق الملامسة للبطانة وحوامل الصواني، كما هو مبين في الشكل (3).



الشكل (3): الانهييار ضمن برج التقطير الجوي.

2- تم تجميع نواتج التآكل (العينات) ونزع الطبقة التي تغطي مناطق ظهور التآكل، وتجميعها ووضعها في أكياس محكمة الإغلاق، مع تسجيل المكان الذي تم جمع هذه العينات منه على كل عينة، بالإضافة إلى تصوير مظهر التآكل.

تم تقسيم العينات المأخوذة من مناطق التآكل في القبة ومنطقة الصينية رقم 34 (تحت الانهييار مباشرة) إلى قسمين، وتم تحليلها في مخبر الكيمياء في جامعة تشرين للتأكد من وجود مركبات الكبريت ومركبات الكلور كخطوة مبدئية، حيث تم تسخين العينات وإماهتها وإضافة نترات الفضة وكلور الباريوم. للتأكد من وجود مركبات الكبريت والكلور. إن التفاعلات ضمن البرج متجددة (متكررة)، فنواتج التآكل تستمر في الدخول في تفاعلات جديدة، طالما توفرت الشروط المناسبة من حرارة مناسبة وغيرها من الشروط الفيزيائية والكيميائية. لذلك لا يمكن التنبؤ بأسماء نواتج التآكل، وهو ما جعل تحليل العينات يتم بشكل عام، وقد أجريت التحاليل في معهد البحوث البحرية في جامعة تشرين.

3- للتأكد بشكل أكبر لجأنا وبرعاية قسم التقطير إلى تحليل (بنسب تقريبية) لعينات مأخوذة من دارات الرواجع التي تعبر عن التآكل الحاصل في البرج، وتم التحليل في المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا وهذه الأماكن هي:

- المضخة 101-P3: هي مضخة السحب من الوعاء 101-V<sub>1</sub> وهو الوعاء الذي يستقبل الراجع من برج التقطير الجوي الرئيسي.
  - المبردات 101-A<sub>1</sub>: هي المرحلة الأولى من التبريد (مراوح التبريد) التي يمر بها الراجع قبل وصوله إلى الوعاء 101-V<sub>1</sub> بعد خروجه من برج التقطير الجوي.
- ولأن تأثير حمض HCl المباشر على البطانة يتركز في القبة قمنا بإجراء تجربة تبيين مدى مقاومة بطانة القبة المصنوعة من خليطة المونل لهذا الحمض.

### 2-3-2- دراسة مقاومة خليطة المونل لحمض HCl:

#### 2-3-2-1- تحضير العينات:

بعد الحصول على كوبون من المونل تم إجراء تحليل طيفي للكوبون لمعرفة التركيب الكيميائي له، ثم قسّم الكوبون إلى أربع عينات مستطيلة الشكل، ثم تم قياس أبعاد هذه العينات التي كانت مشحونة بشكل جيد أصلاً، لذلك أجرينا فقط عملية تنظيف من المواد الدهنية التي يمكن أن تكون متوضعة عليها باستخدام المحلول الحمضي، ثم قمنا بغسلها بالماء المقطر والكحول، وتم التجفيف باستخدام مجفف كهربائي، ثم تم وزن كل عينة من العينات الأربع وذلك باستخدام الميزان الإلكتروني.

#### 2-3-2-2- تحضير المحاليل (أوساط الاختبار):

بما أن حمض كلور الماء هو الأكثر هجوميةً على خليطة المونل في مكان توضعها، ومعظم العوامل المسببة للتآكل في القبة كانت تقدر خطورتها من خلال إمكانية مشاركتها في إيجاد حمض كلور الماء، تمت الدراسة من خلال تحضير ثلاثة محاليل من هذا الحمض بتركيز مختلفة منه، والمحلل الرابع هو الماء المقطر، حيث حصلنا على محاليل من حمض (HCl) كمايلي:

1- المحلول الأول بدرجة PH=1.

2- المحلول الثاني بدرجة PH=3.

3- المحلول الثالث بدرجة PH=5.

4- المحلول الرابع بدرجة PH=7 (ماء مقطر).

تم توزيع العينات الأربعة من الكوبون على المحاليل الأربعة كما هو مبين في الشكل (4).



الشكل (4): عينات المونل بعد وضعها ضمن المحاليل.

يبين الشكل (5) طريقة مراقبة العينات أثناء تواجدها ضمن الحمض، حيث تركت العينات في المحلول لمدة 15 يوماً وتمت مراقبة حدوث التآكل فيها عدة مرات خلال هذه الفترة، حيث في كل مرة قمنا بغسل العينة بالماء المقطر ثم جففناها بمجفف كهربائي وقمنا بوزنها في ميزان الكتروني بدقة 0.0001.



الشكل (5): مراقبة عينات المونل خلال التجربة.

## النتائج والمناقشة:

### 1- نتائج تحليل نسب العناصر الأكلية في النفط السوري:

بعد تحليل عينات من النفط السوري، مأخوذة من الصهاريج التي عادت لنقل الخام إلى المصفاة من بعض الحقول السورية وفق المواصفات القياسية ASTM-D ومقارنتها مع تحليلات سابقة في المخبر المركزي، تم حساب متوسط نسب العناصر الأكلية، وكانت النتائج كما هو موضح في الجدول (1).

الجدول (1): نسب العناصر الأكلية في النفط السوري.

الكبريت في النفط الثقيل %	4-4.5
الكبريت في النفط الخفيف %	0.8-0.9
الفاناديوم ppm	40-160
الكلور ppm	10-100
النيكل ppm	12-15
الصوديوم ppm	1-3

بالإضافة إلى وجود الحموض النفطية التي يستدل عليها من خلال رقم الحموضة TAN الذي يعرف بأنه عدد الميغرامات من الصودا (KOH) اللازمة لمعادلة الحمض في غرام واحد من النفط، وهو يحدد فيما إذا كان النفط حمضياً، والمركبتان R-SH والذان يعتبران من أشد المكونات فتكاً بالمعدات في المصافي النفطية، وقد تراوحت قيم TAN ما بين (0.7-1.8) بالنسبة للنفط السوري.

وتصنف النفوط تآكلياً من حيث محتواها من الحموض النفطية كمايلي:

- النفوط ذات الرقم  $TAN > (0.5)$  تعتبر أكلية في أبراج التقطير الجوي.
- النفوط ذات الرقم  $TAN = (1.5-2)$  تعتبر أكلية في برج التقطير الفراغي [2].

مظهر التآكل بالحموض النفطية مختلف عن التآكل الكبريتي من حيث طبيعته فهو تآكل نقري، كما يختلف عنه من حيث الخطورة. إن أبراج التقطير الجوي من المعدات التي تتعرض لهذا النوع من التآكل، كما أن الحفر العميقة والمعزولة في الأماكن الحياضية هي مناطق نموذجية لحدوث مثل هذا النوع من التآكل، حتى في حال استخدام خلائط عالية المقاومة والاستقرار Cr 13% [3].

ويبين الشكل (6) أحد مظاهر التآكل النقري الحاصل في بعض الأماكن التي تم أخذ نواتج التآكل منها في البرج.



الشكل (6): بعض مناطق التآكل النكري في برج التقطير الجوي.

## 2- نتائج زراعة الكوبونات:

تبين وجود ترسبات غامقة سوداء مخضرة على كوبون الـ (S.St. 316) على شكل قشور هشة، ومظهر تأكلي نقري في حين أن كوبون الـ monel ظهرت عليه ترسبات غامقة خضراء تميل إلى السواد ومظهر تأكلي نقري تحت طبقة من القشور الهشة أيضاً، كما هو مبين بالشكل (7).



الشكل (7): مظهر التآكل في الكوبونين.

بعد وزن الكوبونين بدقة وتسجيل الوزن الجديد لكل منهما حسب معدلات التآكل. علماً أن القانون المعتمد في حساب معدل التآكل في المصفاة تم فيه دمج جميع المتغيرات بثابت واحد بحيث أصبح معدل التآكل تابعاً لفترة التعرض فقط، وبالتالي كانت النتائج مغايرة للنتيجة الدقيقة، لكن بالعودة إلى القانون الأساسي الذي يراعي الكتلة النوعية المميزة لكل خليطة وأبعاد كل كوبون تم حساب النتائج بدقة وهي موضحة في الجدول (2).

الجدول (2): نتائج زراعة تآكل الكوبونات

نوع معدن الكوبون	الوزن قبل الزراعة mg	الوزن بعد الزراعة mg	الفقدان الوزني mg	معدل التآكل mpy	مدة التعرض (يوم)
S.St.316	11104.313	10792.813	311.5	0.85	724
Monel 400	14290.900	13641.200	649.7	1.7	724

وتصنف معدلات التآكل من حيث الخطورة استناداً إلى القيم المبينة في الجدول (3).

الجدول (3): قيم معدلات التآكل التي تحدد خطورة التآكل [1].

معدل التآكل (mpy)	تقييم التآكل
1.0	منخفض
1.0-4.9	متوسط
5.0-10.0	خطر
>10.0	خطر جداً



وبحسب النتائج يتبين أن معدل التآكل في المونل (1.7mpy) متوسط الخطورة، لكن مع تقدم عمر البطانة وحسب المشاهدات (مظاهر التآكل)، فإن البطانة تعلوها طبقة من القشور الكثيفة الهشة والسميكة في أماكن متعددة، تحتها مظهر تأكلي عام ونخري وهذه الطبقة متجددة بعد كل تنظيف. أما كوبون الـ S.St. 316 فتدل النتائج على معدل تآكل منخفض فيه.

### 3- نتائج تحليل نواتج التآكل المتبقية في برج التقطير:

يبين الجدول (4) بعض المركبات الناتجة عن تحليل (X-Ray) لنواتج التآكل المأخوذة من أماكن مختلفة من البرج والمترسبة على الكوبونات، حيث جمعت العينات معاً وتم تحليلها كعينة واحدة، بسبب صعوبة إمكانية إجراء التحليل لكل عينة على حدى في الوقت الحالي.

الجدول (4): نسب بعض المركبات الكيميائية في عينة (نواتج التآكل).

النسبة المئوية %	اسم المركب الكيميائي	الزمن R.T (min)
0.66	2-ethyl,1-Hexanol	5.168
0.30	Cyclododencane. 1-Hexadecane	15.256
0.04	Sulfur	19.50
0.53	2-Tetradencane. 1-Heptadencanol	21.161
0.10	(1-methyldecyl)•Benzene	24.171
0.12	1-c]-S-triazol-3-thiol,7-Amino-7H-S-triazolo [5	26.036
0.1	(1-methyldecyl)•Benzene	24.172
2.65	ethyl ester•Hexadecanoic acid	31.64
6.5	Cyclic octatomic sulfur	32.227
0.16	hexadecyl ester . 3-•Heptadecanol .Bromoacetic acid hexadecyl ester•Chloropropionic acid	33.606
1.85	ethyl ester•Octadecanoic acid	36.147
0.25	1.1-Dichloro-2.2bis(p-chlorophenyl) ethane.	37.606
26.39	diioctyl ester•2Benzenedicarboxylic acid,1	43.672
0.13	Octadecyl ester•2-chloropropionic acid	51.087

معظم المواد الموجودة في الجدول السابق هي مواد حمضية هيدروكربونية معقدة ومواد عضوية كبريتية، تؤكد وجود الكبريت ومركباته والحموض النفطية كعاملين أساسيين بالإضافة إلى الكلور، في حدوث التآكل الذي تصاب به البيئة الداخلية للبرج.

### 4- نتائج تحليل العينات المأخوذة من مضخة ومبردات ووعاء الراجع:

#### - عينة أوساخ مأخوذة من المضخة (101-P<sub>3</sub>):

- نسبة الرماد: 92% من العينة.
  - نسبة أكاسيد الحديد: 5.94% من الرماد.
  - نسبة السيلكا: 4.9% من الرماد.
- وفي عينة أخرى من نفس المضخة بلغت نسبة FeS= 65% ونسبة Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 3.2%.

#### - عينة أوساخ مأخوذة من أسفل الوعاء (101-V<sub>1</sub>):

- نسبة الرماد: 93% من العينة.

- نسبة  $Fe_2O_3$ : 55.1% من الرماد.
- نسبة FeS: 4% منه.

#### - عينة أوساخ مأخوذة من المراوح (101-A<sub>1</sub>):

- نسبة الرماد: 69% من العينة.
- نسبة  $FeSO_4$ : 76% من الرماد.
- نسبة FeS: 21% من الرماد.

ما تبقى من النسب المئوية للعينات هي مواد نفطية وهيدروكربونية.

#### 5- مناقشة نتائج التحاليل:

يبين الشكل (8) بعض المناطق التي حدث فيها التآكل، وعملية إزالة نواتج التآكل منها، علماً أن التآكل الخارجي قد تركز بشكل أساسي عند الصينية رقم (34) وما فوق، حيث تفصل قطعة المازوت الثقيل وهي الصينية التي تقع مباشرة تحت منطقة الانهدام الذي حدث في عام 2016.



الشكل (8): نواتج التآكل ومظهره عند مستوى الصينية رقم (13).

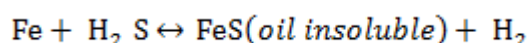
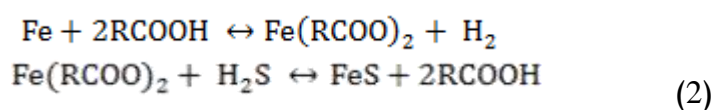
من نتائج العينات المأخوذة من الراجع التي تؤكد وجود FeS فيها جميعاً، إضافة إلى مظهر التآكل عند مستوى الصينية رقم (34) وما فوق، والمجال الحراري الموافق لنفس الصينية التي تم رفع نواتج التآكل من سطح البطانة عندها  $310-315^{\circ}C$ ، جميعها تدل على حدوث التآكل بفعل التأثير المشترك لكل من الحموض النفطية والـ  $H_2S$ . حيث أن الحموض النفطية تصبح أكالة عند الحرارة  $220^{\circ}C$ ، وتصل إلى أعلى درجات الفعالية التآكلية عند درجة الحرارة  $350^{\circ}C$ ، في حين أنه فوق الـ  $400^{\circ}C$  لم يسجل أي تأثير تآكلي لهذه الحموض، كما أن التآكل بفعل هذه الحموض يتضاعف 3 مرات مع كل  $55^{\circ}C$  زيادة [4]، [2]. بالتالي يمكن القول أن الحموض النفطية تبلغ أعلى درجات الفعالية التآكلية بدءاً من الصينية رقم (31) وذلك تبعاً للتدرج الحراري للبرج.

ملاحظة: التآكل النقري الحاصل عند مستوى الصينية رقم (34) يترافق عادة بكمية قليلة من نواتج التآكل، ما يزيد من الخطورة لأن الانهيار قد يحصل بشكل مفاجئ ودون إنذار مسبق، كما أن التآكل النقري يعتبر بيئة ملائمة لانتشار الشقوق الإجهادية في الوسط المتآكل. وقد أظهرت الصواني المنهارة في هذا المجال الحراري من البرج، تطور حدوث الانهيار وفق هذا النوع من أنواع التآكل خاصة على أطراف الصواني (مناطق تثبيتها على البطانة)، حيث نلاحظ حصول التشققات وتطورها تحديداً بالقرب من البراغي (مكان تركز الإجهادات) كما هو موضح في الشكل (9).

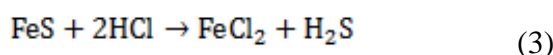


الشكل (9): مظهر التآكل التشققي حول البراغي المثبتة للصينية المنهارة رقم (33).

ويحدث هذا التآكل وفق التفاعلات التالية [5]:



إن فيلم الحماية (كبريت الحديد) على سطح المعدن قد ينفصل تحت تأثير العوامل الميكانيكية والجريانات غير المنتظمة (حالات العمل خارج الحمولة التصميمية)، وعند اضطراب الضغوط (اضطراب ضغط السحب للمنتجات) تنتشر أمواج ضغط عكسية تؤدي إلى انفصال الفيلم عن سطح المعدن وبالتالي تجدد التآكل، وهو ما يحصل خاصة أثناء التشغيل والإيقاف، أما المشكلة الأكبر فهي تفاعله مع الـ HCl الذي يدخل مع الراجع العلوي وخاصة عند استخدام معدلات وسط غير فعالة أو غير كافية، أو في حال انخفاض درجة الحرارة إلى مادون نقطة الندى، وتكون النتيجة إعادة تشكل الـ H<sub>2</sub>S والدخول في سلسلة أخرى من تفاعلات التآكل ويحصل التفاعل وفق المعادلة التالية [6],[5] :



يعتبر الكبريت من أكثر مسببات التآكل في المصافي النفطية، وتظهر هذه المشكلة على اختلاف تراكيز الكبريت والأشكال الكيميائية التي يتواجد بها. والكبريت الحر شديد الفعالية التآكلية، وتصل فعاليته لدرجة تشكيل الحموض الأكالمة عند توافر الشروط المناسبة، حتى إذا تواجد بكميات قليلة (بضع أجزاء من المليون) [7]، وهو ما يستدل عليه بوجود FeSO<sub>4</sub> في نتائج تحليل الراجع.

إن المظهر الرئيسي للتآكل الحاصل بفعل الكبريت هو الضياع الوزني والتآكل التشققي الإجهادي في درجات المنخفضة والأوساط المائية، وفي الأوساط اللامائية حيث درجات الحرارة المرتفعة (200-500)°C يحصل التآكل نتيجة تحول مكونات الفولاذ إلى مركبات كبريتية بسبب تفاعل الكبريت مع المادة المعدنية، أما معدل التآكل فيعتمد على كل من تركيز الكبريت ودرجة الحرارة والشكل الذي يتواجد فيه الكبريت [8].

إن احتواء بيئة الدراسة على الهيدروجين سواء كان قادم مع الخام أو ناتج عن التفاعلات المختلفة التي تحصل ضمن البرج، توجب مناقشة التآكل الكبريتي بوجود الهيدروجين، حيث أن وجود الهيدروجين مع الكبريت يزيد خطورة الكبريت في التآكل، ما يزيد الخطر ليس فقط بالضياعات المعدنية والفقدان الوزني، وإنما في حجم الترسبات الحاصلة والذي قد يؤدي إلى حصول انسدادات [7]. وهو ما لوحظ بوضوح بعد الدخول إلى البرج حيث لوحظت قشور وترسبات كثيفة متجمعة على الصواني وعلى جسم البطانة كما هو موضح في الشكل (10).



الشكل (10): الترسبات والقشور الكثيفة في منطقة القبة وفي وسط البرج.

وبسبب ظاهرة التناثر بين الكربون ضمن بنية الفولاذ والكبريت المحيط [7]، فإن اختلاف نسبة الكبريت في النفط يمكن أن تؤثر على البنية الفولاذية بشكل كبير، خاصة بعد العمل لفترة طويلة، حيث تؤدي إلى انفصال الكبريدات في البنية ويؤدي دخول الكبريت إلى داخل البنية إلى تشكل كبريت الحديد FeS الذي يتكسد ضمن البنية مشكلاً شرائح ضمنها وطبقات لا تظهر إلى السطح. ما يعني ضرورة مراقبة البنية البلورية للبطانة بشكل مدروس والتعرف على التغيرات الحاصلة فيها، من أجل تحديد الزمن اللازم لاستبدالها منعاً لحصول الانهيار المفاجئ.

#### 6- نتائج تفتيش منطقة القبة:

يبين الشكل (11) الطبقة الهشة من القشور الخضراء الغامقة التي تغطي سطح القبة وقد تعرض لتآكل عام كثيف بكامله تقريباً. حيث نلاحظ مظهر التآكل في منطقة القبة على شكل طبقة غامقة مخضرة هي طبقة كلور النحاس المتشكل على سطح المعدن، كما بينت نتائج تحليل نواتج التآكل وجود مركبات الكلور.



الشكل (11): مظهر التآكل في قبة برج التقطير الجوي.

يبين الشكل (12) أحد الفحوص بالسوائل النفاذة التي قمنا بتطبيقها على عدة مناطق من خطوط اللحامات التي تصل بين بطانة المونل (monel) وبطانة الفولاذ S.St 405 للتعرف على حالة اللحام، حيث ظهرت بعض الشقوق ومناطق التآكل، علماً أن الالكترودات المستخدمة في اللحام من النوع-UTP-80M.ESAB OK92-86SOUNDONELM، وعند العودة إلى أرشيف البرج تبين أن التآكل في القبة متزايد مع تقدم الزمن ويمكن تفسير ذلك تحت تأثير الزمن والإيقافات المتكررة التي تعرضت لها المصفاة مؤخراً.

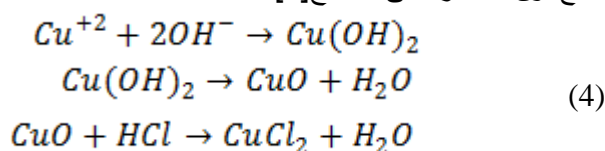


الشكل(12): نتائج فحص السوائل النفاذة لأحد لحامات القبة.

### 7- مناقشة التآكل بفعل الكلور ومركباته (تآكل القبة):

تعتمد آلية التآكل في منطقة القبة على درجة الحرارة بشكل أساسي، بسبب تأثيرها على الشكل الذي يتواجد به الكلور، فانخفاض الحرارة إلى مادون درجة حرارة الندى، يؤدي إلى تشكل الماء، الذي يتفاعل مع مركبات الكلور ويتشكل حمض كلور الماء، كما يؤثر على ترسب الأملاح وتفاعلها مع البطانة. كما تتسرب المياه الحمضية إلى برج التقطير عن طريق الراجع (REFLUX) العلوي، مسببةً التآكل في مضخات الراجع والتمديدات الأنبوبية، فبالرغم من فصل معظم كمية حمض كلور الماء والماء والأملاح المعدلة في وعاء الفصل فإن كميات منها تصل إلى البرج، وهي كافية لإحداث التآكل إذا لم يتم التعامل معها بالشكل المناسب.

لا يتبخر الراجع مباشرةً بعد دخوله البرج، بل ينحدر لعدة صواني قبل تبخره كلياً، ويحل غاز كلور الهيدروجين الصاعد مشكلاً حمض كلور الماء، مسبباً بذلك التآكل في هذه الصواني والأجزاء العلوية من البرج، ويظهر التآكل بشكل رئيسي في مجرى الصواني وقرب مآخذ صمامات الأمان، حيث تنخفض درجة الحرارة إلى ما تحت درجة حرارة التكاثف، بالتالي يتفاعل النحاس في المونل ليعطي أكسيد النحاس وكلوريد النحاس، كما هو مبين في التفاعل التالي. وهو ما يلاحظ على شكل خطوط سوداء مع لون أخضر على السطح [9].



### 7-1- نتائج تجربة مقاومة خليطة المونل لحمض HCl:

نتائج التحليل الطيفي لكوبون المونل أعطت النسب المبينة في الجدول (5).

الجدول (5): التركيب الكيميائي لكوبون المونل قبل التجربة.

العنصر	كثافة الشعاع الوارد	التركيز
Ni	6975.84	70.42
Cu	2834.50	28.09
Fe	119.80	0.62
Ti	20.38	0.33
Mn	78.59	0.54

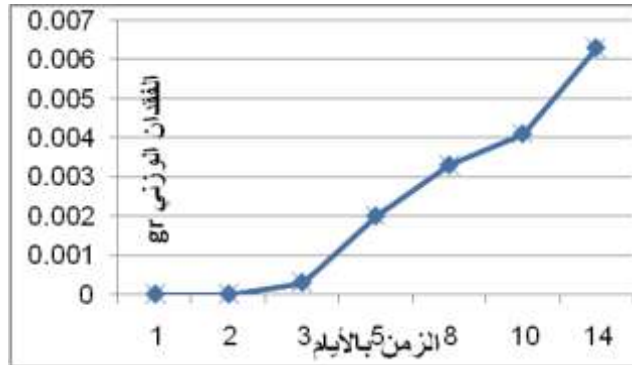
يبين الجدول (6) مواصفات عينات التجربة بعد تقسيم الكوبون إلى أربع عينات:

الجدول(6): خصائص العينات الأولية والوسط الذي ستوضع فيه.

رقم العينة	وزن العينة الأولي (gr)	مساحة العينة (mm <sup>2</sup> )	درجة pH الوسط
1	1.6302	200	1
2	1.5654	178.5	3
3	1.2757	137.5	5
4	1.6535	212.5	7

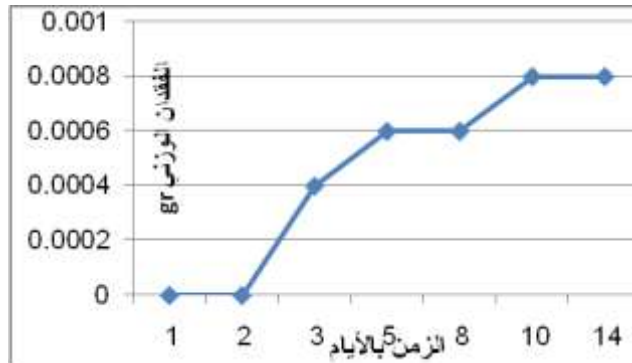
وتبين المخططات التالية نتائج مراقبة العينات الأربعة:

## - العينة (1):



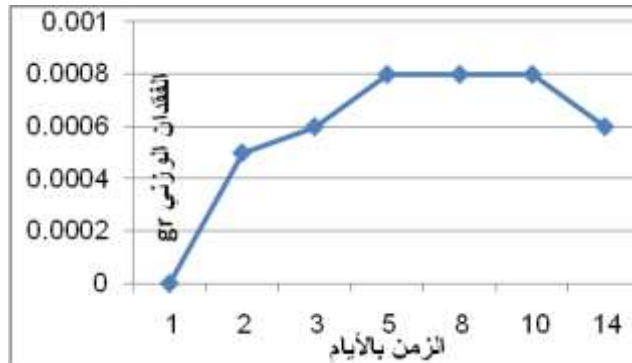
الشكل (13): مخطط الفقدان الوزني لعينة المونل الأولى.

## - العينة (2):



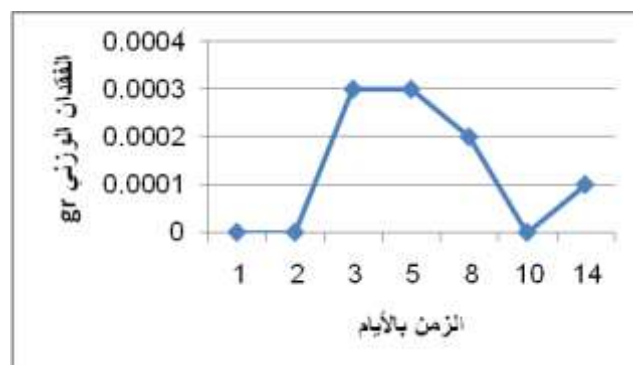
الشكل (14): مخطط الفقدان الوزني لعينة المونل الثانية.

## - العينة (3):



الشكل (15): مخطط الفقدان الوزني لعينة المونل الثالثة.

## - العينة (4):



الشكل(16): مخطط فقدان الوزني لعينة المونل الرابعة.

يتم حساب معدل التآكل للعينات من خلال العلاقة المذكورة سابقاً:

$$mmpy = \frac{87.6 \cdot W}{D \cdot A \cdot T} \quad (5)$$

.[mm/year] :mmpy

.[mg] :w :القدان الوزني

.[cm<sup>2</sup>] :A :مساحة العينة

.339 h = T : زمن التجربة بالساعات

.8.5 [gr/cm<sup>3</sup>] = D : كثافة العينات

والنتائج التي تم الحصول عليها مبينة بالجدول (7).

الجدول (7): المعدل السنوي لتآكل عينات المونل الأربع.

العينة	معدل التآكل (mmpy)
1	0.095
2	0.013
3	0.013
4	0.001

إن تساوي معدل التآكل بين العينتين 2 و3 ناتج عن الاختلاف بينهما من حيث المساحة فقط غير أن الثانية هي صاحبة معدل التآكل الأكبر.

العينة الأولى كانت الأكثر تعرضاً للتآكل بسبب وجودها في الوسط الأكثر حمضية، كما أنها الأسرع من حيث فقدان الوزني، حيث بلغ فقدان الوزني فيها (0.0063 gr)، كما أن التغير الوزني النسبي اليومي لها كان الأوضح. كانت العينة الثانية في المرتبة الثانية من حيث شدة تأثرها بالوسط المحيط (الأقل حمضية من الوسط الأول)، كما كان التغير الوزني النسبي اليومي لها واضحاً بشكل أقل من العينة الأولى، كما سجل بدايات تشكل عتبة للتآكل، وهو ما يمكن ربطه بتشكيل طبقة ذات لون غامق على سطح العينة منذ الأيام الأولى لبداية التجربة، وهذه الطبقة هي طبقة الكلوريدات (نواتج التآكل) التي يمكن أن تساهم في الحماية من استمرار التآكل.

كان فقدان الوزني للعينة الثالثة أقل من العينتين السابقتين، حيث بلغ فقدان الوزني الإجمالي لها (0.0006 gr)، وهو ما يمكن تفسيره من خلال وجود العينة بوسط ضعيف الحمضية نسبياً.

أما العينة الرابعة فكانت الأكثر مقاومة لتأثير الوسط المحيط، حيث أنها لم تتعرض إلى فقدان وزني يذكر، وبلغ فقدان الوزني الإجمالي لها (0.0001 gr)، وهو ما يفسر بوجودها في وسط معتدل (ماء مقطر).

وهكذا نلاحظ من خلال التجارب أن المونل خليطة مقاومة لحمض الـ HCl المخفف ولأوساط المعتدلة، في حين أنه كلما زادت حمضية الوسط تزداد فعاليته التآكلية عليها.

تجدر الملاحظة إلى أن الدراسات والنتائج السابقة كلها معتمدة ضمن درجة حرارة الغرفة.

في النهاية يجب الإشارة إلى أن النتائج التي حصلنا عليها كانت كلها ضمن فترة زمنية قصيرة نسبياً، وهو الأمر الذي يجعلنا غير قادرين على تحديد سلوك هذه الخليطة بشكل دقيق، إلا أن النتائج الأولية تظهر فعلاً أن المونل ويجدارة خليطة ملائمة للاستخدام كبطانة في أعلى أبراج التقطير الجوي.

## الاستنتاجات والتوصيات:

### منطقة القبة:

1- الاستمرار في اعتماد خليطة المونل (monel) في هذه المنطقة، بسبب مقاومتها العالية لحمض كلور الماء المخفف الذي يشكل العامل الأكثر خطورة في هذه المنطقة.

2- الالتزام بالعمل ضمن شروط التكرير التي لا تسمح بانخفاض درجة حرارة منطقة القبة إلى مادون حرارة نقطة الندى، لمنع تكاثف البخار وتشكل الماء وبالتالي تشكل حمض HCl.

3- ضرورة حساب معدل التآكل وفق القانون المعطى في هذا البحث بما يضمن خصوصية كل خليطة من حيث كتلتها النوعية الداخلة في الحساب، والتوقف عن اعتماد القانون المعتمد حالياً الذي دمج الخواص الفيزيائية والهندسية للكربونات وعضو عنها في القانون بثابت وحيد لجميع الخلائط، وهو:

$$\text{حيث } h: \text{ مدة الزراعة.} \quad \text{mpy} = 0.83 \cdot h \quad (6)$$

### منطقة وسط وأسفل البرج:

1- اعتماد خليطة S.St.405 في تبطين وسط وأسفل البرج، ماعدا المجال الحراري الذي تكون فيه الحموض النفطية في أعلى درجات الفاعلية التآكلية، وهو الموافق للصينية رقم 24 وما تحتها، حيث ينصح باستخدام نوع من عائلة الخليطة S.St.316 عند أول استبدال بسبب مقاومتها الممتازة للحموض النفطية وللتآكل النقري والتآكل التشققي الإجهادي، كما أنها تملك قابلية لحام عالية.

2- التأكيد على منع حصول موجات الضغط الفجائية العكسية، الناجمة عن حدوث فروق للضغط بشكل مفاجئ، لتجنب تطور الشقوق وانتشارها وتخریب طبقة الحماية المتشكلة بفعل نواتج التآكل، من خلال مراعاة الانخفاض والارتفاع التدريجي لضغوط سحب وتغذية المضخات، وخاصة أثناء عمليات التشغيل والإيقاف.

كما نوصي باعتماد ما يلي:

- اعتماد فحص دوري للشبكة البلورية للبطانة، للتعرف على البنية البلورية للخليطة منعاً لحصول الانهيار المفاجئ، ولتحديد العمر المتبقي لها.
- إعداد دراسة كيميائية لاختيار مثبطات التآكل ومعدلات الوسط الأمثل، لاستخدامها خاصة في حالة استخدام نفوط جديدة، حتى لو كان الاختلاف في التركيب قليلاً، لأن أي تغيير في درجة الـ PH تؤثر بشكل مباشر وكبير على السلوك التآكلي ضمن البرج.



## المراجع:

- [1]- *Preparation and Installation of Corrosion Coupons and Interpretation of Test Data in Oilfield Operations*. (NACE, 1987, RP-07-75, Edition.
- [2]- BOTA, G.M., QU, D., NESIC, S. *Naphthenic Acid Corrosion Of Mild Steel In The Presence Of Sulfide Scales Formed In Crude Oil Fractions At High Temperature*. U.S.A. NACE CORROSION CONFERENCE & EXPO, 2010, Paper No.10353.
- [3]- JAMSE, G., SPEIGHT, D., INC, W., LARAMIE, W. *Oil and Gas Corrosion Prevention From Surface Facilities to Refineries*. Material of Construction. U.S.A. 2014.
- [4]- VALENZUEL, DIEGO, P., DEWAN, A. K. *Refinery crude column overhead corrosion control, amine neutralizer electrolyte thermodynamics, thermochemical properties and phase Equilibria*, Equilon Enterprises LLC, Westhollow Technology Center, U.S.A., 1998.
- [5]- NATARAJAN, K.A., IISC, B. *definitions and type corrosion by high acid crudes*. NPTEL, Web Course, lecture 1 corrosion, 2008.
- [6]- FRIEDMAN, L. DAVIS, R., PURICELLI, S. FENTONEM., DIJKSTRA, M., DOUGHERTY, R.J.W. STORCH, H., DAUMA, K., WANG, G. *Hydrogen formation in sulfuric acid plants and considerations for risk mitigation*, Hydrogen Safety world wide, 2014.
- [7]- American Iron And Steel Institute *High-Temperature Characteristics of Stainless Steel*. A Designers Handbook Series U.S.A. -N.9004, 2006.
- [8]- HUSINKA, J. *Influence Of Sulphur On High Temperature Degradation Of Steel Structures In The Refinery Industry*. ADVANCES IN MATERIALS SCIENCE . Vol. 6, No. 1, 2006, (9) .
- [9]- ELNOUR, M., GASMELSEED, G., KARAMA, B. *The Effects of High HCl and Changes in pH Levels in CDU Overhead Corrosion*. Journal of Applied and Industrial Sciences 2, N°. (5), 2014, 238-243.