بسم الله الرحمن الرحيم

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

۱۳۸۱/۱۲/۳۰

ساخت بازدارنده ژنریک برای آب یک واحد خنک کننده با استفاده از آب رودخانه کارون

پایان نامه کارشناسی ارشد خوردگی و حفاظت از مواد

مژگان غلامی کرمانشاهی

۴۰۷۸۷

اساتید راهنما

دکتر حسین ادریس

دکتر سیف ا... نصر آزادانی

استاد مشاور

دکتر سید محمد سید رضی

۱۳۷۹

دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی‌ارشد رشته خوردگی و حفاظت فلزات خانم مژگان غلامی کرمانشاهی

تحت عنوان

ساخت بازدارنده ژنریک برای آب یک واحد خنک‌کننده با استفاده از آب رودخانه کارون

در تاریخ ۷۹/۱۲/۲۲ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب قرار گرفت.

۱ ـ اساتید راهنمای پایان‌نامه : دکتر حسین ادریس، دکتر سیف‌اله نصرآزادانی

۲ ـ استاد مشاور پایان‌نامه: دکتر سیدمحمد سیدرضی

۳ ـ استاد داور ۱: دکتر جنگیز دهقانیان

۳ ـ استاد داور ۲: دکتر احمد ساعتچی

۴ ـ مسئول تحصیلات تکمیلی دانشکده: دکتر احمد ساعتچی

تشکر و قدر دانی :

بدینوسیله از راهنمایی ها و مساعدتهای بی‌دریغ اساتید ارجمند ، جناب آقای دکتر نصر ، دکتر ادریس و دکتر سید رضی که راهنمایی این پروژه را بر عهده داشتند تشکر و قدر دانی می نمایم. همچنین از اعضای هیئت علمی و کادر دانشکده مهندسی مواد خصوصا آزمایشگاه های متالوگرافی و خوردگی که در انجام این پروژه صمیمانه ما را یاری دادند و نیز از آقایان دکتر چنگیز دهقانیان و دکتر احمد ساعتچی که زحمت بازخوانی این پایان نامه را تقبل نمودند ، تشکر می نمایم.

کلیه حقوق مادی مترتب برنتایج مطالعات ، ابتکارات
و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع این پایان نامه
متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است.

تقدیم به پدر و مادرم

فهرست مطالب

عنوان — صفحه

چکیده: ۱
فصل اول: مقدمه ۲
فصل دوم: بررسی مشکلات موجود در برجهای خنک‌کن و راههای جلوگیری از آن ۴
۲-۱- انواع سیستم‌های خنک کننده: ۴
۲-۱-۱ سیستم خنک کننده یکطرفه: ۴
۲-۱-۲ سیستم خنک کننده گردشی باز: ۵
۲-۱-۳- سیستم خنک کننده گردشی بسته: ۵
۲-۲- مواد بکار رفته در سیستم خنک کن. ۵
۲-۲-۱ فولاد معمولی ۵
۲-۲-۲ آلیاژهای مس ۶
۲-۲-۳ فولاد زنگ نزن ۷
۲-۲-۴ تیتانیم ۷
۲-۲-۵- آلومینیوم ۷
۲-۲-۶ چوب ۸
۲-۳- مسائل شیمیائی آبهای خنک‌کننده (Cooling Waters) ۸
۲-۳-۱- خوردگی Corrosion ۸
۲-۳-۱-۱- نوع فلز ۸
۲-۳-۱-۲- محصولات خوردگی (Corrosion Debris) ۹
۲-۳-۱-۳- درجه حرارت ۹
۲-۳-۱-۴- تأثیرات pH ۹
۲-۳-۱-۵- سرعت جریان آب (Flow Rate) ۱۰
۲-۳-۱-۶- گازهای محلول ۱۰
۲-۳-۱-۷- کلراید ۱۲
۲-۳-۱-۸- سولفات ۱۲
۲-۳-۱-۹- فسفات ۱۲
۲-۳-۱-۱۰- مواد جامد معلق ۱۳
۲-۳-۱-۱۱- سیلیس ۱۳
۲-۳-۲ میکروارگانیسم‌ها (قارچها، جلبکها و باکتریها) ۱۳
۲-۳-۳- تشکیل رسوب (Scaling) ۱۴
۲-۳-۳-۱- اندیس اشباع لانگلیر (Langelier) و اندیس پایداری رایزنر (Ruzner) ۱۵
۲-۴- شیمی خوردگی The Chemistry Of Corrosion ۱۶
۲-۵- ترمودینامیک خوردگی در محیطهای آبی ۱۸

عنوان | صفحه

۲-۶- پیشگیری از خوردگی (Corrosion Prevention) ۲۰
۲-۶-۱- تغییر شرایط سطحی فلز (Conditioning The Metal) ۲۰
۲-۶-۲- تغییر شرایط محیط خورنده (Conditioning The Corrosion Environment) ۲۱
۲-۶-۳- استفاده از بازدارنده‌های خوردگی ۲۱
۲-۶-۳-۱- راندمان بازدارندگی (Inhibitor Efficiency) ۲۱
۲-۶-۳-۲- عوامل مؤثر در راندمان بازدارندگی ۲۲
۲-۶-۳-۳- مکانیسم عملکرد بازدارنده ۲۴
۲-۶-۳-۴- انواع مختلف بازدارنده‌های خوردگی ۲۷
۲-۶-۳-۵- انتخاب بازدارندهٔ مناسب برای آب خنک‌کن ۳۵
۲-۷- روش‌های بررسی راندمان بازدارندگی ۳۶
۲-۷-۱- روش کاهش وزن ۳۷
۲-۷-۲- روش‌های الکترو شیمیایی ۳۷
۲-۷-۲-۱- روش پلاریزاسیون ۳۷
۲-۷-۲-۲- روش AC امپدانس ۳۸
فصل سوم: مواد و روش انجام آزمایش‌ها ۳۹
۳-۱- مواد، تجهیزات و روشهای انجام آزمایش‌های خوردگی ۳۹
۳-۱-۱- مواد مورد استفاده در انجام آزمایش‌های خوردگی ۳۹
۳-۱-۱-۱- تهیه محلولهای بازدارنده ۴۰
۳-۱-۱-۲- غلظت بازدارنده مورد مطالعه ۴۱
۳-۱-۲- نمونه‌های فلزی مورد مطالعه ۴۱
۳-۲- تجهیزات مورد استفاده ۴۲
۳-۲-۱- دستگاه پتانسیو استات ۴۲
۳-۲-۲- حمام ترموستات دار ۴۲
۳-۲-۳- سیستم گردشی تست لوپ ۴۲
۳-۲-۴- میکروسکوپ الکترونی ۴۳
۳-۳- روشهای انجام آزمایشات خوردگی ۴۳
۳-۳-۱- آزمایشات تقلیل وزن ۴۳
۳-۳-۲- آزمایشات DC پلاریزاسیون در شرایط ساکن ۴۴
۳-۳-۳- آزمایشات AC امپدانس ۴۴
۳-۳-۴- آزمایشات تست لوپ ۴۴
فصل چهارم: نتایج آزمایش‌ها و تحلیل آنها ۴۵
۴-۱- مقدمه ۴۵
۴-۲- نتایج آزمایشات تقلیل وزن ۴۵
۴-۲-۱- بررسی نتایج آزمایشات تقلیل وزن در شرایط $T=25^{\circ}C$ و $pH=8/2$ ۴۵

عنوان | صفحه

۴-۲-۲ بررسی نتایج آزمایشات تقلیل وزن در شرایط $T=45^{\circ}C$ و $pH=8/2$ ۵۱
۴-۳- بررسی نتایج آزمایشات DC پلاریزاسیون فولاد ساده کربنی در آب خنک کننده محتوی بازدارنده ۵۳
۴-۳-۱- بررسی رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی در غلظتهای مختلف از دو بازدارنده تجاری Betz Dearborn 5494 و WTEC 1360 ..... ۵۳
۴-۳-۲- بررسی و تحلیل نتایج آزمایش‌های پلاریزاسیون بازدارنده ژنریک ۵۸
۴-۳-۲-۱- ترکیبی از بازدارنده‌های فسفونات، روی و ترپلیمر بعنوان دیسپرسانت ۵۸
۴-۳-۲-۲- اضافه کردن مولیبدات به مخلوط بهینه از بازدارنده‌های فسفونات / روی ۶۴
۴-۳-۲-۳- تأثیر مرکاپتوبنزوتریازول بر رفتار بازدارندگی مخلوط فسفونات /روی/مولیبدات .. ۶۷
۴-۳-۳- تأثیر درجه حرارت بر راندمان بازدارندگی بازدارنده ژنریک و غلظت بهینه بازدارنده‌های تجاری در نمونه فولاد ساده کربنی ۷۰
۴-۳-۴- بررسی رفتار خوردگی برنج در محلولهای حاوی بازدارندهٔ ژنریک و بهترین غلظت از بازدارنده‌های تجاری ۷۲
۴-۴- بررسی و تحلیل نتایج آزمایش‌های AC امپدانس ۷۶
۴-۵- تحلیل نتایج میکروسکوپ الکترونی (SEM) و آنالیز EDAX اثر بازدارنده بر رفتار خوردگی فولاد ساده کربنی ۸۵
۴-۶- بررسی نتایج تست لوپ ۹۵
فصل پنجم: جمع‌بندی نتایج ۹۹
فصل ششم: پیشنهادات ۱۰۱
منابع و مأخذ ۱۰۲

چکیده:

یکی از مشکلات اساسی سیستم‌های برج خنک کننده، خوردگی تجهیزات آن بوده که به کمک استفاده از بازدارنده‌ها این مشکل برطرف می‌گردد. در کشور ما مصرف مواد بازدارنده بسیار زیاد و اکثراً فرموله شده و با نام تجاری و بدون ذکر ترکیبات تشکیل دهنده از خارج از کشور وارد می‌شود. بنابراین نیاز به آگاهی از اجزاء تشکیل دهنده این مواد و کوشش در تهیه و ساخت آن در داخل کشور بسیار ضروری است.این تحقیق به منظور بررسی تأثیر دو بازدارنده تجاری BETZ DEARBORNE 5494 و WATERTEC 1360 و جایگزینی آن با یک بازدارنده ژنریک مناسب برای آب خنک‌کن یک واحد صنعتی انجام گردید. در این مطالعات مسائل فنی و اقتصادی مد نظر قرار گرفتند. آزمایشات خوردگی شامل ازمایشات تقلیل وزن، DC پلاریزاسیون، AC امپدانس و تست لوپ می‌باشند که بر روی فولاد ساده کربنی و برنج آدمیرالتی صورت گرفت. محاسبه راندمان بازدارندگی برای فولاد و برنج در شرایط pH =۸/۲ و ۴۵°C و T =۲۵ انجام شد. بازدارنده‌های تجاری در غلظت‌های ۳۰، ۲۵ و ۶۰ppm مورد استفاده قرار گرفتند. از آنجا که سازندگان مقدار $\frac{1}{3}$ این مقادیر بازدارنده‌های خوردگی را برای تزریق مواد پخش کننده (دیسپرسانت) توصیه می‌نمایندلذا در کلیه آزمایشات تواماً به نسبتهای فوق از مواد بازدارنده پخش کننده رسوب استفاده شد. از آنجا که فسفوناتها بهمراه بازدارنده روی، بازدارنده‌های خوبی برای آبهای خنک‌کن می‌باشند لذا در این بررسیها ماده فسفونات به همراه روی استفاده گردید و از ماده ترپلیمر بعنوان ماده پخش کننده استفاده گردید.

به بهترین غلظت از دو بازدارنده فوق از لحاظ راندمان بازدارندگی، مولیبدات برای جلوگیری از خوردگی میکروبی و خوردگی زیر رسوبات و ۲- مرکاپتوبنزوتریازول به منظور جلوگیری از خوردگی آلیاژهای مس اضافه گردید. نتایج آزمایشات خوردگی با روشهای مختلف نشان می‌دهد که بهترین نتایج برای فولاد و برنج غلظتهای (۶۰:۲۰) از دو بازدارنده تجاری و ترکیب فسفونات / روی / مولیبدات / مرکاپتوبنزوتیازول / ترپلیمر به نسبت (۱۲:۳:۳:۰/۲:۱۵) می‌باشد. با استفاده از موارد فوق میزان خوردگی آهن را با استفاده از مواد ژنریک و بازدارنده‌های تجاری BETZ و WTERTECبه ترتیب تا ۴/۴، ۷/۹ و ۲/۴ و میزان خوردگی برنج را به ترتیب تا ۰/۲۵، ۱/۱ و ۰/۸mpy می‌توان کاهش داد.

فصل اول
مقدمه

آب از آغاز زمان برای طبیعت و انسان حیاتی بوده است. چرخهٔ اصلی تبدیل آب به بخار، مایع شدن و ریزش آن بصورت باران و جاری شدن آن در سطح زمین، بر زندگی حیوانات و گیاهان حکومت می‌کند. این آب هیچگاه خالص نیست و ناخالصیهای آن مسأله مورد نظر در امر تصفیه و بهبودسازی آبهای صنعتی است [۱].

بجز برخی موارد استثنائی، آب بهترین ماده صنعتی است که برای خنک کردن تجهیزات در فرآیندهای مختلف بکار میرود.

مقدار آب مورد نیاز برای اینکار معمولاً آنقدر زیاد است که می‌تواند تأثیر زیادی در انتخاب محل واحد داشته باشد. بعنوان مثال یک پالایشگاه ساده نفت خام با ظرفیت ۲۰۰۰۰ بشکه در روز و تأسیسات کراکینگ حرارتی، تقریباً به آب خنک کننده‌ای معادل ۳۸۲۰۰ متر مکعب در روز نیاز دارد که تقریباً ۱۲ برابر میزان نفت خام ورودی است.

آبها معمولاً حاوی ناخالصیهایی از قبیل گازهای محلول، مواد معدنی محلول، کدورت و مواد معلق، رنگ، مواد آلی، مزه، بو و میکروارگانیسم‌ها هستند. نوع و مقدار و نیز حد مجاز ناخالصیها تعیین کننده مفید بودن یا نبودن یک آب برای استفاده بخصوص است و هزینه‌های بهبود این آب نیز عمدتاً به مقدار رسوب جامدات بستگی دارد [۲].

خوردگی را می‌توان بطور ساده زوال فلزات در اثر واکنشهای مختلف با محیط اطرافش تعریف کرد. از

آنجائیکه آب یک سیال متداول در مبدلهای حرارتی است، اکثر مسائل و مشکلات ناشی از خوردگی در سیستم‌های خنک‌کن ناشی از کیفیت آب است. یک برنامه بهبودسازی مؤثر آب، می‌تواند مسائل مربوط به خوردگی را بمیزان بسیار کاهش دهد [۳].

علاوه بر شناخت دقیق مکانیزمهای خوردگی، چگونگی کنترل آنها نیز حائز اهمیت است. روش اصلی کنترل خوردگی در سیستم‌های خنک‌کن استفاده از بازدارنده‌ها می‌باشد. بازدارنده‌های خوردگی مواد شیمیایی هستند که وقتی در یک غلظت کم به یک محیط خورنده اضافه می‌شوند سبب حذف یا کاهش خوردگی فلز می‌شوند. بازدارنده‌های خوردگی در محیطهای دیگر مانند واحدهای مختلف پالایشگاه، خطوط آب و نفت و غیره نیز اضافه می‌شوند.

بر اساس اطلاعات موجود در پژوهشگاه صنعت نفت، سالانه در حدود ۴۹۰۰ تن مواد بازدارنده و رسوب در صنایع کشور اعم از وزارت نفت (۲۵۰۰ تن)، ذوب‌آهن (۵۰۰ تن)، نیروگاهها (۱۵۰۰ تن) و صنایع دیگر (۴۰۰ تن) مصرف می‌شود. این مواد عمدتاً از خارج و با هزینه‌ای معادل ۴-۵/۳ دلار /کیلوگرم وارد می‌شود. به این ترتیب سالانه در حدود ۲۰ میلیون دلار صرف واردات این مواد می‌گردد.

با توجه به مسائل فنی و اقتصادی، هدف از این تحقیق بهینه‌سازی دو بازدارنده تجاری و جایگزینی آن بوسیلهٔ یک بازدارنده ژنریک می‌باشد. این تحقیق در پنج فصل بشرح زیر تهیه شده است:

فصل اول، شامل مقدمه‌ای از اهمیت موضوع و اهداف آن می‌باشد.

در فصل دوم به تشریح انواع سیستم‌های خنک‌کن، مسائل شیمیایی آب خنک‌کننده، راههای جلوگیری از خوردگی و رسوبدهی و بررسی انواع بازدارنده پرداخته می‌شود.

در فصل سوم روشهای طراحی آزمایشها و مواد مورد استفاده آورده شده است.

در فصل چهارم نتایج کلیه آزمایشها و تحلیل انجام شده، آورده شده است و در نهایت جمع‌بندی و پیشنهادات در فصل پنجم ارائه می‌شود.

فصل دوم
بررسی مشکلات موجود در برجهای خنک‌کن و راههای جلوگیری از آن

از آنجائیکه بعضی از واکنشهای شیمیایی در درجه حرارتهای بالا انجام می‌شوند و نیز بعضی از واکنشها گرمازا هستند و لازم است حرارت حاصل را بطریقی خارج نمود، در صنعت معمولاً جهت این هدف از برجهای خنک‌کننده آبی استفاده می‌گردد. کار برج خنک‌کننده همانگونه که از نامش پیداست خنک کردن آبی است که در اثر خنک کردن دستگاهها گرم شده است [۴].

مرکز اطلاعات و مدارک علمی ایران
تحت نظر وزارت

۲ـ۱ـ انواع سیستم‌های خنک‌کننده:

سه نوع سیستم خنک‌کننده وجود دارد که عبارتند از:

۲ـ۱ـ۱ـ سیستم خنک‌کننده یکطرفه:[1]

در این سیستم آب از یکطرف وارد و از طرف دیگر خارج می‌شود، بدلیل اینکه در این سیستم آب تغلیظ نمی‌گردد بنابراین رسوب زیادی تشکیل نمی‌شود. این سیستم در جاهائی که آب فراوان و ارزان در دسترس باشد مورد استفاده قرار می‌گیرد. منبع آب در چنین سیستمهایی دریاچه، رودخانه و یا چاه می‌باشد. (شکل ۱ـ۱ قسمت a) این سیستم را بخوبی نشان می‌دهد.

1- Once Through System

۲ـ۱ـ۲ـسیستم خنک کننده گردشی باز :[1]

در مواقعی که مقدار زیادی آب خنک کننده مورد نیاز باشد ولی منابع در دسترس محدود باشند از این سیستم استفاده می‌شود (شکل ۱ـ۱ قسمت b). آب پس از عبور از تجهیزات مبدلهای حرارتی به یک برج خنک کننده ارسال می‌شود تا دمایش را از دست داده و برای استفاده مجدداً آماده شود. در این سیستم، در هر سیکل ۳ـ۲ درصد آب تبخیر می‌شود. بنابراین غلظت نمکها باید در یک سطح معقولی حفظ شوند. برای اینکار مقداری از آب تغلیظ شده را از سیستم خارج و آب جایگزین آن می‌کنند. از طرفی مواد شیمیایی استفاده شده در این سیستم‌ها به رودخانه‌ها و دریاچه‌ها ریخته می‌شود، لذا ضروری است که مواد شیمیایی با محیط زیست سازگاری داشته باشند [۴].

۲ـ۱ـ۳ـ سیستم خنک کننده گردشی بسته :[2]

در این سیستم آب با محیط خارج تماس نداشته و در یک سیکل بسته در حال گردش می‌باشد، از آنجائیکه در این سیستم تبخیر آب ناچیز است، مقدار آب تأمینی (Make UP Water) قابل صرفنظر کردن است. به منظور پیشگیری از تشکیل رسوب (Scale) در این سیستم، می‌توان از آب تصفیه شده و یا آب کندانس استفاده کرد [۴]. دو مثال از این نوع سیستم، برجهای خنک‌کن نیروگاه شهید محمد منتظری و نیروگاه شهید رجائی قزوین می‌باشند. این سیستم برای مناطق کم آب و خشک مناسب است. شکل (۱ـ۱ قسمت C) این سیستم را نشان می‌دهد.

۲ـ۲ـ مواد بکار رفته در سیستم خنک کن

آلیاژهایی که بیشتر برای سیستم‌های خنک‌کن مورد استفاده قرار می‌گیرند در ادامه بحث می‌شوند.

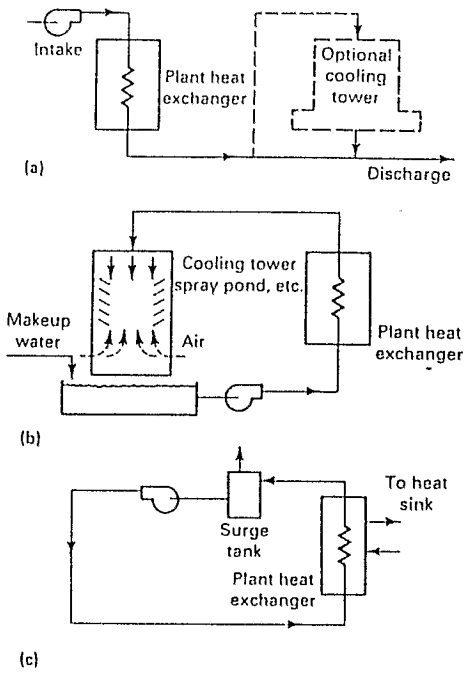
۲ـ۲ـ۱ـفولاد معمولی

فولاد معمولی یکی از موادیست که بصورت گسترده در مبدلهای حرارتی و شبکه توزیع آب خنک‌کن استفاده می‌شود و معمولاً اولین هدف بازدارنده‌های خوردگی است و اکثراً موفقیت عملیات بازدارندگی بر مبنای سرعت خوردگی فولاد معمولی توضیح داده می‌شود. این فلزات در محلولهای حاوی هوا بصورت کاتدی غیر پائین است خوردگی pH ۸

1-Open Recirculating System

2-Closed Recirculation

شدیدتری دارند [۵]قطبی (دی پلاریزه) می‌شوند و در جاهائیکه این مواد در تماس با اسید هستند و .



شکل ۱-۱: انواع سیستم‌های خنک کننده

۲-۲-۲-آلیاژهای مس

دلایل نسبتاً مناسبی برای انتخاب آلیاژهای مس در ۲ سال اخیر بعنوان مواد مورد استفاده در مبدلهای حرارتی وجود دارد. از خواص خوب می‌توان هدایت حرارتی توأم با استحکام و انعطاف پذیری بالا، سهولت در ساخت و قیمت را عنوان کرد. علاوه بر این، آلیاژهای مس دارای یک اثر بیواستاتیک (Biostatic Action) می‌باشند که باعث می‌شوند در سطح لوله‌ها خاصیت ضد لجن (Anti Fouling) بوجود آید.

آلیاژهای مس در مقابل خوردگی تصادمی (Impingment Attack) ضعیف هستند. سرعت ft/sec ۴-۵ ماکزیمم سرعتی است که یک سیال تازه و تمیز می‌تواند داشته باشد بدون اینکه خطری از این نوع خوردگی آلیاژ را تهدید نماید. آلیاژ آدمیرالتی (70Cu-30Zn) عمومیت بیشتری در ساخت مبدلهای حرارتی و کندانسورها دارد. این آلیاژ برای مقابله بازدایش روی (Dezincification) حداقل باید حاوی ۴ % عناصر آنتیموان، فسفر یا آرسنیک باشد. آلیاژهای مس در آب حاوی سولفید و اکسیژن حفره‌دار می‌شوند. سولفید هیدروژن در آب هوادار ناپایدار می‌باشد و به آرامی اکسید شده و بسته به دمای آب دارای نیمه عمری در حدود ۱۵ دقیقه تا یک ساعت می‌باشد. اطلاعات مربوط نشان می‌دهند که مقادیر کم سولفید می‌تواند قابل تحمل باشد [۵].