منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول

أوابـك

مشكلات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

دولة الكويت : كانون الثاني/يناير 2021

جميع حقوق الطبع محفوظة، ولا يجوز إعادة النشر أو الاقتباس دون إذن خطي مسبق من المنظمة، 2021.

****

منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول (أوابك)
إدارة الشؤون الفنية
ص.ب 20501 الصفاة الكويت 13066
هاتف 24959000 (965)- فاكسميلي 24959755 (965)
P.O. Box 20501 Safat Kuwait 13066
Tel.: (965) 24959000 – Fax.: (965) 24959755
Website: www.oapecorg.org
Email: oapec@oapecorg.org

****

مشكلات التآكل

في صناعة التكرير والبتروكيماويات

إعداد: المهندس / عماد ناصيف مكي، خبير أول تكرير

مراجعة: الدكتور/ سمير القرعيش، مدير إدارة الشؤون الفنية

اعتماد: سعادة الأمين العام/ الأستاذ علي سبت بن سبت

مقدمة

تشهد صناعة التكرير والبتروكيماويات سعياً حثيثاً نحو تطبيق كافة الطرق والوسائل التي تمكنها من البقاء في بيئة أعمال مليئة بالصعوبات والتحديات. يأتي في مقدمة هذه الإجراءات تخفيف الانعكاسات السلبية لمشكلات التآكل التي تتعرض لها المعدات فتخرجها عن دائرة العمل محدثة خسائر باهظة في الإنتاج علاوة على الأخطار الجسيمة التي يمكن أن تصيب الأرواح والممتلكات نتيجة تسرب المواد الخطرة إلى البيئة.

تهدف هذه الدراسة إلى التعريف بمشكلات التآكل وانعكاساتها على سلامة وربحية صناعة التكرير والبتروكيماويات، وأهم طرق معالجتها وتخفيف معدلات حدوثها.

يتضمن **الفصل الأول** من الدراسة عرضاً للمبادئ الأساسية لظاهرة التآكل، وأشكاله وأنواعه، والظروف المساعدة على تشكل كل نوع من هذه الأنواع في صناعة التكرير والبتروكيماويات، وأهم الإجراءات المتبعة لتخفيف معدل حدوثها، والوقاية من انعكاساتها.

ويستعرض **الفصل الثاني** طرق وأدوات التحكم بالتآكل، وعمليات المراقبة والقياس التي يمكن من خلالها رصد المشكلات المحتملة، والعمل على كبحها، وتقديم البيانات والمعلومات التي تمكن المشغل من اختيار الطرق المناسبة لمواجهة المشكلة قبل تفاقمها.

كما يتضمن **الفصل الثالث** تعريفاً بنظام إدارة التآكل الذي يمكن من خلاله تحديد الأخطار المحتملة من حدوث التآكل، وتقييمها حسب درجة تعقيدها وأهميتها، وتحديد طرق المراقبة، ومتطلبات الأداء التي تفرضها المعايير الناظمة للوقاية من التآكل، وتحليل كل مشكلة تحدث في المعدات، ودراسة أسبابها، واختيار الحلول المناسبة لتفادي تكرارها.

أما **الفصل الرابع** فيتناول أنواع مشكلات التآكل التي تحدث في كل عملية من عمليات التكرير الأساسية والوحدات المساندة، وأسباب حدوثها والإجراءات الوقائية الممكن اتباعها لمعالجتها.

ولتعظيم الاستفادة من الدراسة والاطلاع على تجارب الآخرين في مواجهة مشكلة التآكل تم إدراج العديد من الأمثلة العملية لحوادث ومشكلات تآكل وقعت في مصافي النفط في مناطق مختلفة من العالم، وفي بعض الدول الأعضاء في منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول "أوابك" والدول العربية الأخرى غير الأعضاء في المنظمة، حيث تضمنت كل حالة من هذه الحالات وصفاً للمشكلة والعوامل التي أدت إلى وقوعها، والحلول والتوصيات التي اتبعت لمعالجتها وسبل تفادي تكرارها.

وفي الختام خلصت الدراسة إلى بعض الاستنتاجات والتوصيات، من أهمها ضرورة دعم أنشطة البحث العلمي في الدول الأعضاء لتطوير طرق حديثة تمكن صناعة التكرير والبتروكيماويات من مواجهة مشكلات التآكل وتخفيف انعكاساتها. وإحداث قاعدة بيانات مشتركة للدول الأعضاء في أوابك توفر إمكانية تبادل المعلومات والخبرات حول مشكلات التآكل التي تقع في منشآت صناعة التكرير والبتروكيماويات وطرق معالجتها والدروس المستفادة منها.

تأمل الأمانة العامة أن تساهم هذه الدراسة في تقديم الفائدة المرجوة منها للمختصين في صناعة التكرير والبتروكيماويات في الدول الأعضاء.

والله ولي التوفيق،،،

الأمين العام

علي سبت بن سبت

قائمة المحتويات

مقدمة	4
قائمة المحتويات	6
قائمة الجداول	15
ملخص تنفيذي	16
الفصل الأول:	30
أساسيات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	31
1-1: تعريف التآكل	31
1-2: أشكال التآكل	32
1-3: آلية حدوث التآكل في درجات الحرارة المنخفضة	34
1-4: آلية حدوث التآكل في درجات الحرارة المرتفعة	38
1-5: أشكال التلف الناتج عن التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	41
1-5-1: التآكل المنتظم Uniform Corrosion	42
1-5-2: التآكل الغلفاني Galvanic Corrosion	42
1-5-3: التآكل النقري Pitting corrosion	46
1-5-4: التآكل التجويفي Crevice corrosion	49
1-5-5: تآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion	51
1-5-6: التآكل الانتقائي Selective corrosion	52
1-5-7: تآكل التعرية (الحتي) Erosion corrosion	53
1-5-8: تآكل كلوريد الهيدروجين HCL	54
1-5-9: تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم Ammonium bisulfide corrosion	56
1-5-10: تآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 Corrosion	56
1-5-11: تآكل كيماويات عمليات التكرير	59
1-5-12: تآكل الكلوريدات العضوية Organic chlorides corrosion	59
1-5-13: تآكل كلوريد الأمونيوم Ammonium chloride corrosion	60
1-5-14: تآكل محاليل الأمينAmine corrosion	61
1-5-15: تآكل مركبات النيتروجين Nitrogen compounds corrosion	62
1-5-16: تآكل الأوساط المائية	62
1-5-17: تآكل العوامل الجوية	63
1-5-18: التآكل في درجات الحرارة المرتفعة	66
1-5-19: التآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking	72
1-5-20: التآكل الهيدروجيني Hydrogen Attack	80
1-5-21: أعطال تعدينيةMetallurgical failure s	89
1-5-22: الأعطال الميكانيكية Mechanical failures	93

6-1: خلاصة الفصل الأول	102
الفصل الثاني	103
طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	103
2-1: اختيار التصميم الهندسي	104
2-1-1: العوامل التي يجب أخذها بالاعتبار أثناء تصميم المعدات	105
2-1-2: شروط نجاح إجراءات التحكم بالتآكل في مرحلة التصميم	106
2-2: اختيار مواد الإنشاء	108
2-2-1: مراحل عملية اختيار مواد الإنشاء	108
2-2-2: العوامل المؤثرة في اختيار مواد الإنشاء	111
2-2-3: المعادن المستخدمة في صناعة التكرير والبتروكيماويات	116
2-3: عزل المعدن عن البيئة الأكالة	123
2-3-1: المعالجة الكيميائية	123
2-3-2: حقن موانع التآكل	125
2-3-3: التغطية بالطلاءات الواقية Protective Coatings	128
2-3-4: معالجة السطح Surface treatment	131
2-4: الحماية المهبطية Cathodic Protection	132
2-5: مراقبة وقياس التآكل	132
2-5-1: تقنيات مراقبة وقياس التآكل	133
2-5-2: عوامل اختيار طرق مراقبة التآكل	145
2-6: خلاصة الفصل الثاني	149
الفصل الثالث	151
نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	151
3-1: نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	151
3-2: أهمية دور برامج إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	152
3-3: عناصر نظام إدارة التآكل	153
3-3-1: السياسة، والاستراتيجية، والأهدافPolicy, Strategy, Objectives	153
3-3-2: التنظيم Organization	154
3-3-3: المقاولون والموردون Contractors, Supliers	154
3-3-4: الموارد Resources	154
3-3-5: التواصل Comunication	154
3-3-6: إدارة المخاطرRisk management	155
3-3-7: إدارة التغيير Management of change	155
3-3-8: التدريب وتحسين الكفاءات Training & Competences	155
3-3-9: التحقيق في الحوادث Incident investigation	155
3-3-10: التوثيق Documantation	156

3-3-11: التدقيق Auditing	156
3-3-12: مراجعة الإدارة Management review	156
3-3-13: التحسين المستمر Continuous improvement	156
3-4: مراحل تنفيذ نظام إدارة التآكل	157
3-4-1: مراجعة النظام الحالي لإدارة سلامة المعدات	157
3-4-2: مراقبة أداء المعدات	158
3-4-3: تقييم فعالية إجراءات التحكم بالتآكل	158
3-5: تكامل نظام إدارة التآكل مع نظم الإدارة الأخرى	159
3-6: تقنيات إدارة التآكل	161
3-6-1: التحقيق في أعطال التآكل	161
3-6-2: تقييم خطر التآكل Corrosion Risk Assessment	163
3-6-3: التفتيش على أساس الخطر	163
3-6-4: تقدير العمر المتبقي للأنابيب والمعدات	166
3-6-5: إدارة وثائق التآكل Corrosion Document Management	170
3-7: فوائد تطبيق نظام إدارة التآكل	172
3-8: معوقات تطبيق نظام إدارة التآكل	173
3-9: دور البحث والتطوير في إدارة التآكل	174
3-10: دراسة حالة: مشروع تطوير نظام إدارة التآكل في مجموعة مصافي	175
3-10-1: أهداف المشروع	175
3-10-2: إجراءات تحسين نظام إدارة التآكل في مصافي المجموعة	176
3-11: دراسة حالة إعداد دليل ارشادي لنظام إدارة التآكل في مصفاة مينا عبد الله- دولة الكويت	179
3-11-1: محتويات الدليل الارشادي لنظام إدارة التآكل	180
3-11-2: فوائد تطبيق الدليل الإرشادي لإدارة التآكل	181
3-12: دراسة حالة: الدروس المستفادة من حادث تآكل أنبوب مدخل مكثف برج فصل الإيثيلين	181
3-12-1: وصف الحادث	181
3-12-2: أسباب الحادث	182
3-12-3: نظام إدارة وثائق التآكل	183
3-12-4: نظام التفتيش على أساس الخطر Risk Based Inspection	183
3-12-5: نظام إدارة التغيير Management of Change	183
3-12-6: الاستنتاجات والدروس المستفادة	183
3-13: خلاصة الفصل الثالث	184
الفصل الرابع	186
مشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات	186
4-1: العوامل المؤثرة في تآكل معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات	186
4-1-1: جودة النفط الخام المكرر	187

4-1-2: ظروف تشغيل عمليات التكرير	189
4-1-3: كفاءة تقنيات الوقاية من التآكل	190
4-1-4: نوع المواد الأكالة	190
4-2: أهمية مواجهة مشكلات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	193
4-2-1: خفض تكاليف التشغيل والصيانة	194
4-2-2: الوقاية من الأخطار	195
4-2-3: المحافظة على الموارد الطبيعية	195
4-3: مشكلات التآكل في عملية تقطير النفط الخام	195
4-3-1: أنواع التآكل في عملية تقطير النفط الخام	197
4-3-2: تقنيات التحكم بالتآكل في وحدات تقطير النفط الخام	199
4-3-3: دراسة حالات تآكل في وحدات تقطير النفط الخام	214
4-4: مشكلات التآكل في العمليات الهيدروجينية	225
4-4-1: وصف سير العمليات الهيدروجينية	226
4-4-2: أنواع التآكل في العمليات الهيدروجينية	226
4-4-3: أمثلة عملية لحالات تآكل في العمليات الهيدروجينية	234
4-5: مشكلات التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز	244
4-5-1: وصف سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز	244
4-5-2: أنواع التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز	246
4-5-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز	248
4-5-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل عملية التهذيب بالعامل الحفاز	248
4-6: مشكلات التآكل في عملية الألكلة	255
4-6-1: سير عملية الألكلة	255
4-6-2: أنواع التآكل في عملية الألكلة	256
4-7: مشكلات التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC	257
4-7-1: سير عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع	257
4-7-2: أنواع التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع	258
4-7-2-1: الأكسدة في درجات الحرارة العالية	258
4-7-3: طرق معالجة التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع	261
4-7-4: دراسة حالة: تآكل بالتعرية في صمام على أنبوب منتج أسفل برج التجزئة الرئيسي في وحدة تكسير بالعامل الحفاز المائع	263
4-8: مشكلات التآكل في عملية التفحيم المؤجل	264
4-8-1: سير عملية التفحيم المؤجل	264
4-8-2: أنواع التآكل في عملية التفحيم المؤجل	265
4-9: مشكلات التآكل في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة	270
4-9-1: سير عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة	270

4-9-2: أنواع التآكل في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة	271
4-9-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية فصل غازات التكسير الخفيفة	272
4-10: مشكلات التآكل في عملية استرجاع الكبريت	272
4-10-1: سير عملية استرجاع الكبريت	273
4-10-2: أنواع التآكل في عملية استرجاع الكبريت	273
4-10-3: أمثلة عملية لمشكلات التآكل في وحدة استرجاع الكبريت	274
4-11: مشكلات التآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين	278
4-11-1: سير عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين	278
4-11-2: أنواع التآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي	279
4-11-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين	281
4-11-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين	282
4-12: مشكلات التآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية	286
4-12-1: سير عملية معالجة المياه الحامضية	286
4-12-2: أنواع التآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية	287
4-12-3: طرق التحكم بالتآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية	287
4-13: مشكلات التآكل في الخزانات السطحية	287
4-13-1: أنواع التآكل في الخزانات السطحية	287
4-13-2: إجراءات الوقاية من تآكل خزانات النفط والمشتقات النفطية	288
4-14: مشكلات التآكل في منظومة أبراج مياه التبريد	290
4-14-1: أنواع التآكل في دارة مياه التبريد	291
4-14-2: طرق الوقاية من التآكل في دارة مياه التبريد	294
4-14-3: أمثلة عملية لمشكلات التآكل في أبراج مياه التبريد	295
4-15: مشكلات التآكل في مراجل توليد بخار الماء	298
4-15-1: سير العملية في مراجل توليد بخار الماء	299
4-15-2: أنواع التآكل في مراجل توليد بخار الماء	300
4-15-3: إجراءات التحكم بالتآكل في مراجل توليد بخار الماء	302
4-15-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل في مراجل توليد بخار الماء	303
4-16: خلاصة الفصل الرابع	306
الاستنتاجات والتوصيات	308
المراجع	312
قائمة المصطلحات	322
Abstract	331

قائمة الأشكال

	رقم الصفحة
الفصل الأول: أساسيات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	
الشكل 1-1: دورة حياة الحديد المرتبطة بالتآكل	32
الشكل 1-2: تصنيف أشكال التآكل حسب المظهر	33
الشكل 1-3: عناصر خلية التآكل الكهروكيميائية	34
الشكل 1-4: تفاعلات التآكل الكهروكيميائية	36
الشكل 1-5: قانون المعدل الخطى لتآكل المعدن في درجات الحرارة المرتفعة	40
الشكل 1-6: علاقة معدل التآكل فى درجات الحرارة المرتفعة مع الزمن فى حالة تطبيق قانون المعدل المكافئ	41
الشكل 1-7: نموذج التآكل المنتظم	42
الشكل 1-8: تآكل غلفاني ناتج عن استخدام معدنين مختلفين	42
الشكل 1-9: نماذج تآكل غلفاني	44
الشكل 1-10: تآكل غلفاني نقطي في الفولاذ الخفيف بسبب تخريب الغلاف الواقي	45
الشكل 1-11: تآكل نقري في صفيحة مبادل حراري من الفولاذ 304 بوجود الكلوريد	46
الشكل 1-12: آلية تشكل النقر فى سطح فولاذ مقاوم للصدأ بتأثير كلوريد الصوديوم	47
الشكل 1-13: آلية حدوث التآكل التجويفى.	49
الشكل 1-14: تآكل تجويفى تحت حشوات الإحكام وبين سطح الأنبوب وقاعدة تثبيته.	50
الشكل 1-15: نموذج تآكل بين الحبيبات	51
الشكل 1-16: تآكل انتقائي لصفيحة ربط حزمة مبادل حراري مصنوعة من النحاس الأصفر	52
الشكل 1-17: نماذج تآكل التعرية	54
الشكل 1-18: تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم فى جسم صمام تحكم من الفولاذ 316	56
الشكل 1-19: آلية تفاعلات التآكل بالعوامل الجوية لمعدن الحديد	64
الشكل 1-20: تآكل أنبوب بسبب تلف العزل الحراري	64
الشكل 1-21: تآكل تحت العزل بسبب تجمع الرواسب حول حلقة التثبيت	65
الشكل 1-22: طريقة العزل الحراري بالألمنيوم	65
الشكل 1-23: منحني ماكومي	68
الشكل 1-23أ: منحنى كوبر غورمان	68
الشكل 1-24: معدل التآكل الكبريتيدي بوجود الهيدروجين، تبعاً لنوع السبيكة ودرجة الحرارة	70
الشكل 1-25: العلاقة بين محتوى الكبريت والرقم الحامضى الإجمالى	71
الشكل 1-26: العوامل المؤثرة في معدل التآكل الإجهادي التشققي	73
الشكل 1-27: التآكل الإجهادي التشققي	74
الشكل 1-28: تشققات التآكل الإجهادي بالكلوريد	74
الشكل 1-29: اختراق الهيدروجين الوليد لسطح الفولاذ	81
الشكل 1-30: مقطع جانبى لتقرحات التآكل الهيدروجينى على السطح الداخلى لمفاعل هدرجة	82
الشكل 1-31: تشقق إجهادي كبريتيدي فى منطقة اللحام.	83
الشكل 1-32: مقارنة بين أشكال التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة.	84
الشكل 1-33: نموذج التقصف الهيدروجيني	88
الشكل 1-34: البنية المجهرية لحبيبات السبيكة قبل وبعد التحسس الحراري.	
الشكل 1-35: نماذج تصدع هش أثناء اختبار الضغط بالماء.	91
الشكل 1-36: نماذج التمزق الإجهادي في أنابيب الأفران	94
الشكل 1-37: كل حراري في جسم صمام كروي بتأثير حرارة البخار المحمص	95

الشكل 1-38: نماذج الكلل الحراري	97
الشكل 1-39: نماذج تمزق إجهادي ناتج عن فرط الإحماء على المدى القصير	98
الشكل 1-40: تمزق أنبوب في مرجل بخاري بسبب تشكل حاجز بخار الماء	99
الشكل 1-41: نموذج تشقق لحام المعادن المتباينة	100
الشكل 1-42: تفاصيل عملية لحام معدنين مختلفين	100
الفصل الثاني: طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	
الشكل 2-1: طرق التحكم بالتآكل فى صناعة التكرير والبتروكيماويات.	104
الشكل 2-2: العوامل المؤثرة فى عمر المعدات	104
الشكل 2-3: العوامل البيئية المؤثرة في تصميم المعدات	105
الشكل 2-4: تآكل ناتج عن وصل معدنين مختلفين بالبراشيم بدون عازل	107
الشكل 2-5: نماذج تصاميم تحتوي على تجاويف تؤدي إلى التآكل	107
الشكل 2-6: نسب الأعطال التى أدت إلى وقوع حوادث توقف الإنتاج فى وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات	108
الشكل 2-7: العوامل المؤثرة فى اختيار مواد الإنشاء	112
الشكل 2-8: أهم العوامل المؤثرة في طبيعة البيئة الأكالة للمعادن	113
الشكل 2-9: تصنيف موانع التآكلي	126
الشكل 2-10: آلية عمل مانع التآكل الأميني	127
الشكل 2-11: نموذجى حماية مهبطية لأنبوب فولاذي وخزان مطمورين تحت الأرض	132
الشكل 2-12: طرق مراقبة وقياس التآكل فى صناعة التكرير والبتروكيماويات	134
الشكل 2-13: نماذج كوبونات قياس معدل التآكل	135
الشكل 2-14: نموذج أقطاب استشعار ثلاثية لقياس مقاومة الاستقطاب الخطى	136
الشكل 2-15: منحني قياس معدل التآكل حسب قراءة مجس المقاومة الكهربائية.	136
الشكل 2-16: نماذج عناصر استشعار التآكل بقياس المقاومة الكهربائية.	137
الشكل 2-17: حامل مجسات المقاومة الكهربائية	137
الشكل 2-18: مبدأ عمل جهاز تفتيش الجسيمات المغناطيسية.	139
الشكل 2-19: جهاز التيار التحريضى الدوامى لقياس سماكة الأنبوب فى منطقة اللحام	140
الشكل 2-20: جهاز قياس سماكة المعدن بطريقة الأمواج فوق الصوتية.	140
الشكل 2-21: مواقع مجسات قياس التآكل بالأمواج فوق الصوتية في منظومة أعلى برج التقطير الجوي	141
الشكل 2-22: جهاز تصوير إشعاعي لقياس سماكة الأنابيب.	142
الشكل 2-23: كشف نقاط تسرب المياه إلى مواد العزل بالأشعة تحت الحمراء	142
الشكل 2-24: جهاز قياس درجة حرارة أنابيب الأفران عن بعد بالأشعة تحت الحمراء	143
الشكل 2-25: جهاز قياس سماكة جدار المفاعل بالانبعاثات الصوتية	143
الشكل 2-26: مبدأ عمل قياس الضجيج الكهروكيميائي	144
الشكل 2-27: مقارنة بين طريقتين للتحكم بالتآكل منخفضة ومرتفعة التكاليف	146
الشكل 2-28: مراحل تطبيق برنامج المراقبة المحوسبة للتآكل	147
الشكل 2-29: عملية حوسبة مراقبة التآكل	149
الفصل الثالث: نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	
الشكل 3-1: عناصر نظام إدارة التآكل	153
الشكل 3-2: نموذج المعلومات المطلوب إدراجها فى قائمة الموجودات	158
الشكل 3-3: العلاقة التبادلية بين نظام إدارة التآكل ونظام الإدارة العام من حيث العناصر الأساسية	160
الشكل 3-4: مخرجات وأهداف عملية التفتيش على أساس الخطر	164
الشكل 3-5: مصفوفة تقييم مستوى الخطر واحتمالية وقوعه	165

الشكل 3-6: أمثلة لأماكن نقاط تفتيش أنابيب صناعة التكرير والبتروكيماويات	167
الشكل 3-7: مفهوم العمر المتبقى للأنابيب، حيث تمثل النقاط Mx قياسات السماكة	168
الشكل 3-8: مراحل إعداد وثائق التحكم بالتآكل	172
الشكل 3-9: الهيكل التنظيمى الجديد لبرنامج إدارة التآكل	177
الشكل 3-10: مخطط موقع التسرب في الخط الخارج من برج فصل الإيثان	182
الشكل 3-11: سماكة الأنبوب مكان التسرب	182
الفصل الرابع: مشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات	
الشكل 4-1: أماكن تواجد المواد الأكالة فى عمليات التكرير فى المصفاة	193
الشكل 4-2: مخطط سير عمليتى التقطير الجوي والفراغي للنفط الخام	196
الشكل 4-3 : مخطط فاصل أملاح كهربائي	200
الشكل 4-4: مخطط فاصل أملاح بمرحلتين في وحدة تقطير جوي	202
الشكل 4-5: دارة حقن ماء غسيل منظومة أعلى برج التقطير الجوي	205
الشكل 4-6: موقع فوهة محقن المواد الكيماوية في مركز أنبوب النفط	207
الشكل 4-7: منظومة القياس المستمر لكفاءة فاصل الأملاح.	214
الشكل 4-8: تآكل صفائح ربط أنابيب حزمة مكثف أعلى برج التقطير الفراغى	215
الشكل 4-9 : التآكل في الصينيتين 24، و25 في برج التقطير الجوي	217
الشكل 4-10: تآكل نقري في جدار برج التقطير الفراغي	220
الشكل 4-11 : تآكل معدن حشوات برج التقطير الفراغي	220
الشكل 4-12 : توضع قشور التآكل والرواسب فى مبادل حراري متبقى برج التقطير الفراغى	222
الشكل 4-13: مخطط سير العمليات الهيدروجينية	226
الشكل 4-14: حقن مياه الغسيل ومانع التآكل فى وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز الفراغى	230
الشكل 4-15: محتوى الأمونيا والكبريتيدات في المياه الخارجة من فاصل الضغط العالي	235
الشكل 4-16: تطور محتوى الحديد في المياه الحامضية الخارجة من فاصل الضغط العالي قبل وبعد المعالجة	235
الشكل 4-17: تآكل نقري فى أنبوب نقل مزيج غازي	236
الشكل 4-18: تشقق هيكل غلاية عمود نزع البيوتان في وحدة التكسير الهيدروجينى	237
الشكل 4-19: السطحين الداخلي والخارجي لأنبوب فرن وحدة معالجة هيدروجينية للكيروسين	238
الشكل 4-20: تمزق منطقة اللحام في كوع الأنبوب الداخل إلى فرن المعالجة الهيدروجينية	241
الشكل 4-21 العلاقة بين درجة الحرارة وزمن بدء التلف الهيدروجينى للفولاذ الكربونى عند الضغط (46 بار)	241
الشكل 4-22: تآكل الصواني العلوية لبرج تثبيت النافثا فى وحدة معالجة هيدروجينية	243
الشكل 4-23: الكلل التآكلى فى أنابيب مبرد هوائي	244
الشكل 4-24: مخطط سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المتقطع	245
الشكل 4-25: مخطط سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر	246
الشكل 4-26: انتفاخ وتشقق أنبوب فرن وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر	249
الشكل 4-27: تآكل الأنبوب الخارج من برج امتصاص كلوريد الهيدروجين	252
الشكل 4-28: التآكل في حزمتي أنابيب مبادل حراري، في وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر	254
الشكل 4-29: مخطط سير عملية الألكلة	256
الشكل 4-30: مخطط سير عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع	258
الشكل 4-31 دور طبقة كبريتيد الحديد في حماية المعدن من التقرح الهيدروجيني	261
الشكل 4-32: مخطط حقن المواد الكيميائية ومياه الغسيل فى وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع	262
الشكل 4-33: تآكل صمام التحكم بكمية منتج أسفل برج التجزئة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع	264
الشكل 4-34: مخطط سير عملية التفحيم المؤجل	265

الشكل 4-35: تشوه وانتفاخ أسفل وعاء الفحم	269
الشكل 4-36: مخطط سير عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة	270
الشكل 4-37: مخطط سير عملية استرجاع الكبريت بطريقة كلاوس	273
الشكل 4-38: موقع الرقعة والثقب الناتج عن التآكل في المبرد الهوائي	274
الشكل 4-39: تآكل مسخنات الغاز الحامضى الداخل إلى وحدة استرجاع الكبريت	276
الشكل 4-40: تآكل أنابيب مرجل توليد بخار الماء فى وحدة استرجاع الكبريت.	277
الشكل 4-41: تغطية الأنابيب ولوحة الربط بسبيكة النيكل	278
الشكل 4-42: مخطط سير عملية معالجة الغاز الحامضي	279
الشكل 4-43: تآكل هيكل غلاية برج النزع فى وحدة المعالجة بالأمين	284
الشكل 4-44: مخطط سير عملية معالجة المياه الحامضية	286
الشكل 4-45: تآكل خارجى بتأثير العوامل الجوية فى خزان سطحي	288
الشكل 4-46: منظومة أبراج مياه التبريد فى مصافى تكرير النفط	290
الشكل 4-47: نموذج مبرد مائي أنبوبي	291
الشكل 4-48: تآكل أنابيب مبرد مائي	296
الشكل 4-49: تآكل نقري في أنابيب حزمة مبرد بمياه البحر	297
الشكل 4-50: انسداد وتآكل أنابيب المكثف	298
الشكل 4-51: مكونات منظومة توليد بخار الماء فى مصفاة تكرير النفط	299
الشكل 4-52: تآكل إجهادي تشققي في أنبوب مرجل بخاري في المناطق المتأثرة باللحام	301
الشكل 4-53: شق مفتوح جزئياً على شكل نافذة في أنبوب المبخر	304
الشكل 4-54: نتائج الفحص المجهري لمعدن أنابيب المبخر التالفة	304
الشكل 4-55: تآكل بالتعرية في فلنجة أنبوب تصفية الماء المتكاثف من وعاء الإفلات	306

قائمة الجداول

الفصل الأول: أساسيات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	43
الجدول 1-1: السلسلة الغلفانية للمعادن والسبائك فى مياه البحر	43
الفصل الثاني: طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	
الجدول 2-1: التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المارتنزايتى	119
الجدول 2-2 التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ الفرايتي.	119
الجدول 2-3: التركيب الكيميائي لبعض سبائك الفولاذ الأوستنايتي	120
الفصل الثالث: نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات	
الجدول 3-1: الحد الأدنى لمحتويات وثائق وسجلات نظام إدارة التآكل	171
الفصل الرابع: مشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات	
الجدول 4-1: العوامل المؤثرة في معدل التآكل في مصافي تكرير النفط	187
الجدول 4-2: المكونات الأساسية للنفط الخام	188
الجدول 4-3: أهم المواد الأكالة الموجودة فى عمليات التكرير فى مصافى النفط	192
الجدول 4-4: مواصفات مياه غسيل منظومة أعلى البرج	205
الجدول 4-5: بيانات ظروف تشغيل الصواني المتآكلة فى برج التقطير الجوي	217
الجدول 4-6: نتائج تحاليل النفط الخام المكرر	218
الجدول 4-7: التأثير الأكال للنفط الخام ومقطراته	218
الجدول 4-8: خصائص النفط الخام المنتج من حقل "فولا" فى جمهورية السودان	223
الجدول 4-9: التركيب الكيميائي للرواسب الناتجة عن التآكل فى هيكل الغلاية	285
الجدول 4-10: مقارنة بين معدل التآكل قبل وبعد حقن مانع التآكل	289

ملخص تنفيذي

يمثل التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات مشكلة خطيرة ناتجة عن تنوع أشكاله، وتباين التركيب الكيميائي للسوائل الموجودة في عمليات التكرير، وتنوع ظروف التشغيل، مثل درجة الحرارة، والضغط ودرجة الحموضة والرطوبة، علاوة على اختلاف تركيز المواد المسببة للتآكل من عملية لأخرى.

يعرف التآكل بأنه تلف يصيب المعادن وسبائكها نتيجة تفاعلها الكيميائي أو الكهروكيميائي مع الوسط المحيط بها، ينتج عنه تغير تدريجي في خصائصها. ويتحدد نوع ومعدل التآكل تبعاً لنوع المعدن وظروف البيئة المحيطة به.

أشكال التلف الناتج عن التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تختلف أشكال التآكل التي يتعرض لها المعدن أو السبيكة. فهو إما تلف عام يصيب كامل سطح المعدن، ويسمى **التآكل العام أو المنتظم**، أو يصيب أجزاء متفرقة من السطح فيسمى **بالتآكل الموضعي** Localized Corrosion، مثل التآكل النقري، حيث تتكون ثقوب holes، أو نقرات pits موضعية ضيقة وعميقة يمكن أن تخترق جزء من المعدن بسرعة فائقة بينما يبقى الجزء الآخر سليماً. أما عند وجود قوة شد أو إجهاد على سطح المعدن فإن التآكل يأخذ شكل تشققات، ويسمى **بالتآكل الإجهادي التشققي** Stress Corrosion Cracking. أما عندما يحدث تفاعل التآكل بين البيئة المحيطة ونوع واحد من مكونات السبيكة دون غيرها فيسمى في هذه الحالة **بالتآكل الانتقائي**. وقد يكون التآكل بسبب وجود مواد كالهيدروجين الذي يتفاعل مع مكونات المعدن فيسمى **بالتآكل الهيدروجيني**. وقد يحدث التآكل بسبب عوامل ميكانيكية كالجريان المضطرب أو الاحتكاك بمواد خشنة، أو بسبب عيوب في البنية التركيبية للمعدن.

من الأنواع الأخرى للتآكل بالعوامل الجوية التي تظهر في صناعة التكرير والبتروكيماويات **تآكل تحت طبقة العزل الحراري** Corrosion Under Insulation. وعلى الرغم من فوائد العزل الحراري في ترشيد استهلاك الطاقة وحماية المعدات من التلف في حال تعرضها للحريق إلا أن لها مساوئ أهمها حدوث التآكل عند وجود عيوب في مواد العزل تسمح بدخول المواد

الأكالة الموجودة في الهواء الجوي إلى سطح معادن أو سبائك المعدات والأنابيب والأبراج والأوعية.

يحدث **التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية** (السلفدة- Sulfidation) في المعادن والسبائك عندما تتعرض لبيئة تحتوي على المركبات الكبريتية في درجات حرارة مرتفعة. ينتج عن هذا التآكل عادة معدلات عالية من القشور scales يدخل في تركيبها الكبريتيد. من جهة أخرى يمكن لبعض المركبات المعدنية أن تشكل مواد ذات درجة انصهار منخفضة. وهاتين الخاصتين اللتين يتميز بهما تآكل السلفدة تؤديان إلى تشكيل طبقة هشة من القشور لا تقوم بدور الحماية لسطح المعدن، مما ينتج عنه خسارة سريعة لخصائص معادن وسبائك المعدات.

يختلف **تآكل الحموض النافثينية** عن التآكل الكبريتيدي Sulfidation من حيث الشدة والطبيعة. فالتلف الناتج عن تآكل الحموض النافثينية أكثر خطورة، نظراً لحدوثه بشكل مفاجئ وبمعدلات عالية، وقد يظهر على شكل تآكل نقري في مناطق متفرقة، أو على شكل **تآكل ارتطامي** Impingement في الخطوط والمعدات التي يجري فيها السائل بسرعات عالية، ويتركز حدوثه في وحدات تقطير النفط الخام.

قد تتغير الخصائص التعدينية للمعدن، وذلك بسبب تغير البنية المجهرية بتأثير درجات الحرارة المرتفعة لمدة زمنية طويلة. من هذه الخصائص المتانة Strength، ومقاومة الكسر Toughness ومقاومة التآكل. إضافة إلى درجات الحرارة توجد عناصر أخرى ومكونات تؤدي إلى حدوث تغييرات في التركيب الكيميائي للمعادن وبالتالي تغيير خصائصها. من هذه العناصر التي تتواجد في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي الكربون، وأول أوكسيد الكربون CO، وثاني أوكسيد الكربون CO_2، وبخار الماء، والهيدروجين.

من الصعوبة بمكان الكشف عن تغيرات خصائص المعدن نظراً لكثرة العوامل المؤثرة في تحديد قابلية المعدن للتغيرات التعدينية، وأهمها: مكونات الفولاذ وبنيته المجهرية، والإجهادات المطبقة، ودرجة حرارة التشغيل.

غالباً ما تصل تغيرات الخصائص التعدينية إلى حالة التوازن لكنها عندما تحدث لا يمكن استرجاعها كما كانت عليه. وقد تساهم المعالجة الحرارية في إعادة بعض الخصائص ولكنها

مؤقتة في الغالب. ولمنع استمرار التراجع في جودة المعدن يمكن تعديل ظروف التشغيل لتخفيف شدة تأثيرها على المعدن.

من أخطر أشكال التغيرات البنيوية التي تحدث في سبائك الفولاذ نتيجة تعرضها لدرجات الحرارة المرتفعة في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي **نمو الحبيبات** Grain growth، **والغرفتة** Graphitization، **والتصدع الهش** Brittle Fracture، **والتصلد** Temper، و**التحسس الحراري** Sensitization، **والتقصف** Embrittlement، **والزحف** Creep، **والتمزق الإجهادي** Stress Rupture، **والكلل الحراري** Thermal Fatigue.

تحدث الأعطال الميكانيكية نتيجة تعرض المعدات إلى ظروف تشغيل قاسية من درجات حرارة وضغط تفوق الحد الأقصى المسموح والمحدد في الخصائص الميكانيكية للمعدن.

وقد يظهر التلف الميكانيكي في المعدات الجديدة نتيجة خلل في التصنيع، أو بسبب استخدام سبائك غير مناسبة لظروف التشغيل أو البيئة المحيطة بالمعدن.

طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تستخدم صناعة تكرير النفط والبتروكيماويات قدراً كبيراً من الأنابيب والمضخات والصمامات وأوعية الضغط العالي والمبادلات الحرارية المصنّعة من معادن مختلفة قابلة للتآكل والتكسر في أوساط أكالة. وبما أنه من المستحيل إيقاف التآكل بشكل كامل، لذلك تنصب الجهود على تخفيفه وإبطاء سرعته، بهدف حماية المعدات وإطالة عمرها الزمني بأفضل الطرق، وأقل التكاليف.

لتطبيق إجراءات التحكم بالتآكل فوائد عديدة، يأتي في مقدمتها تفادي الخسائر الناتجة عن صيانة واستبدال المعدات المتآكلة، كما يمكن أن تساهم في تخفيف الأخطار المحتملة من التوقف الطارئ للمعدات وخسارة الإنتاج، والأضرار التي يمكن أن تنتج عن تسرب المواد السامة إلى البيئة.

تصنف طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات ضمن عدة مجموعات، يمكن تطبيقها منفردة أو مجتمعة، وهي:

- اختيار مواد الإنشاء المناسبة للبيئة التي ستستخدم فيها المعدات.
- اختيار تصاميم هندسية مناسبة قبل الإنشاء
- عزل المعدن عن الوسـط الأكال باسـتخدام الطلاءات، أو تغطية سـطح المعدات المعرضة للتآكل.
- التدخل في عملية التآكل من خلال تغيير خصائص المواد الأكالة، أو التدخل في العملية الكهروكيميائية، كالمعالجة الكيميائية، وحقن موانع للتآكل.
- المراقبة المستمرة لاستكشاف خطر التآكل في المراحل المبكرة وإيقاف تفاعلاته غير المرغوبة.

اختيار مواد الإنشاء

عند تصميم المعدات يجب الأخذ بعين الاعتبار كافة الظروف التي يمكن أن تطرأ عليها في أي وقت من عمرها الزمني المفترض، والتي تساعد المصمم على تحديد نسبة السماكة التي يجب إضافتها الى السماكة اللازمة لمقاومة الإجهادات الميكانيكية والمؤثرات الكيميائية الأكالة.

كما يعتبر اختيار مواد الإنشاء جزءاً مهماً من عملية تصميم المعدات، حيث أن وجود بعض الثغرات في هذه العملية يمكن أن يؤدي إلى حدوث مشكلات عديدة في المستقبل. ولهذا يجب أن تتم عملية اختيار مواد الإنشاء المناسبة لتصنيع المعدات حسب المعايير الدولية المعتمدة، واعتماداً على الخبرات السابقة، وعلى توصيات موردي المعدات. وأن تتم العملية بطريقة منظمة ومخططة بمشاركة جماعية بين المشغلين ومهندسي الصيانة، ومهندسي المواد، حسب المراحل الأساسية التالية:

- مراجعة شروط تشغيل المعدات.
- تجميع البيانات الخاصة بمقاومة المواد للتآكل.
- إجراء اختبار لاختيار المواد المناسـبة عند الضرـورة باسـتخدام عينات اختبار من المعدن أو بواسطة الوحدات التجريبية المصغرة Pilot Plant.
- تقييم صلاحية المواد الإنشائية المقترحة.

لا تقتصر العوامل التي يتم على أساسها اختيار المواد الإنشائية أثناء تصميم المعدات على خصـائص مقاومة المعدن للتآكل في الوسـط المعين فقط، بل هناك عوامل أخرى يجب أخذها بالاعتبار مثل الخصـائص الميكانيكية وقابلية التشـكيل واللحام، علاوة على عامل

التكلفة، إلا أنه في بعض الحالات تكون خاصـــية مقاومة التآكل هي المعيار الأهم الذي يحدد اختيار المادة عند التصـميم وذلك عندما يراد اسـتخدام المعدن أو السـبيكة في أوسـاط أكالة شديدة القساوة.

عزل المعدن عن البيئة الأكالة

تعتمد طريقة عزل المعدن عن البيئة على مبدأ تخفيف تركيز المواد الأكالة في البيئة المحيطة بالمعدن أو السبيكة، بواسطة المعالجة الكيميائية، مثل عملية إزالة الأملاح من النفط الخام، أو حقن مياه نظيفة، أو إضافة مواد لمنع وتثبيط التآكل، أو عزل سطح المعدن عن الوسط الأكال باستخدام الطلاءات المناسبة.

مراقبة وقياس التآكل

تعتبر عملية مراقبة معدل التآكل من أهم الإجراءات الممكنة للتحكم بالتآكل والحد من انعكاساته، نظراً لدورها في الحصول على بيانات لتقييم أداء المعادن أو السبائك، وتقديم معلومات تساعد في تقدير العمر المتبقي للمعدات، علاوة على تحسين فرص التحكم بالتآكل من خلال الحصول على تحذيرات تشير إلى حدوث تغيير في نظام المعالجة يتطلب التدخل الفوري لاتخاذ الإجراءات التصحيحية المناسبة.

كما لمراقبة التآكل فوائد أخرى اقتصادية من خلال الكشف عن الأعطال قبل تفاقمها، وبالتالي خفض تكاليف التشغيل والصيانة نتيجة الحد من التوقفات الطارئة وإطالة الفترة الفاصلة بين عمليات الصيانة الدورية.

تقسم تقنيات مراقبة وقياس التآكل إلى **مباشرة وغير مباشرة**. وتتكون التقنيات المباشرة من **طرق إتلافية** Destructive Methods، وأخرى **غير إتلافية** Non-Destructive

تطبق طرق القياس الإتلافية على عينة من المعدن أو السبيكة بهدف تحديد الخصائص والأداء تحت ظروف وإجهادات مختلفة. وأهم أنواع طرق القياس الإتلافية طريقة **كوبونات خسارة الوزن** Weight loss Coupons، حيث يتم تثبيت صفائح صغيرة من المعدن أو السبيكة في الخطوط أو المعدات المراد مراقبة معدل تآكلها لمدة زمنية محددة، ثم تسحب لقياس مقدار خسارة الوزن التي حصلت خلال هذه الفترة. وطريقة **مقاومة الاستقطاب الخطي** Linear Polarization Resistance، هي طريقة كهروكيميائية تستخدم

قطبين أو ثلاثة أقطاب استشعار، حيث يتناسب معدل التآكل مع مقدار استجابة التيار الناتج من الجهد المطبق على أقطاب الاستشعار، وتحسب مقاومة الاستقطاب بنسبة الجهد إلى اضطرابات التيار، وهي قيمة تتناسب عكساً مع معدل التآكل. وطريقة **مجسات المقاومة الكهربائية** Electrical Resistance Probes، التي تعتمد على مبدأ تغير مقاومة جريان التيار الكهربائي عبر العينة المراد مراقبة تآكلها خلال فترات زمنية محددة.

أما طرق القياس غير الإتلافية Non-destructive، فتتضمن الفحص العيني، وتفتيش الجسيمات المغناطيسية Magnetic particle inspection، والتفتيش بالسائل النافذ Penetrant inspection. و**طريقة التصوير الإشعاعي** Radiographic، **والتصوير الحراري** Thermography. وطريقة **الانبعاثات الصوتية** Acoustic emission، **وطريقة الضجيج الكهروكيميائي** Electrochemical noise.

كما تقسم **طرق مراقبة التآكل غير المباشرة** إلى مجموعتين: مجموعة الطرق التي تطبق أثناء توقف الوحدات عن العمل Off-line بهدف إجراء عمليات الكشف والقياس، وتحديد معدل التآكل الذي حدث في الفترة السابقة، وحساب العمر المتبقي للمعدات والأنابيب. ومجموعة الطرق التي يمكن إجراؤها أثناء وجود الوحدات في دارة العمل On-line، وتساعد على تحديد معدل التآكل الحالي، والكشف عن وجود تغيرات يمكن أن تؤدي إلى تسريع معدل التآكل، وبالتالي يمكن اتخاذ الإجراءات التصحيحية قبل تفاقم المشكلة.

تساهم عملية مراقبة التآكل غير المباشرة في توفير معلومات دقيقة، وعلى فترات زمنية محددة، حول الظروف التي تؤثر على معدل التآكل، مثل درجات الحرارة وسرعة الجريان، ومعدلات التبخير. كما يمكن من خلالها الحصول على تحذيرات تشير إلى حدوث تغيرات يمكن أن تؤثر على معدلات المعالجة.

عوامل اختيار طرق مراقبة التآكل

عند اختيار طريقة مراقبة التآكل يوجد العديد من العوامل التي يجب أخذها بالاعتبار، أهمها:

- **الهدف من الاختبار،** يجب أن يكون الهدف من الاختبار واضحاً ومفهوماً لدى كافة الجهات المعنية بعملية مراقبة التآكل.

- **الموثوقية،** ويفضل اختيار أكثر من طريقة لمقارنة النتائج وتعزيز الثقة بصحتها.
- **سهولة الوصول إلى المعدات** المراد تركيب أجهزة المراقبة عليها، وخصوصاً في حالات تركيب المجسات أو كوبونات التآكل.
- **زمن الحصول على نتائج الاختبار،** حيث أن بعض الاختبارات تحتاج إلى توقيف الوحدة لتركيب وفك مجسات القياس، وبالتالي قد تستغرق فترة زمنية طويلة للحصول على نتائج الاختبار، بينما يمكن الحصول على نتائج فورية من أجهزة القياس المستمرة ولكنها لا تعطي قراءات دقيقة مقارنة بالطرق الأخرى.
- **اعتبارات السلامة،** فمن الأهمية بمكان مراعاة طبيعة المادة الموجودة في المعدات التي ستركب عليها أجهزة المراقبة، حيث أن تسرب المواد السريعة الاشتعال أو السامة من جهاز الاختبار قد ينتج عنه حرائق وكوارث خطرة.
- **تكاليف تطبيق طرق الاختبار،** واختيار الأكثر فعالية بأقل التكاليف.

نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

يعرف نظام إدارة التآكل بأنه جزء من نظام الإدارة الشامل، يهتم بتطوير وتنفيذ ومراجعة وتحسين سياسة التحكم بالتآكل.

يتكون نظام إدارة التآكل من إجراءات التخطيط لتحديد الأخطار المحتملة وتقييمها حسب درجة تعقيدها وأهميتها، وتحديد طرق المراقبة، ومتطلبات الأداء التي تفرضها المعايير، وتحديد أفضل الممارسات الممكنة في اختيار المواد الإنشائية المناسبة لبيئة عمل المعدات المحتمل تعرضها للتآكل. وهذه الإجراءات يجب أن تتم في مرحلة إعداد التصاميم الهندسية للمصفاة، تتبعها إجراءات متابعة مستمرة بعد تشغيل المصفاة وتحليل كل مشكلة تحدث في المعدات، ودراسة أسبابها، وذلك خلال كامل دورة حياة المعدات.

لا يعني تطبيق برنامج إدارة التآكل بالضرورة منع حدوث التآكل بشكل كامل، إنما الوصول إلى معدلات تآكل مقبولة، تضمن سلامة التشغيل دون تكبد تكاليف باهظة، وذلك من خلال إعداد خطط تفتيش فني منتظم لمعدات المصفاة، واختيار طرق مناسبة لعمليات مراقبة وقياس معدلات التآكل.

تتكون العناصر الرئيسية لنظام إدارة التآكل من السياسة والاستراتيجية والأهداف، والتنظيم، وتحديد مسؤوليات الموردين والمقاولين، وإعداد خطة لإدارة الموارد، وصياغة أسس تضبط عملية تبادل المعلومات مع الجهات الداخلية والخارجية المرتبطة بإدارة التآكل، وإعداد مراحل عملية التحقيق بحوادث التآكل، وتصميم الدورات التدريبية التي تضمن تحسين كفاءة العاملين، وعمليات التوثيق والمراجعة والتحسين المستمر.

كما يتضمن نظام إدارة التآكل تنفيذ مجموعة من التقنيات التي تهدف إلى تحسين اعتمادية المعدات، وخفض التوقفات الطارئة وعمليات الصيانة غير المبرمجة الناتجة عن التآكل، أهم هذه التقنيات، عملية التحقيق بالأعطال، وتقنية التفتيش على أساس الخطر، وعملية تقدير العمر المتبقي للمعدات، ومنظومة إدارة وثائق التآكل.

فوائد تطبيق نظام إدارة التآكل

تشير نتائج الخبرة العملية إلى أن المصافي التي طبقت تقنيات نظام إدارة التآكل، كالمراقبة وعمليات التفتيش الدورية، قد تمكنت من التحكم بمشكلات التآكل في المعدات والأنابيب من خلال ما يلي:

- تحديد الظروف الخطرة المحتملة، ومواقع حدوث التشوهات، واكتشاف المواد المخالفة لمعايير اختيار مواد الإنشاء المناسبة
- الحصول على تنبيه مبكر عن وجود ظروف تهدد بوقوع مشكلة تآكل خطرة
- تشخيص المشكلات الناتجة عن التآكل وتحديد أسباب حدوثها
- تقييم فعالية نظام إدارة التحكم بالتآكل أو تقنيات الوقاية من التآكل المطبقة
- اختيار تقنيات إدارة التآكل الأنسب لظروف المصفاة
- تقديم معلومات عن الأداء الحالي للمعدات، وأسس يمكن الاعتماد عليها للتنبؤ بالعمر المتبقي لها
- خفض تكاليف الصيانة من خلال الحصول على المعلومات المتعلقة بمتطلبات الصيانة والظروف السائدة في الوحدات، وتنفيذ الأعمال الأكثر أهمية بفعالية أعلى وبأقل التكاليف الممكنة.
- تحسين التزام المصفاة بمتطلبات الصحة والسلامة المهنية ونظام إدارة البيئة.

معوقات تطبيق نظام إدارة التآكل

على الرغم من الفوائد العديدة لتطبيق نظام إدارة التآكل إلا أن له بعض الخصائص التي تعيق تنفيذه في صناعة التكرير والبتروكيماويات، ناتجة عن كونه عملية مستمرة ومعقدة تتناول كافة الأنشطة المرتبطة بالتآكل، ويحتاج تطبيقه إلى فترة زمنية طويلة وجهود مضنية، ووجود إدارة قوية وإمكانيات مناسبة.

أشارت دراسة تحليلية لحوادث التآكل التي وقعت في مصافي النفط القائمة في دول الإتحاد الأوروبي خلال فترة زمنية تمتد لخمسين عاماً من عام 1965 إلى 2012، إلى أن فشل الشركات في إدارة أخطار ومشكلات التآكل يعود إلى عدة أسباب، أهمها:(Wood, M., 2013)

- ضعف الوعي أو الاهتمام بمعرفة أخطار مشكلات التآكل التي تمثل نسبة (23%) من إجمالي الحوادث التي تقع في صناعة التكرير والبتروكيماويات
- أخطاء في عملية تحليل الأخطار أثناء مرحلة إعداد التصاميم الهندسية والإنشاء
- قصور في تحليل الأخطار قبل إجراء تغيير أو تعديل على بعض المعدات
- خلل في تحديد أو تقييم الأخطار المحتملة قبل البدء بعملية التخطيط لعمليات التفتيش الفني للمعدات

ولضمان استمرار الفائدة من تطبيق نظام إدارة التآكل يجب على إدارة المصفاة أن تقوم بمراجعته وتحسينه باستمرار. كما يجب أن يحتوي النظام على المتطلبات التي تساعد على التأكد من التزام الموردين والمقاولين الرئيسيين والفرعيين بمتطلبات إدارة التآكل خلال كامل دورة حياة الأصول.

دور البحث والتطوير في إدارة التآكل

على الرغم من التطورات التي حققتها أنشطة البحث العلمي في مجال الوقاية من التآكل إلا أن صناعة التكرير والبتروكيماويات لا تزال تواجه العديد من المشكلات التي تحتاج لمزيد من البحث والتطوير، منها على سبيل المثال لا الحصر، تقييم كفاءة السبائك المستخدمة لاختيار الأنسب منها لمقاومة ظروف التآكل، والبحث عن أنواع متطورة من السبائك يمكنها مقاومة التآكل بأقل التكاليف الممكنة، ودراسة التصاميم الهندسية لمعدات المصافي واختيار الظروف الملائمة لمقاومة التآكل، وطرق إدارة بيانات التآكل لتعظيم الاستفادة منها في تحديد

العمر المتبقي للمعدات، واستقراء الدروس المستفادة من نتائج عمليات التفتيش السابقة، وتطوير مواد تغطية للمعادن يمكنها مقاومة تأثير درجات الحرارة العالية والمواد الأكالة.

مشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات

تحتوي مصفاة تكرير النفط العادية متوسطة الحجم على معدات يمكن أن يصل عددها إلى أكثر من ثلاثة آلاف قطعة بمختلف الأحجام والأشكال والوظائف. كما تحتوي المصفاة على شبكة أنابيب يصل طولها إلى أكثر من 3200 كيلو متر.

تصنف أشكال التآكل في مصافي النفط ضمن ثلاث مجموعات، وهي مجموعة أشكال التآكل الناتجة عن مكونات النفط الخام، والثانية مجموعة الأشكال الناتجة عن الكيماويات المستخدمة في عمليات التكرير، والثالثة مجموعة الأشكال الناتجة عن العوامل الجوية.

العوامل المؤثرة في تآكل معدات المصفاة

من أهم العوامل التي تؤثر في تآكل معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات هي عمر الوحدات، ونوع عمليات التكرير، ومواصفات وخصائص تصميم المعدات، وترتيب موقعها الذي يمكن أن يساهم في تعزيز فرصة تراكم الرواسب الناتجة عن التآكل، وتغيرات ظروف التشغيل من درجة حرارة وضغط وسرعة جريان، ونوع المواد الأكالة الموجودة في النفط المكرر، كالحموض ومركبات الكبريت والأملاح، أو المواد التي تنتج بسبب عمليات التكرير، أو التي تضاف لتحسين العمليات، علاوة على نوع التقنيات المطبقة للحد من مخاطر التآكل.

أهمية مواجهة مشكلات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

هناك العديد من العوامل الدافعة لدراسة التآكل، والحد من آثاره الضارة في مصافي النفط، ومن هذه العوامل، خفض تكاليف التشغيل، والوقاية من الأخطار، والمحافظة على الموارد الطبيعية.

مشكلات التآكل في عملية تقطير النفط الخام

تتركز مشكلات التآكل في وحدات تقطير النفط الخام في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وفي الأفران والمبادلات الحرارية.

تتعرض منظومة أعلى برج التقطير الجوي إلى تآكل شديد بتأثير وجود حمض الهيدروكلوريك، وكبريتيد الهيدروجين، والحموض العضوية، وحمض الكبريتيك، والأوكسجين المذاب. وقد يحدث التآكل على شكل تآكل غلفاني أو تآكل منتظم، أو تآكل تحت الرواسب.

كما تتعرض وحدة التقطير إلى تآكل بالحموض النافثينية في المعدات التي تعمل في درجات حرارة مرتفعة كالمبادلات الحرارية، وأنابيب أفران التسخين، وأسفل برج التقطير.

تبدأ إجراءات التحكم بالتآكل بالاهتمام بعملية ترقيد النفط الخام في الخزانات قبل دخوله إلى وحدات التقطير، ثم الاهتمام بظروف عمل فاصل الأملاح الكهربائي وحقن الصودا الكاوية في النفط الخارج من فاصل الأملاح، وحقن مانع تآكل في منظومة أعلى البرج، واختيار مواد الإنشاء المناسبة، وتطبيق برنامج مراقبة يعتمد على تحليل المياه المتجمعة في وعاء الراجع العلوي لقياس الرقم الهيدروجيني pH، ونسبة المعادن، والكلوريدات، والقساوة، وتحليل الهيدروكربونات لتحديد محتوى مانع التآكل، والمعادن، وتحليل النفط الخام المكرر، وقياس معدلات التآكل.

مشكلات التآكل في العمليات الهيدروجينية

يعتبر غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S من أكثر المواد المسببة للتآكل في العمليات الهيدروجينية، فبالإضافة إلى تأثيره الأكال، فإنه يتأكسد ليشكل غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 ، ثم ثالث أوكسيد الكبريت SO_3. وبوجود بخار الماء يتشكل حمض الكبريتيك وحمض الكبريتي. كما يعتبر كل من كلوريد الهيدروجين HCL، وثاني كبريتيد الأمونيوم MH_4HS، وكلوريد الأمونيوم NH_4CL، وسيانيد الهيدروجين HCN، من المواد التي تسبب التآكل في هذه العمليات.

تتعرض سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك Low alloy steels، والفولاذ الكربوني في العمليات الهيدروجينية إلى تآكل هيدروجيني في درجات الحرارة العالية بسبب وجود الهيدروجين بدرجة حرارة أعلى من (232 °م)، وضغط جزئي أعلى من (7 كغ/سم^2). ويحدث هذا النوع من التآكل في المفاعلات، بينما لا يشكل مشكلة في منظومة التجزئة Fractionation System، حيث أن الضغط الجزئي للهيدروجين منخفض كثيراً.

كما يحدث التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية بوجود الهيدروجين[1] في خطوط اللقيم الداخل إلى المفاعل، وفي المفاعل والخطوط الخارجة منه، والمعدات الملحقة، وخطوط غاز الهيدروجين الراجع من الفاصل إلى خط اللقيم الداخل إلى الوحدة.

ويحدث التآكل بالحموض النافثينية في المعدات والأنابيب التي يجري فيها اللقيم الساخن في درجة الحرارة ضمن المجال (232- 288 °م)، وعندما يحتوي اللقيم تراكيز عالية من هذه الحموض.

ويؤدي تفاعل الأمونيا NH_3، مع كبريتيد الهيدروجين H_2S إلى تشكل ثاني كبريتيد الأمونيوم NH_4HS على شكل بلورات صلبة تترسب على سطوح الأنابيب والمبادلات الحرارية والأوعية التي تأتي بعد مرحلة تبريد الخارج من المفاعل مسببة حدوث تآكل تحت الرواسب.

ولتخفيف تأثير التآكل بثاني كبريتيد الأمونيوم في العمليات الهيدروجينية يحقن الماء النظيف في الخط الداخل إلى المبردات الهوائية التي تبرد المنتج الخارج من المفاعل بهدف إذابة ثاني كبريتيد الأمونيوم المترسب.

كما تنتشر حالات التآكل الإجهادي التشققي بوجود الكلوريد في توصيلات التصفية المتفرعة من الخطوط والمعدات التي تقع قبل وبعد مفاعل العمليات الهيدروجينية، وذلك بعد مدة قصيرة من اقلاع الوحدات الذي يتبع عمليات الصيانة الدورية، حيث أن المياه المتجمعة في هذه الخطوط نتيجة عملية الغسيل التي تطبق بعد توقيف الوحدات، تتعرض للهواء الجوي. وعند إعادة تشغيل الوحدة ترتفع درجة الحرارة إلى أعلى من (60 °م) فتتبخر المياه المتجمعة في هذه الفروع، وبالتالي يزداد تركيز الكلوريد فتبدأ عملية التآكل التشققي الإجهادي، ويظهر على شكل تشققات في مناطق اللحامات التي لم تعالج حرارياً لإزالة الإجهادات الحرارية، أو في الخطوط التي تتعرض لإجهادات ميكانيكية. كما يظهر التآكل التشققي الإجهادي بالكلوريد في بطانة المفاعل المصنوعة من سبائك الفولاذ نتيجة غمر المفاعل بالماء بعد عملية إزالة العامل الحفاز .

يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني [2] عندما تتحسس السبيكة بحرارة اللحام، أو بعد عملية المعالجة الحرارية أو بعد التعرض لدرجة حرارة (371 -454 °م).

[1] High-Temperature H_2S Corrosion with Hydrogen Present
[2] Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking

بما أن الحمض البوليثيوني يتشكل نتيجة تفاعل قشور كبريتيد الحديد مع الأوكسجين والرطوبة، لذلك يحدث التآكل التشققي الإجهادي بالحمض البوليثيوني بعد توقيف الوحدات وفتح المعدات وتعريضها للهواء الجوي.

كما تتعرض معدات وحدات العمليات الهيدروجينية إلى تلف ميكانيكي نتيجة تعرضها لإجهادات حرارية مثل التقصف المصلد Temper embrittlement، الذي يحدث في المفاعلات والمعدات المصنوعة من سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك وتحتوي على نسب منخفضة من الكروم- موليبديوم.

مشكلات التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز

تتعرض معدات عملية التهذيب بالعامل الحفاز إلى ظروف تشغيل قاسية من درجات الحرارة والضغوط، وسرعة جريان عالية، علاوة على وجود مواد أكالة، مثل الهيدروجين، وكبريتيد الهيدروجين، مما يجعلها تواجه العديد من أشكال التآكل، مثل التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية[1] HTHA، والتآكل بكبريتيد الهيدروجين، والتآكل بكلوريد الهيدروجين، والتآكل الإجهادي التشققي[2] SCC.

كما يتشكل كلوريد الأمونيوم الصلب أيضاً على سطوح الأنابيب والمعدات التي يجري فيها المنتج الخارج من المفاعل بعد تبريده. وهذا يؤدي إلى تشكل رواسب يمكن أن تؤدي إلى توقيف الوحدة اضطرارياً. كما يحدث التآكل النقري في منظومة أعلى برج التثبيت، وفي خطوط المنتجات الخفيفة نتيجة وجود الكلوريدات عندما عند وجودها في بيئة تحتوي على الرطوبة.

لحماية المفاعلات من التآكل بتأثير ارتفاع درجة الحرارة التي تصل إلى (540 °م) تتبع طريقة تبطين جدران المفاعلات بفولاذ حراري Refractory steel، وتغطى بسبيكة الفولاذ المقاوم الأوستنايتي.

[1] High Temperature Hydrogen Attack
[2] Stress Corrosion Cracking

مشكلات التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC

من أكثر مشكلات التآكل التي تحدث في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع المشكلات الناتجة عن الأكسدة والسلفدة، والتعرية، والكربنة Carburization، والغرفتة Graphitization، نظراً لارتفاع درجة الحرارة في المفاعل والمنشط.

يعود سبب تكون معظم المواد الأكالة إلى ارتفاع تركيز مركبات الكبريت والنيتروجين والكلوريد في النفط الخام. وعلى الرغم من أن بعض هذه المواد لا يمكن تخفيفها، مثل الكبريت والنيتروجين، إلا أن مواد أخرى يمكن تخفيفها مثل كلوريد الهيدروجين، وذلك من خلال تحسين كفاءة فاصل الأملاح في وحدة تقطير النفط الخام.

يمكن التحكم بنسبة كلوريد الصوديوم في لقيم وحدة التكسير بالعامل الحفاز من خلال ضبط معدل حقن الصودا الكاوية التي تستخدم في برنامج حماية منظومة أعلى برج التقطير الجوي. كما يمكن تخفيف تأثير المواد الأكالة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع بحقن مانع تآكل من نوع الأمينات، وتطبيق طريقة حقن مياه الغسيل في منظومة أعلى برج التجزئة.

في الختام خلصت الدراسة إلى عدد من الاستنتاجات والتوصيات، من أهمها:

- تساهم إجراءات الوقاية من التآكل في حماية البيئة من التلوث الناتج عن تسرب المواد الهيدروكربونية، علاوة على تحسين ربحية المصفاة نتيجة تفادي الخسائر المحتملة من التوقفات الطارئة وتكاليف عمليات الصيانة.
- ضرورة تطوير قاعدة بيانات مشتركة للدول الأعضاء في أوابك توفر إمكانية تبادل المعلومات والخبرات حول مشكلات التآكل التي تقع في منشآت صناعة التكرير والبتروكيماويات وطرق معالجتها والدروس المستفادة منها.
- ضرورة دعم أنشطة البحث العلمي في الدول الأعضاء لتطوير طرق حديثة تمكن صناعة التكرير والبتروكيماويات من مواجهة مشكلات التآكل وتخفيف انعكاساتها.

الفصل الأول

أساسيات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

مقدمة:

يمثل التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات مشكلة خطيرة ناتجة عن تنوع أشكاله، وتباين التركيب الكيميائي للسوائل الموجودة في المعدات والأنابيب، وتنوع ظروف التشغيل، مثل درجة الحرارة، والضغط ودرجة الحموضة والرطوبة، علاوة على اختلاف تركيز المواد المسببة للتآكل من عملية لأخرى.

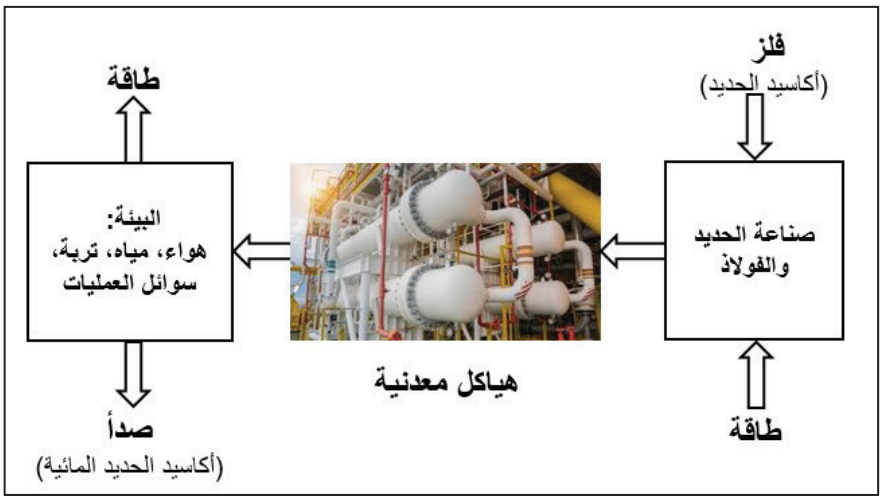
يتناول هذا الفصل أهم أشكال التآكل التي تحدث في معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات، وآلية حدوثها، والعوامل المؤثرة في شدتها، وطرق تخفيفها.

1-1: تعريف التآكل

يعرف التآكل بأنه تلف يصيب المعادن وسبائكها نتيجة تفاعلها الكيميائي أو الكهروكيميائي مع الوسط المحيط بها، ينتج عنه تغير تدريجي في خصائصها. ويتحدد نوع ومعدل التآكل تبعاً لنوع المعدن وظروف البيئة المحيطة به. (Yang, L. 2008)

كما يعرف التآكل بأنه قابلية المعادن للعودة إلى حالتها الأصلية الموجودة في الطبيعة، ولهذا يسمى التآكل بأنه عملية معاكسة لعملية التعدين. فالتآكل يعيد المعادن إلى حالتها المستقرة من الناحية الثيرموديناميكية على شكل أكاسيد أو كبريتيدات Sulphides، أو مكونات أخرى. فالحديد موجود في الطبيعة على شكل أكسيد الحديد، أو كبريتيد الحديد، حيث وصل الى هذا التركيب، أو ما يسمى بالحالة الأرضية Ground State عبر آلاف السنين، وفقد أكبر ما يمكن من الطاقة الكامنة، ولكن المعدن بهذه الحالة لا يصلح لتصنيع المعدات، نظراً لهشاشته وخواصه الكيميائية والفيزيائية. ولتحويل الحديد الى معدن قابل للاستعمال تضاف إليه طاقة، وعند تحويله الى سبيكة تضاف إليه طاقات أخرى. يبين الشكل 1-1 دورة حياة الحديد المرتبطة بالتآكل. (Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018)

الشكل 1-1: دورة حياة المعادن المرتبطة بعملية التآكل



المصدر: Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018

1-2: أشكال التآكل

يحدث التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات بأشكل عديدة ومعقدة نظراً لتنوع المواد المستخدمة من هيدروكربونات، وماء وأملاح، وشوائب صلبة، علاوة على اتساع نطاق درجات الحرارة، وتنوع المعادن والسبائك المستعملة.

تصنف أشكال التآكل عادة اعتماداً على أحد ثلاث عوامل، إما آلية حدوث التآكل، أو مظهر منتجات التآكل، أو طبيعة وسط التآكل من مواد أكالة ودرجة حرارة. (ASM, 2000)

يصنف التآكل حسب آلية حدوثه إلى تآكل كيميائي وكهروكيميائي:

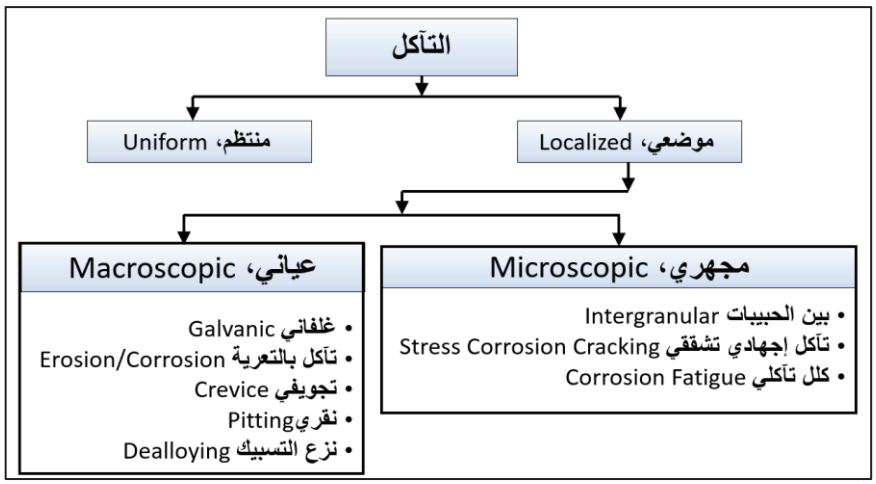
- **التآكل الكيميائي** Chemical corrosion، ينشأ بسبب التفاعل المباشر بين المعدن أو السبيكة والبيئة المحيطة بها.
- **التآكل الكهروكيميائي** Electrochemical corrosion، ينشأ بسبب تيار كهربائي يتعرض له المعدن أو السبيكة، وقد تنشأ هذه التيارات بسبب تطبيق جهد خارجي.

كما يمكن تصنيف التآكل حسب المظهر إلى **تآكل عام أو موضعي**.

- **تآكل عام** General corrosion، ويسمى التآكل المنتظم Uniform، حيث يتعرض كامل سطح المعدن للتآكل.
- **تآكل موضعي** Localized corrosion، يحدث في أماكن محددة من سطح المعدن، ويقسم إلى مجموعتين، **مجموعة تآكل مجهري** Microscopic، مثل التآكل بين الحبيبات Intergranular، والكلل التآكلي Corrosion fatigue، والتآكل الإجهادي

التشققي Stress corrosion cracking، **ومجموعة تآكل عياني Macroscopic** (يرى بالعين المجردة) مثل التآكل الغلفاني Galvanic، والتآكل بالتعرية Erosion، والتآكل النقري Pitting، ونزع التسبيك Dealloying. (Warner, R., 2017) يبين الشكل 1-2 تصنيف أشكال التآكل حسب المظهر.

الشكل 1-2: تصنيف أشكال التآكل حسب المظهر



المصدر: ASM, 2000

كما تصنف أشكال التآكل على أساس درجة حرارة الوسط المحيط بالمعدن، وطبيعة المواد الأكالة إلى تآكل في درجات الحرارة المنخفضة، وتآكل في درجات الحرارة المرتفعة: (Groysman, A., 2017)

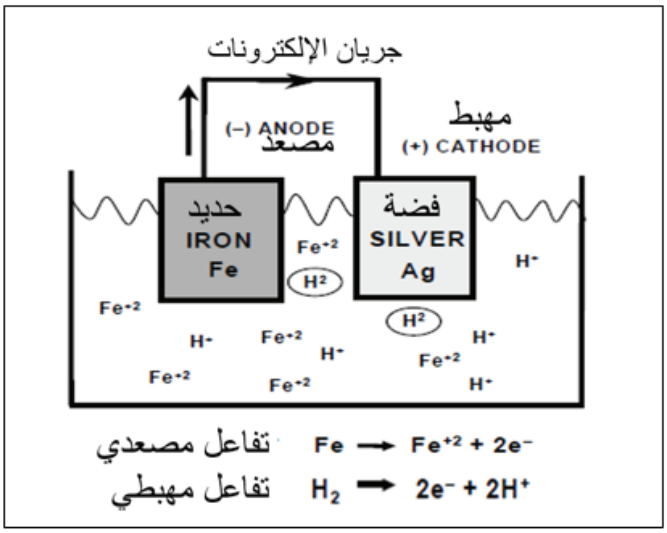
- **التآكل في درجات الحرارة المنخفضة،** ويسمى بالتآكل الرطب Wet corrosion يحدث في وسط سائل أو في درجة حرارة أدنى من 260 ْم، كتآكل الحديد في الماء أو الحمض. يلاحظ هذا النوع من التآكل في معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات التي تكون على تماس مع المياه الطبيعية، أو الهواء الجوي، أو التربة، مثل التآكل عند نقطة تكاثف الحمض Acid dew point corrosion، وتآكل تحت مواد العزل الحراري Corrosion under insulation، وتآكل مياه تغذية المراجل Boiler feed water، وتآكل بخار الماء المتكاثف Steam condensate.
- **التآكل في درجات الحرارة المرتفعة، أو التآكل الجاف** Dry corrosion يحدث في غياب السائل أو عند درجة حرارة أعلى من 260 ْم. والوسط المسبب للتآكل في هذه الحالة عبارة عن أبخرة وغازات. وهو مرتبط دائماً بدرجات الحرارة العالية. ومثال هذا النوع هو تآكل الحديد في محيط غازات احتراق الأفران.

يختلف شكل ظهور التآكل من معدن لآخر، ففي الألمنيوم والمغنيزيوم يظهر على شكل ندوب سطحية مصحوبة بمسحوق ذي لون أبيض أو رمادي. وفي النحاس تتكون طبقة ذات لون أخضر. أما في الحديد فيكون لونها أحمر. وعند إزالة هذه الطبقات الخارجية تبقى الندوب التي قد تصل إلى أعماق القطعة المعدنية، وتكون بداية لتشكل شقوق أو صدوع. ولفهم ظاهرة التآكل يجب الأخذ في الاعتبار العوامل التالية:

- **المعدن** وتركيبه الذري المجهري Microscopic and Macroscopic Heterogeneity ، وغيره...
- **البيئة المحيطة** بالمعدن، من حيث تركيز المكونات المتفاعلة والشوائب الضارة، والضغط، ودرجة الحرارة، وسرعة جريان السوائل، وغيره.
- **السطح الفاصل بين المعدن والبيئة المحيطة**، وآلية كل من ذوبان المعدن وأكسدته، واختزال المكونات في المحلول، وطبيعة نواتج التآكل، وآلية نمو الغشاء الواقي على سطح المعدن Film growth وذوبانه. (Hilti, 2015)

3-1: آلية حدوث التآكل في درجات الحرارة المنخفضة

الشكل 3-1: خلية التآكل الكهروكيميائية



المصدر: Hilti, 2015

يحدث تآكل المعادن والسبائك في المحاليل المائية، أو في أية أوساط أخرى ناقلة للشوارد اعتماداً على الآليات الكهروكيميائية. ويسمى هذا النوع من التآكل بالتآكل الرطب، أو التآكل الذي يحدث في درجات الحرارة الأدنى من 260 °م. ولحدوث تفاعلات التآكل الكهروكيميائية يشترط وجود أربعة عناصر، المحلول الإلكتروليتي Electrolyte، والمصعد، والمهبط، والناقل المعدني. يبين الشكل 3-1 عناصر خلية التآكل الكهروكيميائية.

في التفاعلات الكهروكيميائية تميل الشوارد السالبة، أو الأكثر نشاطاً إلى الأكسدة Oxidation. أما الشوارد الموجبة، والتي تسمى الشوارد النبيلة فتميل إلى الاختزال

Reduction. وبما أن الحديد يعتبر أكثر نشاطاً فإنه يصبح المصعد في الخلية، وبالتالي يتعرض للتآكل، أما معدن الفضة الذي يعتبر من المعادن النبيلة مقارنة بالحديد فيصبح المهبط، وبالتالي فإنه لا يتآكل. (Craig, H., et al., 2010)

تحدث تفاعلات الأكسدة في المناطق المصعدية Anodic sites من المعدن، ولهذا تسمى بالتفاعلات المصعدية Anodic reactions، وينتج عنها إلكترونات وانتقال شوارد Ions إلى المحلول. كما تحدث تفاعلات أكسدة في خلية التآكل ينتج عنها تآكل المصعد، وذلك من خلال أكسدة المعدن إلى شكله الشاردي Ionic form على النحو المبين في المعادلة التالية:

$$M \rightarrow M^{+n} + n\,e^-$$

حيث (M) تمثل المعدن، و (e) الإلكترونات، و (n) عدد الإلكترونات.

أما تفاعلات الاختزال Reduction فتحدث على المهبط Cathode الذي لا يتآكل، وتسمى تفاعلات مهبطية Cathodic reactions، وينتج عنها استهلاك الإلكترونات الناتجة عن تفاعلات الأكسدة. فعلى سبيل المثال، عندما يتواجد الحديد أو الفولاذ في وسط مائي يحدث التفاعل المصعدي على النحو التالي:

$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2\,e^-$$

وحيث أن الماء يحتوي على أوكسجين مذاب من الهواء، يحدث التفاعل المهبطي على النحو التالي:(Aliofkhazraei, M., 2014)

$$O_2 + 2\,H_2O + 4\,e^- \rightarrow 4\,OH^-$$

ينتج عن تفاعل التآكل الإجمالي، الذي يضم التفاعلات المصعدية والمهبطية، تشكل هيدروكسيد الحديدي Ferrous hydroxide على شكل راسب صلب حسب المعادلة التالية:

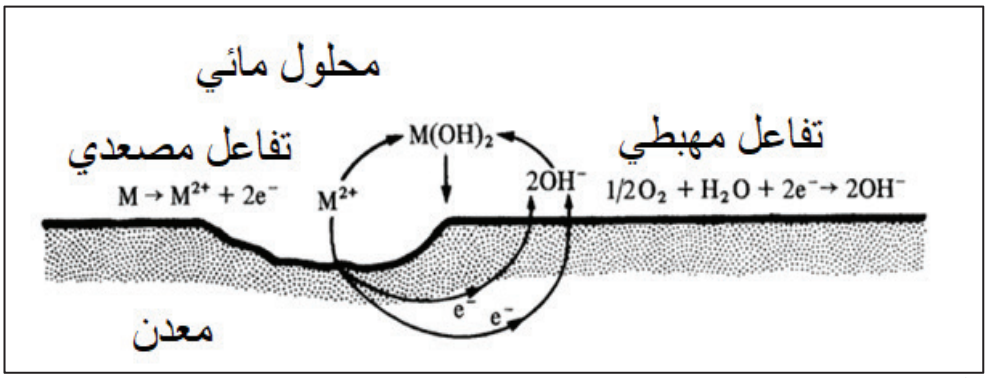
$$2\,Fe + 2\,H_2O + O_2 \rightarrow 2\,Fe^{+2} + 4\,OH^- \rightarrow 2\,Fe(OH)_2$$

في وسط مؤكسد أو مشبع بالأوكسجين، يتأكسد هيدروكسيد الحديدي الراسب إلى هيدروكسيد الحديد الثلاثي $Fe(OH)_3$ على النحو التالي:

$$2\,Fe(OH)_2 + H_2O + \tfrac{1}{2}\,O_2 \rightarrow 2\,Fe(OH)_3$$

يعرف هيدروكسيد الحديدي باسم الصدأ Rust. وتمثل عملية تشكل صدأ الحديد في الماء الحاوي على الأوكسجين نموذجاً للتآكل الكهروكيميائي. يبين الشكل 1-4 تفاعلات التآكل الكهروكيميائية.

الشكل 1-4: تفاعلات التآكل الكهروكيميائية



المصدر: Bardal, E., 2004

قد يحتوي المحلول الإلكتروليتي على شوارد أخرى غير شوارد المعدن، وقد تكون على شكل غازات منحلة أكالة، مثل (كلوريد الهيدروجين HCL، وغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S، والأمونيا NH_3، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2)، أو أملاح منحلة، مثل (كلوريد الصوديوم NaCl، أو كبريتات الصوديوم $Na_2 SO_4$).

عندما يحتوي المحلول الإلكتروليتي على الماء فقط فإن تفاعل التآكل يجري بشكل بطيء بسبب محدودية عدد شوارد الهيدروجين التي نتجت عن تفاعل تشرد الماء. أما عند إضافة الحمض إلى المحلول فتزداد شوارد الهيدروجين ويصبح التفاعل أسرع، ويزداد بالتالي معدل التآكل كلما ازداد تركيز الحمض في المحلول. (Craig, H., et al., 2010)

لا تقتصر عملية التآكل على تفاعل أكسدة واختزال واحد، فعندما تتآكل السبائك تدخل مكوناتها في المحلول وتحدث العديد من التفاعلات المهبطية في آن واحد. وبما أن معدلات التفاعلات المهبطية والمصعدية يجب أن تكون متساوية، فإن حدوث تفاعلين مهبطيين أو أكثر ينتج عنهما استهلاكاً أعلى للإلكترونات، وبالتالي تسريع التفاعل المصعدي.

يمكن خفض معدل التآكل بالتحكم بالتفاعلين، المهبطي أو المصعدي أو كليهما. فعلى سبيل المثال، عند استخدام ماء منزوع منه الأوكسجين فإن الحديد لا يتآكل.

كما يمكن خفض معدل التآكل بالاستقطاب Polarization الذي يبطئ التفاعلات الكهروكيميائية من خلال بعض العوامل الفيزيائية والكيميائية. والاستقطاب يمكن أن يحدث على نوعين، الأول استقطاب تنشيطي Activation polarization، والثاني استقطاب تركيزي Concentration polarization. (Schweitzer, P., 2010)

يحدث **الاستقطاب التنشيطي** عندما يتم التحكم بالتفاعل الكهروكيميائي (التآكل) من خلال التدخل في تعاقب مراحل التفاعل الذي يحدث على سطح المعدن. فعلى سبيل المثال، يجب أن يتم امتصاص شوارد الهيدروجين على السطح المعرض للتآكل قبل أن تحدث عملية اختزال الهيدروجين، ويجب أن يحدث انتقال الإلكترونات في المرحلة اللاحقة ليشكل هيدروجين ذري H^+. بعد ذلك تنضم ذرتا هيدروجين لتنتج غاز الهيدروجين H_2 الذي ينطلق على شكل فقاعات مبتعداً عن سطح المعدن. فإذا أمكن التحكم بعملية اختزال الهيدروجين من خلال إعاقة خطوات التفاعل المذكورة، عندئذ يكون التآكل قد دخل في حالة الاستقطاب التنشيطي.

أما **الاستقطاب التركيزي** فيحدث عندما يتم التحكم بالتآكل من خلال تشتيت البيئة الأكالة. وبما أن معدل التآكل يرتبط بحركة الشوارد في المحلول بين المصعد والمهبط، فإن تحريك السائل يؤدي إلى تسريع التآكل. وبانطلاق الهيدروجين يدخل التآكل في مرحلة الاستقطاب التركيزي عندما تصبح عملية انتشار ذرات الهيدروجين خطوة للتحكم بمعدل التآكل. وبما أن التآكل في الحموض ذات التركيز الضعيف جداً يعتمد على عملية انتشار الشوارد فإن تغيرات ظروف العملية في مصافي تكرير النفط تؤدي إلى نتائج مختلفة اعتماداً على نوع الاستقطاب الذي يتحكم بالتفاعلات. فعلى سبيل المثال، يمكن خفض معدل التآكل بتخفيض سرعة جريان السائل فقط عندما يتم التحكم بالتفاعل المهبطي من خلال الاستقطاب التركيزي. (Schweitzer, P., 2010)

عندما يتشكل الصدأ على سطح المعدن أو السبيكة يقوم بدور طبقة واقية تمنع استمرار التآكل، ويصل التآكل عندئذ إلى **مرحلة الخمول Passivity**. وفي الظروف العادية تكون هذه الطبقة مستقرة ضمن نطاق واسع من الظروف، لكنها تتعرض للتلف في أوساط الأكسدة أو الاختزال. فعلى سبيل المثال، عندما يحتوي الوسط المحيط بسبائك الفولاذ

الأوستنايتي في مصافي النفط على شوارد نشطة مثل الكلوريدات، فإنها تؤدي إلى تخريب الطبقة الخاملة، وبالتالي لا تحصل الحماية الذاتية.

للمحافظة على حالة الخمول تحتاج المعادن والسبائك إلى بعض الأوكسجين للمحافظة على طبقة الأوكسيد الواقية. فعلى سبيل المثال، يمكن لسبائك الفولاذ والتيتانيوم أن تحافظ على حالة الخمول في بيئة منظومة مياه التبريد نظراً لتوفر كمية كافية من الأوكسجين المذاب فيها. لكنها غير كافية بالنسبة للفولاذ الكربوني. ولذلك تستخدم الكرومات كمادة مانعة للتآكل في دارات أبراج مياه التبريد في المصفاة اعتماداً على دورها في حماية الطبقة الواقية وأكسدة سطوح الفولاذ الكربوني.

كما يزداد معدل التآكل بتأثير عوامل أخرى كارتفاع كل من درجة الحرارة، وزيادة تركيز المواد الأكالة في المحلول. فعلى سبيل المثال، في مصافي تكرير النفط، يؤثر خفض درجة حرارة الخطوط التي تحتوي على الهيدروكربونات وبخار الماء في نسبة المياه المتكاثفة وتغير تركيز المواد الأكالة فيها، حيث أن معدل تآكل الفولاذ الكربوني ينعدم في الحموض العالية التركيز نظراً لغياب الماء، بينما يصبح التآكل شديداً في محاليل حمض الكبريت عند التراكيز المنخفضة جداً. (Craig, H., et al., 2010)

المثال الثاني الذي يوضح تأثير تركيز المواد الأكالة في المحلول هو زيادة معدل تآكل الفولاذ الكربوني عندما يكون تركيز أملاح كلوريد الصوديوم وكبريتات الصوديوم في الماء ضمن المجال 0 -3 % وزناً. أما عندما يرتفع تركيز الأملاح إلى أعلى من 26% وزناً فتقوم الأملاح بطرد الأوكسجين المنحل، وبالتالي يصبح التآكل معدوماً. (Groysman, A., 2017)

ويمكن أن يكون لبعض المواد وجهان تجاه تآكل سطوح الفولاذ الكربوني، وذلك تبعاً للتركيز وشروط الوسط الذي تتواجد فيه أثناء تماسها مع المعدن. فعلى سبيل المثال، تستخدم الأمونيا NH_3 كمادة مانعة للتآكل بالنسبة للحديد، بينما تعتبر مادة أكالة جداً لمعدن النحاس.

1-4: آلية حدوث التآكل في درجات الحرارة المرتفعة

بطريقة مماثلة للتآكل في درجات الحرارة المنخفضة، يعتبر التآكل في درجات الحرارة المرتفعة الذي يحدث في صناعة التكرير والبتروكيماويات عملية كهروكيميائية تتكون من تفاعلين أو أكثر (أكسدة، واختزال). وعندما يتعرض المعدن للهواء يتأكسد إلى شوارد عند المنطقة الفاصلة بين طبقة قشور التآكل Scales وسطح المعدن حسب المعادلة التالية:

$$M \rightarrow M^{+n} + ne^-$$

وفي نفس الوقت يختزل الأوكسجين عند سطح القشور على النحو المبين في المعادلة التالية:

$$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{-2}$$

ويمكن الحصول على إجمالي تفاعل التآكل بدمج تفاعلات الأكسدة والاختزال لتشكيل أوكسيد المعدن على النحو التالي:

$$M + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow MO$$

حيث (M) تمثل المعدن، و (MO) أوكسيد المعدن، و (e) الإلكترونات.

كافة المعادن تقريبا تتفاعل مع الأوكسجين في درجات الحرارة المرتفعة لتشكيل أوكسيد المعدن على شكل قشور. وتقوم أكاسيد المعدن بعدة وظائف مماثلة لتلك التي تحدث في تآكل درجات الحرارة المنخفضة. أهم هذه الوظائف هي: (Alter, T., et al., 2003)

- القدرة على نقل الشوارد والإلكترونات
- القيام بدور القطب اللازم لاختزال الأوكسجين

إن الناقلية الإلكترونية لمعظم الأكاسيد هي أكبر بكثير من الناقلية الشاردية، لذلك فإن معدل التفاعل يعتمد على معدلات انتشار كل من شوارد المعدن (باتجاه الخارج) أو شوارد الأوكسجين (باتجاه الداخل)، أو كليهما. كما يؤثر في معدلات انتشار شوارد المعدن والأوكسجين عوامل أخرى كتأرجح درجات الحرارة، ومدى سلامة طبقة الأوكسيد، ووجود غازات أخرى في البيئة المحيطة. ويمكن تحسين مقاومة المعدن للأكسدة من خلال عملية التسبيك (إضافة معادن إلى المعدن الأساسي) التي تزيد من تشكيل طبقة الأكاسيد الواقية الموجودة في قشور التآكل. (Craig, H., et al., 2010)

تتكون القشور من عدة مكونات مستقرة ومتنوعة، فعلى سبيل المثال، عندما يتأكسد الفولاذ الكربوني تتكون طبقات من FeO، وFe_3O_4، وFe_2O_3، على التوالي. والطبقة التي تحتوي على أعلى نسبة من الأوكسجين Fe_2O_3 تكون في أعلى السطح الخارجي لطبقة القشور. والطبقة التي تحتوي على أعلى نسبة من الحديد FeO تكون في المنطقة الفاصلة بين سطح الفولاذ وطبقة القشور. وتعتمد سماكة كل طبقة على درجة الحرارة ومعدل انتشار الشوارد عبر هذه الطبقات. (Craig, H., et al., 2010)

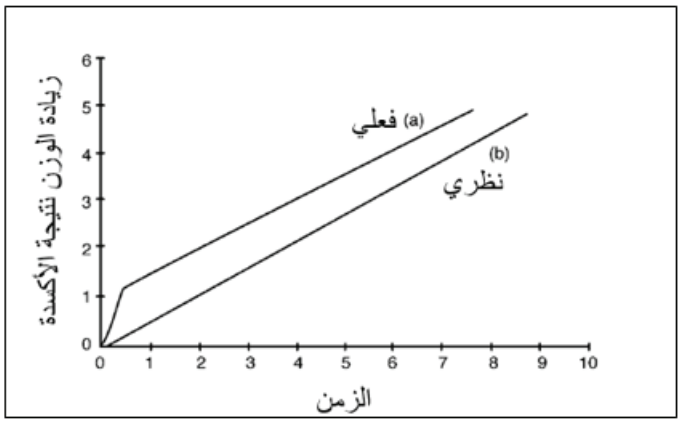
تنمو قشور الأوكسيد بشكل أولي على سطح الطبقة من خلال انتشار شوارد المعدن باتجاه الخارج. كما يُعتقد أن بعض القشور تنمو بواسطة تشتت طبقات الأوكسيد الداخلية فترسل شوارد المعدن باتجاه الخارج، وجزيئات الأوكسجين باتجاه الداخل، وبالتالي فإن طبقة القشور تنمو في كلا المنطقتين، المنطقة الفاصلة بين المعدن والقشور، ومنطقة السطح الخارجي للقشور. وهذا يشير إلى أن تكون طبقة القشور عملية معقدة جداً وتتأثر بعدة عوامل، منها:(Adler, T., et al., 2003)

- انحلال ذرات الأوكسجين في المعدن.
- انخفاض درجات الانصهار، وارتفاع درجة التطاير Volatility لبعض الأكاسيد.
- وجود حدود بين الحبيبات في المعدن وفي القشور.

وبما أن طبقة القشور تلتصق عادة على سطوح المعدن فإن معدل التآكل في درجات الحرارة المرتفعة يقاس بمقدار زيادة الوزن في واحدة المساحة. وفي مصافي تكرير النفط يخضع تآكل المعادن في درجات الحرارة المرتفعة لأحد القانونين، إما قانون المعدل الخطي Linear Rate Law، أو قانون المعدل المكافئ Parabolic Rate Law.

يطبق قانون المعدل الخطي عندما تسمح طبقة الأوكسيد غير الواقية بولوج الأوكسجين إلى المعدن بشكل ثابت ومستمر، حيث تتشكل قشور مسامية ومكسرة لا يمكنها منع انتشار شوارد المعدن أو الأوكسجين. وفي هذه الحالة يكون معدل نمو طبقة الأوكسيد مستقل عن السماكة، وتزداد سماكة الطبقة بطريقة خطية مع الزمن. وبعد فترة زمنية طويلة من تعرض المعدن لدرجة الحرارة المرتفعة يتأكسد المعدن بالكامل بسبب استمرار معدل التآكل دون توقف. يبين الشكل 1-5 قانون المعدل الخطي لتآكل المعدن في درجات الحرارة المرتفعة.

الشكل 1-5: قانون المعدل الخطي للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة

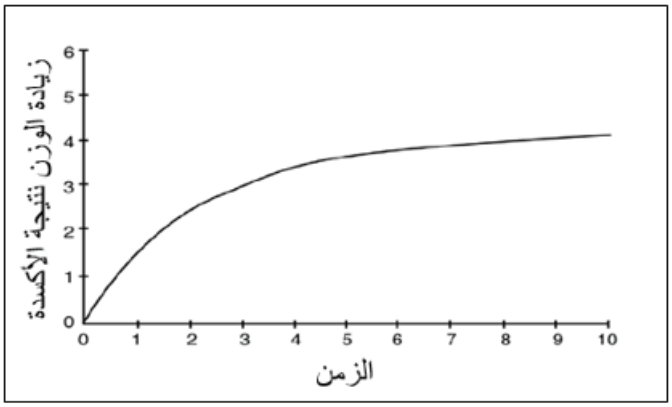


المصدر: Craig, H., et al., 2010

تحدث الأكسدة الخطية في بيئة تكون فيها نسبة الأوكسجين منخفضة جداً، وتتعرض طبقة الأوكسيد إلى خدش أو كسر فتضعف مقاومتها، ويتعرض المعدن عندئذ إلى التآكل بمعدل سريع جداً، ثم يتباطأ مع عودة تشكل الطبقة الواقية. (Craig, H., et al., 2010)

أما **قانون المعدل المكافئ** Parabolic Rate Low فيطبق عندما توفر طبقة الأوكسيد حاجزاً مستمراً بين الأوكسجين والمعدن فتمنع استمرار حدوث الأكسدة، وبالتالي تحمي المعدن من التآكل. وتتناسب درجة الحماية طرداً مع سماكة طبقة الأوكسيد. يبين الشكل 1-6 علاقة معدل التآكل في درجات الحرارة المرتفعة مع الزمن في حالة تطبيق قانون المعدل المكافئ.

الشكل 1-6: علاقة معدل التآكل في درجات الحرارة المرتفعة مع الزمن في حالة تطبيق قانون المعدل المكافئ



المصدر: Craig, H., et al., 2010

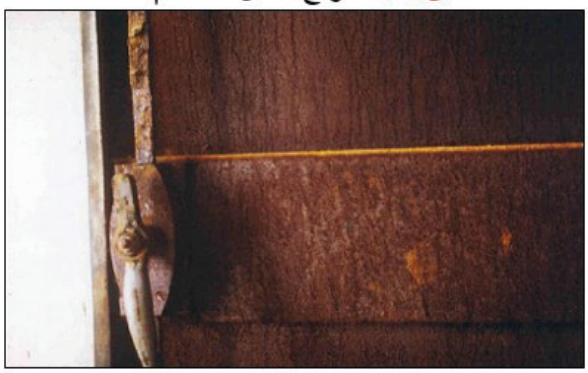
1-5: أشكال التلف الناتج عن التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تختلف أشكال التآكل التي يتعرض لها المعدن أو السبيكة. فهو إما تلف عام يصيب كامل سطح المعدن، ويسمى التآكل العام أو المنتظم، أو يصيب أجزاء متفرقة من السطح فيسمى بالتآكل الموضعي Localized Corrosion. وفي بعض الظروف الخاصة، عند وجود قوة شد أو إجهاد على سطح المعدن فإن التآكل يأخذ شكل تشققات، ويسمى بالتآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking. أما عندما يحدث تفاعل التآكل بين البيئة المحيطة ونوع واحد من مكونات السبيكة دون غيرها فيسمى في هذه الحالة بالتآكل الانتقائي. وقد يكون التآكل بسبب وجود مواد كالهيدروجين الذي يتفاعل مع مكونات المعدن فيسمى بالتآكل الهيدروجيني. والتآكل بسبب عوامل ميكانيكية كالجريان المضطرب أو الاحتكاك بمواد خشنة، أو بسبب عيوب في البنية التركيبية للمعدن، أو على شكل تلف في الخصائص الميكانيكية، أو أشكال أخرى. وفيما يلي شرح مبسط لأنواع التآكل التي تحدث في معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات، وآلية حدوثها، والعوامل المؤثرة في شدتها، وطرق الوقاية منها وتخفيفها.

1-5-1: التآكل المنتظم Uniform Corrosion

يعتبر التآكل المنتظم، أو التآكل العام من أكثر الأنواع شيوعاً، حيث تتعرض كافة أجزاء المعدن لمعدلات منتظمة من التآكل، ويحدث عندما يكون المعدن متماثلاً من الناحيتين التعدينية والتركيبية، وفرصة وصول المحلول إلى جميع أجزائه متساوية. يبين الشكل 1-7 نموذجاً للتآكل المنتظم.

الشكل 1-7: نموذج التآكل المنتظم



المصدر: Chilingar, G., et, al., 2008

وفي ظروف درجات الحرارة العالية تحدث خسارة المعدن في التآكل العام عندما يتلامس المعدن مع الأوكسجين فينتج عن تفاعلهما أكاسيد معدنية على شكل قشور.

2-5-1: التآكل الغلفاني Galvanic Corrosion

يعرف التآكل الغلفاني بتآكل المعادن المتباينة Dissimilar metal corrosion، ويحدث عند تماس معدنين مُختلفين من حيث النشاط الكهروكيميائي في محلول موصل للتيار الكهربائي، فتتشكل خلية تآكل رطبة Wet corrosion cell. في هذه الحالة يزداد معدل تآكل أحد المعدنين، بينما ينخفض في الآخر مقارنة بمعدل تآكل كل منهما عندما يتعرضان منفردين إلى هذا الوسط. والمعدن الذي يزداد معدل تآكله بعد التماس يصبح مصعداً Anode، بينما المعدن الآخر الذي ينخفض معدل تآكله أو ينعدم بشكل كامل بعد التماس يصبح مهبطاً Cathode. يبين الشكل 1-8 تآكل غلفاني ناتج عن استخدام معدنين مختلفين.

الشكل 1-8: تآكل غلفاني ناتج عن استخدام معدنين مختلفين

المصدر: Parker, 2016

تتحدد قابلية المعدن للتآكل في الخلية الغلفانية من خلال موقعها في التسلسل الغلفاني المبين في الجدول 1-1. ويعتمد الترتيب حسب اختبارات التآكل الغلفاني وقياس الجهد الكهربائي في مياه البحر. فالمعادن التي في رأس القائمة تصبح مصعداً وتتآكل عندما تتلامس مع المعادن التي في أسفل القائمة المبينة في الجدول. (Ahmad, Z., 2006)

الجدول 1-1: السلسلة الغلفانية للمعادن والسبائك في مياه البحر

المعادن النشطة القابلة للتآكل (مصعدي) More active metals (Anodic)	
Magnisium	مغنيزيوم
Magnisium alloys	سبائك المغنيزيوم
Zink	زنك
Aiuminum	ألمنيوم
Aluminum alloys	سبائك الألمنيوم
Steel	فولاذ
Cast iron	حديد صب
Stainless steel 410 (Active state)	فولاذ مقاوم للصدأ 410 (حالة نشطة)
Ni-Resist	نيكل-مقاوم
Stainless steel 304 (Active state)	فولاذ مقاوم للصدأ 304 (حالة نشطة)
Stainless steel 316 (Active state)	فولاذ مقاوم للصدأ 316 (حالة نشطة)
Lead	رصاص
Tin	قصدير
Nickel (active state)	نيكل (حالة نشطة)
Brass	نحاس أصفر
Copper	نحاس
Bronze	برونز
Copper-Nickel	نحاس-نيكل
Monel	مونيل
Nickel (Passove state	نيكل (حالة خاملة)
Stainless steel 410 (passive state)	فولاذ مقاوم للصدأ 410 (حالة خاملة)
Stainless steel 304 (passive state)	فولاذ مقاوم للصدأ 304 (حالة خاملة)
Stainless steel 416 (passive state)	فولاذ مقاوم للصدأ 316 (حالة خاملة)
Titanium	تيتانيوم
Graphite	غرافيت
Gold	ذهب
Platinium	بلاتين
المعادن الخاملة المقاومة للتآكل (مهبطي) Less active (Cathodic)	

المصدر: Ahmad, Z., 2006

بعض السبائك مثل الفولاذ الأوستنايتي تظهر في الجدول في وضعين، وذلك تبعاً لحالتها فيما إذا كانات نشطة Active أو خاملة Passive. كما ترتبط الطبيعة الثنائية لسبائك الفولاذ المقاوم بقابليتها لتشكيل الغشاء الواقي Passivity بوجود الأوكسجين، أو الوسائط المؤكسدة مثل حمض النتريك Nitric acid أو حمض الكربون Carbonic acid. وعند تحطم الغشاء الواقي تتحول هذه السبائك إلى الحالة النشطة، وبالتالي تتعرض للتآكل بسرعة بوجود

الحموض كحمض الهيدروكلوريك، أو حمض الهيدروفلوريك، أو أي حمض آخر خالي الأوكسجين. ولاختيار الفولاذ المناسب لطبيعة الوسط الأكال يجب تحديد حالة المعدن هل ستكون خاملة أم نشطة.

يعتمد معدل التآكل الغلفاني على المساحة النسبية للمعدنين المتماسين. وهذا يلاحظ في منظومات المياه في صناعة التكرير والبتروكيماويات، فعلى سبيل المثال، عندما يتم وصل أنبوب فولاذي يحتوي على الماء بقطعة مصنوعة من النحاس الأصفر، يصبح الفولاذ في هذه الحالة هو المصعد والنحاس الأصفر هو المهبط، باعتبار أن الفولاذ أكثر نشاطاً من النحاس الأصفر حسب الجدول. وعند نقطة التماس يتآكل الفولاذ بسرعة أعلى من الحالة العادية، بينما يتآكل النحاس ببطء أكثر. تعتمد مساحة سطح الفولاذ المتأثرة بالتآكل على المساحة النسبية للأجزاء النحاسية والشكل الهندسي للأجزاء المعدنية المتصلة ببعضها، ومدى توفر الأوكسجين المذاب، وقيمة الرقم الهيدروجيني pH، ودرجة مقاومة الماء Resistivity. وقد يتدرج شكل التآكل من تآكل موضعي يشبه حد السكين ليصل إلى تآكل عام أو منتظم، وذلك تبعاً لفعالية تلك العوامل وتأثيرها. (Kane, H., 2017)

لا يقتصر حدوث التآكل الغلفاني على تشكيل خلايا التآكل بين معدنين مختلفين متماسين مع بعضهما نتيجة تعرضهما لمحلول ناقل للكهرباء، بل يمكن أن تتكون الخلية الغلفانية بين معدنين متماثلين ولكنهما مختلفان في التركيب، أو في ظروف البيئة المحيطة بسطح التماس. وفيما يلي بعض الأمثلة على حالات التآكل الغلفاني المبينة في الشكل 1-9.

- قد يشكل اللحام أو المنطقة المتأثرة بحرارة اللحام مصعداً للمعدنين الأصليين، فتتكون علاقة ارتباط بين المساحة المصعدية الصغيرة نسبياً وبين المساحة المهبطية الكبيرة.
- توصيل كهربائي لقطعة فولاذ جديدة مع قطعة

الشكل 1-9: نماذج تآكل غلفاني

المصدر: Nap, 2011

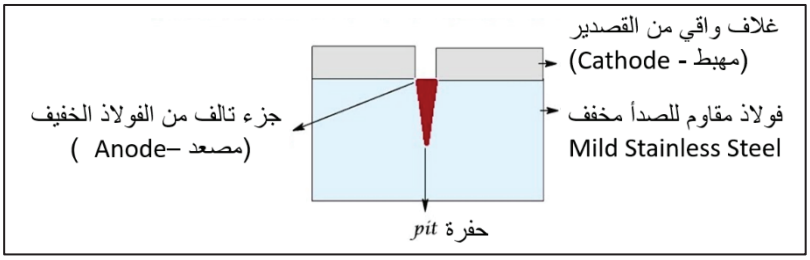
قديمة يؤدي إلى تآكل القطعة الجديدة بسرعة أعلى من القطع القديمة التي تم وصلها بها.

- توصيل أنبوب فولاذي مع أنبوب نحاسي يؤدي إلى تآكل الفولاذ.
- تماس محور مروحة دافعة من الفولاذ على حامل من البرونز .

يوثر في معدل شدة التآكل الغلفاني العوامل التالية:

- **البعد عن نقطة التماس،** حيث تزداد شدة التآكل الغلفاني كلما اقترب من نقطة التماس بين المعدنين المختلفين.
- **الناقلية الكهربائية للمحلول،** فالتآكل الغلفاني لايحدث في المعدات التي تحتوي على الهيدروكربونات أو الأبخرة الخالية من الماء الحر.
- **الفرق النسبي بين مساحة المعدنين المتماسين،** حيث أن شدة التآكل الغلفاني تزداد كلما كانت مساحة المعدن المصعدي أكبر مقارنة بمساحة المعدن المهبطي.
- **وجود عيوب في العزل الكهربائي** بين المعادن المختلفة.
- **سلامة الطلاء أو التغطية** بحيث يغطي كافة الأجزاء، أو على الأقل المعدن الأقل نشاطاً الذي يمثل المهبط. أما إذا كان الطلاء يغطي المساحة المصعدية فقط فإن أي خدش في الطلاء يؤدي إلى تآكل المساحة المكشوفة بمعدل سريع جداً. يبين الشكل 1-10 تآكل غلفاني نقطي في الفولاذ الخفيف، بسبب تخريب الغلاف الواقي.

الشكل 1-10: تآكل غلفاني نقطي في الفولاذ الخفيف بسبب تخريب الغلاف الواقي



المصدر: Ahmad, Z., 2006

يمكن تخفيف تأثير التآكل الغلفاني من خلال تطبيق بعض الإجراءات، أهمها: (William, D., & Callister, J., 2007)

- **تفادي وصل معدنين مختلفين،** وفي حالة الضرورة يجب اختيار معدنين قريبين في السلسلة الغلفانية.

- **تفادي النسبة الكبيرة لمساحة سطحي المصعد إلى المهبط،** والحرص على أن تكون نسبة مساحة المصعد أكبر ما يمكن.
- **تطبيق طرق المصعد الضحية** Sacrificial anode، أو ما يسمى بالحماية المهبطية Cathodic protection
- **استعمال مواد عزل كهربائي** لفصل المعادن المختلفة عن بعضها.
- **استخدام الطلاءات العازلة،** لمنع تلامس المعادن المختلفة.
- **استعمال موانع التآكل** لتخفيف المؤثرات الغلفانية في الأوساط المائية.

3-5-1: التآكل النقري Pitting corrosion

في التآكل النقري تتكون ثقوب holes، أو نقرات pits موضعية ضيقة وعميقة يمكن أن تخترق جزء من المعدن بسرعة فائقة بينما يبقى الجزء الآخر سليماً. يبين الشكل 1-11 تآكل نقري في صفيحة مبادل حراري من الفولاذ 304 بوجود الكلوريد.

الشكل 1-11: تآكل نقري في صفيحة مبادل حراري من الفولاذ 304 بوجود الكلوريد

المصدر: Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018

يعتبر التآكل النقري من أكثر الأنواع خطورة، وذلك للأسباب التالية:

- صعوبة الكشف عن نقر التآكل نظراً لتغطية الثقوب بقشور التآكل في مواضع متناثرة، دون فقدان شيء يذكر من وزن المعدن.
- صعوبة قياس شدة التآكل وكميته.
- صعوبة توقعه بالقياسات المخبرية لاختلاف عمق وعدد الثقوب التي تتكون في كل مرة تحت ظروف متشابهة، مما يؤدي إلى تسرب المواد من المعدات بشكل مفاجئ.

تقسم **آلية حدوث التآكل النقري** إلى مرحلتين، تتميز المرحلة الأولى ببدء تشكل النقرات Pitting initiation، أما الثانية فتتميز بالتمدد والانتشار Propagation.

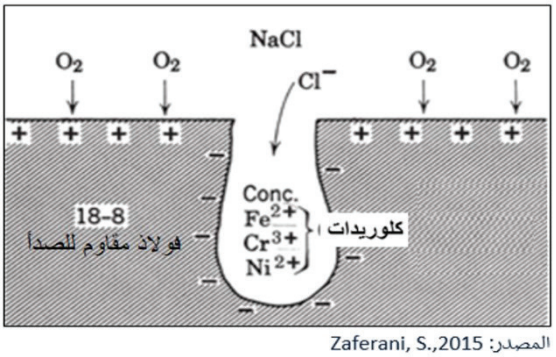
يتميز التآكل النقري بأنه يحدث عادة باتجاه الجاذبية، ونادراً ما يحدث في الاتجاه المعاكس لها، وأن طبيعة الظروف السائدة داخل النقر تساهم في تصاعد عمق الحفرة بشكل مستمر وبمعدلات متنامية. (Schweitzer, P., 2010)

قد يبدأ تشكل النقر بسبب عيوب دقيقة، أو خدوش سطحية في طبقة الأوكسيد التي تغطي المعدن، حيث تشكل بؤراً مصعدية يبدأ منها التآكل. وهناك نظرية أخرى تعزو بدء تشكل النقر إلى عدم التجانس الذي يحصل في الوسط المحيط بالمعدن، حيث أن زيادة تركيز شوارد الكلوريد، أو شوارد الهيدروجين تؤدي إلى انخفاض الرقم الهيدروجيني pH في نقطة معينة دون غيرها، فينتج عن ذلك كسر طبقة الأوكسيد، وبالتالي زيادة تركيز شوارد المعدن M^{+n} ، ومن ثم امتداد الثقب.(Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018)

كما يؤدي عدم التجانس في تركيز الوسط إلى نشوء النقر في المعادن الأخرى التي لا تستطيع اكتساب الخمول في هذا الوسط، بسبب اختلاف في تركيز الأوكسجين مثلاً، وفي المنطقة التي يكون فيها تركيز الأوكسجين قليلاً (أي بسبب حصول ظاهرة التهوية المتباينة Differential aeration).

وقد يحدث امتداد النقرات نتيجة عملية التحفيز الذاتي، أي أنه عندما يبدأ النقر فإن امتداده إلى داخل المعدن يصبح عملية ذاتية مستمرة، حيث تؤدي زيادة تركيز شوارد المعدن M^{+n} في المنطقة التي بدأ فيها النقر إلى جذب شوارد الكلوريد، والذي بدوره يؤدي إلى زيادة تركيز شوارد الهيدروجين، أي خفض الرقم الهيدروجيني pH، وهذه الشوارد تساهم في زيادة تحلل المعدن، أي تكوين شوارد جديدة من المعدن M^{+n}، وهذا من شأنه أن يؤدي إلى إعادة تحفيز التآكل. ونظراً لصعوبة وصول الأوكسجين إلى منطقة النقر بسبب وجود تركيز عال لبعض الشوارد فيها فإن عملية اختزاله (التفاعل المهبطي) تتم على السطح المتاخم للنقر، أي بمعنى آخر أن حصول النقر يؤدي إلى حماية بقية أجزاء سطح المعدن المجاورة، بينما تبقى المنطقة داخل النقر دون حماية. يبين الشكل 1-12 آلية تشكل النقر في سطح فولاذ مقاوم للصدأ بتأثير كلوريد الصوديوم.

الشكل 1-12: تشكل النقر في سطح فولاذ بتأثير كلوريد الصوديوم



المصدر: Zaferani, S.,2015

وقد يبدأ النقر بسبب عوامل خارجية مثل الترسبات التي تستقر على سطح المعدن، أو بسبب وجود عيب تصنيع في سطح المعدن الموجود تحت الطبقة الواقية مباشرة. مثال ذلك بدء النقر وتقدمه في الفولاذ المغطى سطحه بطبقة الأوكسيد عندما يكون الوسط ماءً محتوياً على الأوكسجين وشوارد الكلوريد، خصوصاً عند المنطقة السطحية الموجود فيها كبريتيد المنغنيز MnS الذي يعد في هذه الحالة أحد العيوب التي تظهر في تركيب الفولاذ نتيجة لعمليات التصنيع. (Kopeliovich, D., 2016)

يؤثر في معدل وشدة التآكل النقري العوامل التالية:

- **الرقم الهيدروجيني pH وتركيز الكلوريد،** يزداد معدل التآكل النقري مع انخفاض الرقم الهيدروجيني وارتفاع تركيز الكلوريد في المحلول المحيط بالمعدن.
- **سرعة جريان السائل،** فبعد أن تتشكل النقرات تنشأ داخلها بيئة أكالة، ويترافق ذلك مع ارتفاع للرقم الهيدروجيني في السطوح المجاورة للنقر، وهذا يؤدي إلى حماية المناطق المجاورة من تشكل النقر. أما إذا تعرضت هذه السطوح إلى حركة مضطربة ناتجة عن سرعة جريان السائل تتخرب الطبقة المتشكلة فيتعرض المعدن للبيئة الأكالة التي تعزز تشكل النقر من جديد.
- **قوة الجاذبية،** عندما يكون سطح المعدن في وضع أفقي يصبح التآكل النقري في أعلى معدلاته، بينما لا يتعرض السطح المقلوب لهذا النوع من التآكل. أما في الوضع العمودي فتكون شدة التآكل معتدلة، ويعود السبب في ذلك إلى أن المواد الأكالة التي تتشكل في النقر لها كثافة أعلى من كثافة الماء الصافي.
- **ارتفاع درجة حرارة الوسط** يزيد من شدة التآكل النقري. (Frankel, G., 1998)

كما يمكن **الحد من التآكل النقري** باتباع الإجراءات التالية:

- استعمال سبائك تحتوي على عناصر تسبيك مناسبة مصممة لمقاومة التآكل النقري، مثل المولبيديوم في سبائك الفولاذ المقاوم.
- صقل سطح المعدن بشكل منتظم.
- تخفيف تركيز المواد الأكالة مثل الكلوريدات Chlorides والكبريتات Sulfate
- حقن مانع تآكل إن أمكن.
- الاهتمام بالتصاميم الهندسية للمعدات كتفادي الزوايا الحادة، أو الفجوات...

- استعمال الطلاءات الواقية.
- خفض درجة الحرارة إن سمحت ظروف التشغيل. (Hilti, 2015)

4-5-1: التآكل التجويفي Crevice corrosion

يحدث التآكل التجويفي بشكل موضعي في المناطق الراكدة أو المغطاة، سواءً كان هذا الغطاء معدنياً أو غير معدني، مثل المواد البلاستيكية، أو الترسبات الطينية، أو الأوساخ. ولحدوث هذا النوع من التآكل يجب توفر محلول راكد بين الغطاء والمعدن لتكوين خلية كهروكيميائية. وعندما يتمكن الأكسجين المنحل في المحلول من اختراق التجويف ينتج عن ذلك إضعاف طبقة الأوكسيد الخاملة التي تتشكل في المنطقة الفاصلة بين المعدنين، فتنتشر شوارد المعدن داخل التجويف وتتحد مع شوارد الهيدروكسيل الموجودة في السائل. ينتج عن ذلك علاقة غير متوازنة كهربائياً تؤدي إلى تشكيل مصعد داخل التجويف، وفي نفس الوقت تشكيل مهبط على سطح المعدن حسب المعادلات التالية:

تفاعل مهبطي $O_2 + 2\ H_2O + 4e \leftrightarrow 4\ OH^-$

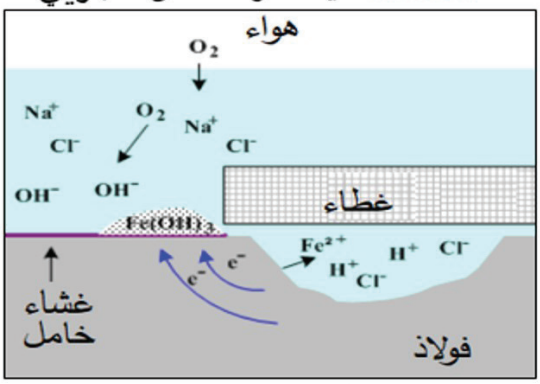
تفاعل مصعدي $M = M^{n+} + ne^-$

التفاعل الكلي $M + \frac{1}{2}\ O_2 + H_2O \rightarrow M(OH)_2\downarrow$

حيث e: الكترونات، M: المعدن، M^{n+}: معدن بشحنة موجبة عددها n، و n^{e-}: عدد الالكترونات.

في حال توفر تركيز كاف من الكلوريد، أو الكلور الحر فإن عدم التوازن الكهربائي يتفاقم. وعندما ينخفض الرقم الهيدروجيني pH داخل التجويف تنتشر شوارد الكلوريد الآتية من المحلول داخل التجويف لموازنة تفاعل الأكسدة المصعدي باتحادها مع شاردة الهيدروجين. وكلما انخفض الرقم الهيدروجيني يزداد احتمال انهيار الغشاء الواقي، وبالتالي يزداد التآكل داخل التجويف. يبين الشكل 1-13 آلية حدوث التآكل التجويفي.

الشكل 1-13: آلية حدوث التآكل التجويفي



المصدر: Mackey, E., & Seacord, T., 2017

ينتشر التآكل التجويفي في صناعة التكرير والبتروكيماويات في المناطق التي تغطيها الرواسب، وتحت الحشوات المانعة للتسرب Gasket، وفي مناطق ربط الأنابيب بقواعد التثبيت. يبين الشكل 1-14 تآكل تجويفي تحت حشوات الإحكام وبين سطح الأنبوب وقاعدة تثبيته.

الشكل 1-14: تآكل تجويفي تحت حشوات الإحكام وبين سطح الأنبوب وقاعدة تثبيته

المصدر: Nap, 2011

يتشابه نوعا التآكل التجويفي والنقري، إلا أن هناك بعض الاختلافات الأساسية تتمثل فيما يلي: (Parker, 2016)

- كلا النوعين له علاقة وثيقة بالمحاليل المحتوية على شاردة الكلوريد CL^-، إلا أن التآكل التجويفي يحدث أيضاً في بيئات تآكل أخرى مثل المحاليل الحامضية.
- التآكل التجويفي يحدث بسبب وجود محلول راكد داخل شق، بينما النقري يحدث سواءً أكان المحلول راكداً أم متحركاً، وبالتالي قد يحدث في أي جزء من سطح المعدن على خلاف التآكل التجويفي الذي يكون محصوراً بمنطقة محدودة داخل الشق.
- فترة حضانة التآكل التجويفي Induction time أقل من تلك التي في التآكل النقري.

إلا أن هناك علاقة ارتباط متبادلة بين النوعين تتمثل فيما يلي:

- التآكل النقري حالة خاصة من التآكل التجويفي حيث تعمل التجاويف المجهرية Micro pores الموجودة في طبقة الأوكسيد كشق يبدأ منه التآكل.
- التآكل التجويفي يبدأ بنُقر تنشأ داخل الشق.
- العمليات الكهروكيميائية متشابهة إلا أن مسار الانتشار Diffusion path في التآكل التجويفي أطول منه في التآكل النقري.
- مرحلة الانتشار Propagation stage في كلا النوعين متطابقة.

يمكن تخفيف فرص حدوث التآكل التجويفي باتخاذ الإجراءات التالية:

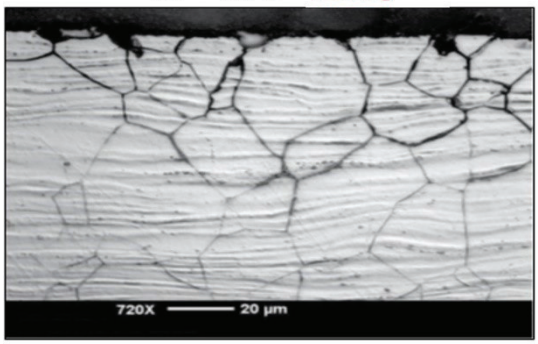
- إجراء عمليات تنظيف دورية للمعدات لإزالة الرواسب المتراكمة.
- تجنب توقف الجريان (الركود) حيث أنه يساعد على تشكل النقر على سطح الأنابيب.
- تجنب وصل الأنابيب بالفلنجات والبراغي والاستعاضة عنها باللحام ما أمكن.
- إزالة الحشوات الرطبة من المعدات المهمة أثناء فترة التوقف الطويلة.
- اختيار التصميم الذي يوفر سهولة تصريف السوائل من المعدات أثناء توقيفها.
- التأكد من الاختيار المناسب لنوع المعدن أو السبيكة والمعاملة الحرارية.
- استخدام موانع تآكل مناسبة.
- تطبيق طرق الحماية المهبطية، أو المصعدية.

1-5-5: تآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion

يحدث تآكل بين الحبيبات نتيجة تعرض المعدن إلى بيئة أكالة، وعندما تكون البنية الذرية للمعدن في حالة معينة تؤدي إلى جعل الحدود بين الحبيبات Grain boundaries أكثر نشاطاً من مناطق الحبيبات نفسها. بينما لا يتعرض الجسم الرئيسي للحبيبات إلى التآكل، أو أنه يتعرض بشكل طفيف.

يعتبر تآكل بين الحبيبات نوع من أنواع التآكل الغلفاني، حيث أن مكونات حدود الحبيبات قد تكون مصعدية أو مهبطية أو محايدة. وعندما تكون المكونات مصعدية فإن حدود الحبيبات تتآكل، أما إذا كانت الحدود مهبطية فإن التآكل يحدث في مناطق مجاورة لحدود الحبيبات. يمكن أن يحدث التآكل بين الحبيبات في معظم السبائك، مثل سبائك الفولاذ الأوستنايتي، إما بسبب التعرض لدرجة حرارة مرتفعة أو بسبب المعالجة الحرارية Heat treatment، عند ما يسخن المعدن أو السبيكة إلى الدرجة (425- 815 ْم) فيتشكل راسب من كربيد الكروم Chromium carbide في المنطقة الفاصلة بين الحبيبات، مما يؤدي إلى اضمحلال أو زوال الكروم من هذه المنطقة والمناطق المجاورة لها، وبالتالي إضعاف مقاومة المعدن لتأثير الأوساط الكيميائية الأكالة، فتفقد تلك المناطق تماسكها وتصبح قابلة للتكسر. يبين الشكل 1-15 نموذج تآكل بين الحبيبات. (Schweitzer, P., 2010)

الشكل 1-15: تآكل بين الحبيبات



المصدر: Parker, 2016

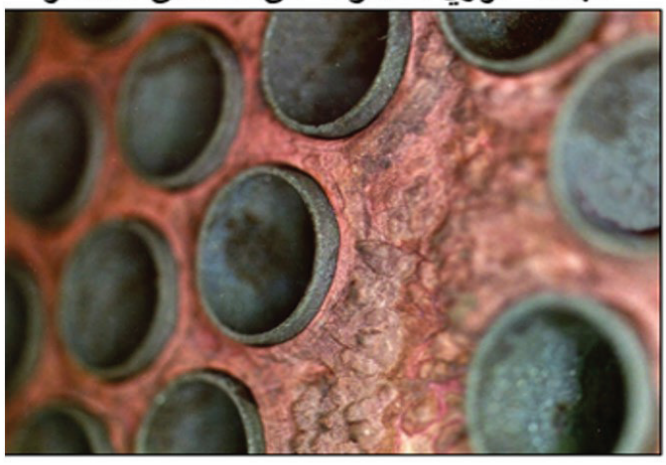
يمكن **الوقاية من التآكل بين الحبيبات** باتخاذ الإجراءات التالية.

- اختيار سبائك تحتوي على نسبة كربون منخفضة في الأوساط التي يحتمل فيها تعرض المعدن لتآكل ما بين الحبيبات مثل مجموعات الفولاذ (304L، و 316L، أو 317L).
- استعمال أنواع من السبائك مستقرة كيميائياً مثل التيتانيوم 321، والنيوبيوم 347 التي تتميز بترابط ذرات الكربون مع عناصر السبيكة.
- إجراء عملية تلدين Annealing لسبائك الفولاذ بتسخينه إلى الدرجة (1093 °م)، ثم تبريده بشكل مفاجئ بالماء، بهدف إعادة تفكيك كربيد الكروم المترسب وتوزيع الكروم بشكل منتظم داخل البنية المجهرية للمعدن. (Papavinasam, S., 2014)

6-5-1: التآكل الانتقائي Selective corrosion

يحدث التآكل الانتقائي عندما تتعرض بعض السبائك إلى ظروف معينة تؤدي إلى زوال أو ذوبان أحد عناصر السبيكة الأكثر نشاطاً، مع بقاء العنصر أو العناصر الأخرى، مما يؤدي إلى حدوث تآكل عام متجانس يشمل كافة أجزاء سطح السبيكة، أو في بعض الأماكن فيسمى عندئذ تآكل موضعي. النوع الأول يؤدي إلى فقدان المقاومة الميكانيكية للسبيكة، بينما يؤدي النوع الثاني إلى حدوث ثقب في الأجزاء ذات السماكة القليلة. من أكثر أنواع السبائك عرضةً لظاهرة التآكل الانتقائي سبيكة النحاس الأصفر Brass، حيث ينزع الزنك من السطح بينما يبقى النحاس وتسمى هذه الحالة بنزع الزنك Dezincification، ويمكن ملاحظتها بالعين المجردة حيث يتحول لون السبيكة إلى اللون الأحمر بدلاً من اللون الأصفر الذي يميز سبيكة النحاس الأصفر. يبين الشكل 1-16 تآكل انتقائي لصفيحة ربط حزمة مبادل حراري مصنوعة من النحاس الأصفر.

الشكل 1-16: تآكل انتقائي صفيحة ربط حزمة مبادل حراري مصنوعة من النحاس الأصفر



المصدر: Schweitzer, P., 2010

يؤثر في شدة التآكل الانتقائي عوامل عديدة مثل، ارتفاع درجة الحرارة، ووجود محاليل راكدة، وخصوصاً عندما تكون حامضية، وتشكل قشور لا عضوية تحتوي فجوات هشة.

وللوقاية من حدوث التآكل الانتقائي يمكن اتباع الإجراءات التالية:

- استعمال سبائك ذات خصائص مقاومة للتآكل الانتقائي، منها على سبيل المثال، النحاس الأحمر الحاوي على 15% زنك. وتعتبر سبائك النحاس مع النيكل من أفضل السبائك التي يمكن استخدامها في الحالات التي تكون فيها ظروف التآكل شديدة.
- إزالة القشور الناتجة عن التآكل والرواسب الموجودة على سطوح خطوط الأنابيب بشكل دوري.
- إزالة المواد الأكالة الراكدة، وخصوصاً الحامضية.
- تطبيق تقنية الحماية المهبطية Cathodic protection.

1-5-7: تآكل التعرية (الحتي) Erosion corrosion

يحدث تآكل التعرية بتأثير عاملين أحدهما كيميائي والآخر ميكانيكي. فنتيجة للحركة النسبية (التأثير الميكانيكي) بين المعدن والمائع (السائل أو الغاز) المساعد على التآكل، يتسارع معدل تحلل المعدن (التفاعل الكهروكيميائي) (Zaferani, S., 2015)

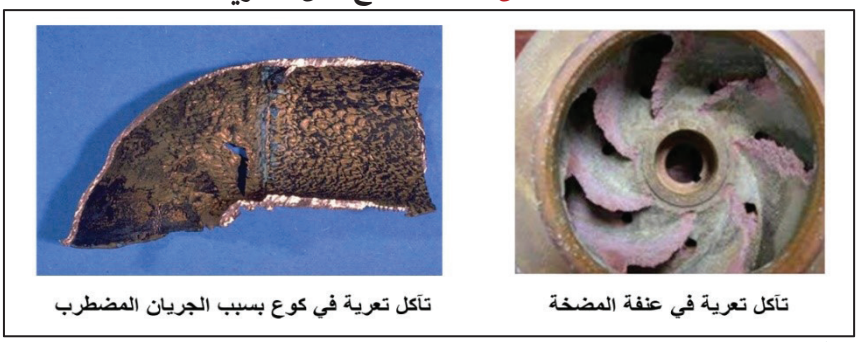
تتأثر شدة التلف الناتج عن تآكل التعرية بالعوامل التالية:

- سرعة جريان واتجاه مسار السائل الذي يتحرك على سطح المعدن، ووجود فقاعات هواء، وعندما يكون الجريان على شكل حلزوني، والذي يلاحظ غالباً في الخلاطات Mixer، والمضخات، والأنابيب، والأجزاء الداخلية للصمامات، وشفرات عنفات الدفع في الضواغط والمضخات، وفي الانحناءات والأكواع.
- نوع وحجم وشكل وصلادة الجسيمات الصلبة العالقة في السائل المحيط بالمعدن.
- نوع المعدن أو السبيكة، فالمعادن الطرية مثل النحاس والألمنيوم تتأثر أكثر من غيرها بظروف الجريان في السرعات العالية.
- الطبيعة الكهروكيميائية للمعدن، وخصائص الوسط المسبب للتآكل، كدرجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني.....(William D. Callister, J., 2007)

يلاحظ تأثير سرعة السائل على شدة تآكل التعرية عند مدخل المبادلات الحرارية، حيث تتآكل الأنابيب الأولية القريبة من فوهة دخول السائل إلى حزمة الأنابيب. كما يلاحظ في الخطوط الخارجة من مفاعلات المعالجة الهيدروجينية بسبب سرعة الجريان وارتفاع تركيز ثنائي كبريتيد الأمونيوم. وفي خطوط سحب المضخات بسبب التكهف Cavitation، وهي

ظاهرة تحدث عندما يكون الضغط البخاري للسائل أعلى من ضغط السائل على سحب المضخة Net Positive Section Head. يبين الشكل 1-17 نماذج تآكل التعرية.

الشكل 1-17: نماذج تآكل التعرية



المصدر: William D. Callister, J., 2007

من الأشكال الأخرى لتآكل التعرية في صناعة التكرير والبتروكيماويات ما يسمى بالتآكل الارتطامي Impingement corrosion الذي يحدث في الأنابيب والمعدات التي تجري فيها مواد غازية أو أبخرة تحتوي على قطرات من السائل.

يمكن الوقاية من تآكل التعرية باتخاذ الإجراءات التالية:

- زيادة سماكة المعدن للحصول على نسبة سماح أعلى للتآكل Corrosion allowance.
- تطبيق طريقة تركيب الحواجز الضحية لمنع ارتطام السائل بسطح المعدات الحساسة.
- استعمال أقطار أنابيب وأكواع بأبعاد مناسبة لتفادي السرعة الزائدة لجريان السوائل.
- تدوير حزمة أنابيب المبادلات الحرارية بشكل يوزع التأثير الارتطامي للسائل على كافة جهات الحزمة، وبالتالي يمكن إطالة عمرها التشغيلي.
- استعمال طريقة التبطين أو التصفيح لحماية الأماكن المعرضة لتآكل التعرية.
- استعمال التيتانيوم لتصنيع حزمة أنابيب المبادلات لمقاومة التآكل الارتطامي.

1-5-8: تآكل كلوريد الهيدروجين HCL

إن كلوريد الهيدروجين الجاف غير أكال، لكن تأثيره يزداد كثيراً بوجود الماء، فعلى سبيل المثال، بعد أن ينتقل النفط الخام في وحدة التقطير الجوي من المبادلات الحرارية الأولية والفرن إلى برج التقطير يتلامس مع الماء في منظومة أعلى البرج، حيث تكون درجة الحرارة قريبة من 100 °م أو أدنى، فيبدأ تأثيره الأكال في المعدن على النحو المبين في المعادلة التالية:

$$Fe + HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$$

وبوجود كبريتيد الهيدروجين H_2S يتكرر التفاعل السابق عدة مرات مسبباً المزيد من التآكل، ويتشكل كبريتيد الحديد FeS، وكلوريد الهيدروجين HCL، حسب المعادلة التالية:

$$FeCl_2 + H_2S \rightarrow FeS + 2\ HCl$$

تزداد شدة تآكل كلوريد الهيدروجين في الوسط المائي كلما ارتفع تركيز حمض الهيدروكلوريك في المحلول، حيث أن للكلوريد قدرة اختراق طبقة الأوكسيد الخاملة كيميائياً المترسبة على سطح الفولاذ، مما يشير إلى عدم صلاحية استعمال سبائك الفولاذ التي تحتوي على النيكل والكروم مثل سبائك 306، و316 في الأوساط التي تحتوي على كلوريد الهيدروجين. (Olssen, A., 2012)

عندما يكون الرقم الهيدروجيني أدنى من (4.5) يصبح تآكل الفولاذ الكربوني وسبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك شديداً مهما كان تركيز كلوريد الهيدروجين في المحلول. كما تزداد شدة التآكل كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول المائي.

يمكن أن يحدث تآكل كلوريد الهيدروجين الرطب تحت طبقة رواسب كلوريد الأمونيوم أو أملاح هيدروكلوريد الأمين في المبادلات الحرارية أو الأنابيب، حيث أن للرواسب قدرة على امتصاص الماء الموجود في الهيدروكربونات، أو ماء الغسيل المستخدم لنزع الرواسب على سطوح الأنابيب والمعدات في منظومة أعلى برج التقطير. (Olssen, A., 2012)

يتشكل كلوريد الهيدروجين في مصافي تكرير النفط من الماء المرافق للنفط الخام المنتج من الآبار، ويتم فصله في حقول الإنتاج لكن قد تبقى آثار من المياه مرافقة للنفط الداخل إلى المصافي. وهذه المياه تحتوي على أملاح كلوريد الصوديوم وكلوريد المغنيزيوم التي تشكل كلوريد الهيدروجين عندما تسخن إلى الدرجة (149-426 مْ). (Groysman, A., 2017)

يمكن **تخفيف معدل تآكل كلوريد الهيدروجين** بتطبيق التقنيات التالية:

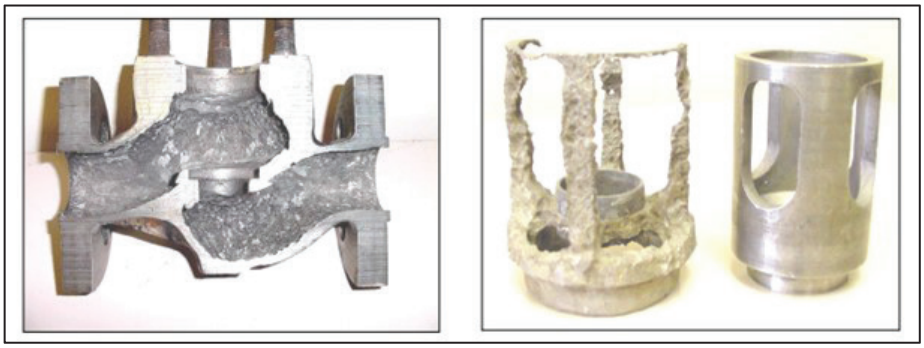
- حقن معدل حموضة لتثبيت الرقم الهيدروجيني في الوسط ضمن المجال 5-6.
- حقن مانع تآكل أميني.
- تغيير نوع المعدن، كاستبدال أنابيب الفولاذ الكربوني بالتيتانيوم، أو تبطين المعدات بالمونيل (70% نيكل، 30% نحاس)
- تحسين عملية نزع الأملاح من النفط الخام قبل دخوله إلى عملية التقطير.

- حقن محلول الصودا الكاوية بتركيز خفيف في خط النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح لمنع تفكك كلوريد الكالسيوم والمغنيزيوم لتشكيل كلوريد الهيدروجين في منظومة أعلى برج التقطير.

1-5-9: تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم Ammonium bisulfide corrosion

يحدث تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم NH_4HS في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، والخطوط الخارجة من مفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية والتكسير الهيدروجيني، وفي الوحدات التي تتعامل مع المياه الحامضية Sour water، وهي مياه صرف تنتج من عمليات التكرير في المصفاة، وتحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S والأمونيا NH_3، وملوثات أخرى يجب إزالتها في وحدات المعالجة قبل طرحها إلى البيئة. يبين الشكل 1-18 تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم في جسم صمام تحكم من الفولاذ 316.

الشكل 1-18: تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم في جسم صمام تحكم من الفولاذ 316



المصدر: Horvath, R., et al., 2007

تزداد شدة تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم بتأثير العوامل التالية:

- زيادة تركيز ثاني كبريتيد الأمونيوم وسرعة الجريان، فعندما يكون التركيز في المحلول أدنى من 2% وزناً يكون معدل التآكل منخفضاً، بينما يزداد كلما ارتفع التركيز عن هذه القيمة.
- وجود السيانيد الحر الذي يتفاعل مع كبريتيد الحديد، مما يؤدي إلى تخريب الطبقة الواقية وتعريض سطح المعدن من جديد إلى التآكل.
- زيادة تركيز الأوكسجين والكلوريدات. (Chambers, B., et al., 2011)

1-5-10: تآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 Corrosion

ينطلق غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 من النفوط المنتجة من الآبار التي يحقن فيها الغاز لتعزيز الإنتاج، ومن أنواع النفط الحاوية على نسب مرتفعة من الحمض النافثيني،

والحموض الدسمة منخفضة الجزيئات Low molecular fatty acid مثل حمض النمل Formic acid، وحمض الخل Acetic Acid، وحمض البروبيونيك Propionic acid، وحمض البوتانويك Butanoic acid (Abd El-Lateef, H., et al., 2012)

كما يتشكل ثاني أكسيد الكربون في مصافي تكرير النفط من تحلل البيكربونات أو من بخار الماء المستخدم لتعزيز عملية فصل المنتجات في عمليات التكرير.

قد يتسبب تآكل ثاني أكسيد الكربون في انحلال المعادن، حيث يؤثر على الحبيبات الداخلية للمعدن، كما أنه يوفر البيئة المناسبة لحدوث التآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking. (Bhowmik, P., et al., 2012)

عندما يذوب غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 في الماء فإنه يتحول إلى حمض الكربون H_2CO_3 حسب المعادلة:

$$CO_{2(غاز)} \leftrightarrow CO_{2(مائي)}$$

$$CO_{2(مائي)} + H_2O \rightarrow H_2CO_{3(مائي)}$$

يحدث التآكل عندما يلامس حمض الكربون المائي سطح سبائك الفولاذ من الفئة المنخفضة التسبيك، فتتكون كربونات الحديد $FeCO_3$، وذلك حسب المعادلات التالية:

$$H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$$

$$HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$$

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3$$

وحيث أن تفاعل التآكل كهروكيميائي، فحموضة المحلول الناقل تؤدي إلى أكسدة الحديد، وفي نفس الوقت يتم اختزال الهيدروجين على النحو المبين في المعادلات التالية:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$ أكسدة

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$ اختزال

أو $$2H_2CO_3 + 2e^- \rightarrow H_2 + 2HCO_3^-$$

يتناسب ذوبان غاز ثاني أوكسيد الكربون طرداً مع ضغطه الجزئي أو تركيزه في المحلول المائي. كما تزداد متانة طبقة رواسب كربونات الحديد الواقية في درجات الحرارة المرتفعة، والرقم الهيدروجيني pH القلوي العالي، وسرعة الجريان المنخفضة. فعندما يرتفع الرقم

الهيدروجيني إلى قيم التعادل ينتج عن ذلك انخفاض انحلالية كربونات الحديد، مما يؤدي إلى زيادة معدل ترسيب نواتج التآكل، وبالتالي إلى تسريع عملية تشكيل الطبقة الواقية التي تقوم بحماية سطح المعدن وخفض التآكل. أما عندما ينخفض الرقم الهيدروجيني ويصبح الوسط حامضياً فإن انحلالية كربونات الحديد تزداد إلى الحد الذي يمنع تشكل الطبقة الواقية.(Smith, L., 2010)

يساهم ارتفاع درجة الحرارة في تسريع العمليات المتعلقة بغاز ثاني أوكسيد الكربون في الوسط الرطب، فعند قيم الرقم الهيدروجيني المرتفعة يزداد ترسيب الطبقة الواقية مع ارتفاع درجة الحرارة، وبالتالي ينخفض معدل التآكل. وعند قيم الرقم الهيدروجيني pH المنخفضة جداً يتوقف تشكيل الطبقة الواقية، وبالتالي يزداد معدل التآكل بارتفاع درجة الحرارة. (Koteeswaran, M., 2010)

يمكن تحسين مقاومة سبائك الفولاذ لتآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون من خلال رفع نسبة الكروم في السبيكة، إلا أن وجود الكلوريد أو مكونات أخرى في المحلول المحيط بسطح المعدن يؤدي إلى زيادة معدل التآكل كلما ارتفعت درجة التسبيك، فعلى سبيل المثال، تتعرض سبائك الفولاذ نوع 316 لتآكل موضعي من النوع النقري أو التجويفي بوجود الكلوريدات بسبب تأثر الكروم الموجود في السبيكة. (Olsson, T., 2012)

من أكثر السبائك المقاومة للتآكل في الأوساط التي تحتوي على غاز ثاني أوكسيد الكربون هي المونيل والألمنيوم، والفولاذ والنيكل. وعلى الرغم من انتشار استخدام سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ 304 لمقاومتها الجيدة لهذه الأوساط، إلا أنه يمكن الحصول على مقاومة أفضل باستخدام سبائك الفولاذ التي تحتوي على الكروم بنسبة 12%.

يصنف تآكل ثاني أوكسيد الكربون الرطب بأنه أكثر شدة في الأوساط التي تحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S، حيث أن تشكل كبريتيد الحديد Fes يتداخل مع تشكل كربونات الحديد $FeCO_3$. كما أن وجود كبريتيد الهيدروجين في المحلول يزيد من الفعالية الحامضية. (Murselov, N., 2017)

ولتحديد آلية التآكل المسيطرة (تآكل CO_2 الرطب، أو تآكل H_2S الرطب) يجب النظر في نسبة الضغط الجزئي لغاز CO_2 إلى غاز H_2S. وحتى يكون تآكل CO_2 الرطب هو السائد يجب أن تكون نسبة الضغط الجزئي ل CO_2 إلى H_2S أعلى من 100. (Olsson, T., 2012)

1-5-11: تآكل كيماويات عمليات التكرير

التآكل الناجم عن المواد الكيميائية المستخدمة في عمليات تكرير النفط الخام، وهي حمض الكبريتيك، والصودا الكاوية، والأمونيا، والكلوريد.

تُستخدم الصودا الكاوية والأمونيا في عمليات التكرير لتعديل المكونات الحمضية، لكن الجرعات غير المناسبة أو الزائدة تسبب حدوث تآكل عام، أو تآكل التشقق الإجهادي في سبائك الفولاذ الكربوني وسبائك النحاس.(Bhowmik, P., et al, 2012)

تستخدم الحموض، مثل حمض الكبريتيك وحمض الهيدروفلوريك، كعامل حفاز في وحدات الألكلة Alkylation، وليس له تأثير تآكلي على الفولاذ الكربوني عند التركيز الأعلى من 85% وبدرجة حرارة أدنى من 37.8 ْم وسرعة جريان أخفض من 2 قدم/الثانية، إلا أنه يتسبب بتآكل تعرية عندما يكون الجريان مضطرباً، أو بسرعة عالية.

1-5-12: تآكل الكلوريدات العضوية Organic chlorides corrosion

يحتوي النفط الخام على كلوريدات عضوية وأخرى لاعضوية، أما الكلوريدات اللاعضوية مثل كلوريد الصوديوم والكالسيوم والمغنيزيوم فيمكن التخلص منها بالترقيد، أو في فاصل الأملاح الكهربائي قبل دخول النفط إلى وحدة التقطير الجوي، أما الكلوريدات العضوية فلا يمكن فصلها، فتتحول إلى كلوريد الهيدروجين.

قد تأتي الكلوريدات العضوية أحياناً من المذيبات العضوية التي تستخدم في عمليات تنظيف المعدات، أو نزع المواد الشمعية، أو الشحوم خارج المصفاة، ومن عمليات مزج المذيبات مع النفايات البترولية في خزانات النفط الخام لإعادة تكريرها. (Li, X., et al., 2018)

وقد يرتفع تركيز الكلوريدات العضوية في النفط الخام نتيجة حقن الإضافات والمذيبات أثناء عمليات الإنتاج والنقل، وفي عمليات الاستخلاص البترولي المعزز Enhanced oil recovery في آبار النفط. (Akvan, F., & Javaherdashti, R., 2016)

يساهم وجود الكلوريدات العضوية في حدوث تآكل شديد في منظومة أعلى برج التقطير، علاوة على ما تحدثه من مشكلات تشغيلية في وحدة التهذيب بالعامل الحفاز Catalytic reformer اللاحقة، مثل جموح عمليات التكسير، وتراكم فحم الكوك على سطوح العامل الحفاز. (Srinivasan, V., 2017)

كما يمكن أن تتسبب الكلوريدات العضوية بمشكلات تآكل غير مباشرة، فعلى سبيل المثال، تحقن الكلوريدات العضوية مثل رابع كلوريد الفحم Carbon tetrachloride لتحفيز أداء العامل الحفاز Catalyst في وحدات التهذيب بالعامل الحفاز، إلا أن وجود نسبة زائدة من الرطوبة في النافثا الداخلة إلى الوحدة يؤدي إلى تشكل كلوريد الهيدروجين الذي ينفصل عن العامل الحفاز ويؤدي بالتالي إلى حدوث تآكلات شديدة في معدات الوحدة.

من **أهم إجراءات الوقاية من تأثير الكلوريدات العضوية** هي مزج النفط الخام بأنواع تحتوي على نسب منخفضة من هذه المكونات، والتأكد من عدم ارتفاع تركيزها في النفط الخام عن (1 - 2 ج.ف.م) . (Srinivasan, V., 2017)

13-5-1: تآكل كلوريد الأمونيوم Ammonium chloride corrosion

يحدث هذا النوع من التآكل تحت رواسب كلوريد الأمونيوم NH_4CL، أو أملاح الأمين Amine salts في بيئة رطبة بغياب المحلول المائي، وغالباً ما يظهر على شكل تآكل عام، أو موضعي نقري Pitting. (Chambers, B., et al., 2011)

تتشكل رواسب كلوريد الأمونيوم في منظومة أعلى برج تقطير النفط الخام نتيجة تفاعل الأمونيا NH_3 مع أبخرة حمض الهيدروكلوريك HCL في درجة الحرارة المناسبة. كما تتشكل أملاح الأمين نتيجة تفاعل الأمين مع أبخرة حمض الهيدروكلوريك. (Chambers, B., et al., 2011)

يعتبر تآكل كلوريد الأمونيوم أحد الأسباب الرئيسية لتلف المعدات والأنابيب في صناعة تكرير النفط، ويحدث في منظومة أعلى برج التقطير الجوي للنفط الخام، ومنظومات الخارج من مفاعلات المعالجة الهيدروجينية، وفي أبراج تجزئة منتجات وحدات التكسير الحراري والوحدات التحويلية بالعامل الحفاز Catalytic conversion units. (Olsson, A., 2012)

عند وجود أملاح كلوريد الأمونيوم في بيئة رطبة يتآكل الفولاذ الكربوني بمعدل سريع جداً، كما أن العديد من سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ ، مثل الفولاذ الأوستنايتي لا تستعمل في بيئة تحتوي على كلوريد الأمونيوم والرطوبة نظرا لتعرضها لتشقق التآكل الإجهادي بالكلوريد

Chloride stress corrosion cracking. أما استعمال سبائك الفولاذ المقاوم نوع دوبلكس فقد أظهر مقاومة جيدة للتآكل في هذه الظروف، إلا أنه سجلت بعض حالات وجود تآكل نقري وتآكل إجهادي تشققي في بيئة تحتوي على كلا الكلوريدات والكبريتيدات Sulphides. والسبائك الوحيدة التي أظهرت أداءً جيداً في هذه الظروف هي سبائك النيكل.

يمكن أن تترسب أملاح كلوريد الأمونيوم الموجودة في الأوساط الساخنة عندما تنخفض درجة حرارتها، وذلك اعتماداً على تركيز الأمونيا وحمض الهيدروكلوريك، مما يؤدي إلى تآكل المعدات والأنابيب في درجات حرارة أعلى من نقطة تكاثف أبخرة الماء، وقد تترسب في درجة حرارة أعلى من (149 °م).

تتميز أملاح كلوريد الأمونيوم وأملاح هيدروكلوريد الأمين بسرعة الانحلال بالماء، وعندما تكون نسبة الماء قليلة في الوسط تمتصها رواسب أملاح كلوريد الأمونيوم ويصبح التآكل في هذه الحالة بأعلى معدلاته وقد يصل إلى أعلى من (2.5 مم/السنة). (Olsson, A., 2012)

14-5-1: تآكل محاليل الأمين Amine corrosion

تستخدم محاليل الأمين في وحدات معالجة الغاز في المصفاة لفصل كبريتيد الهيدروجين H_2S، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 بالامتصاص.

ليس لمحاليل الأمين تأثير تآكلي على الفولاذ الكربوني عندما تكون نقية، إلا أن استخدامها لمدة زمنية طويلة في درجات حرارة أعلى من (150 °م)، وارتفاع محتواها من كبريتيد الهيدروجين H_2S، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2، وملوثات أخرى تنخفض جودتها مما يؤدي إلى حدوث مشكلات تآكل للفولاذ الكربوني.

يعتمد معدل تآكل الأمين على ظروف تشغيل وحدة المعالجة بالأمين والقيم التصميمية كنوع المحلول، وتركيزه، ونوع الملوثات، ودرجة الحرارة، وسرعة الجريان.

يزداد معدل التآكل كلما ارتفعت درجة حرارة المحلول، فعندما ترتفع درجة حرارة محلول الأمين الغني إلى أعلى من (104 °م) ينتج عن ذلك انفلات الغاز الحامضي، وبالتالي حدوث تآكل موضعي شديد. ويعزز هذه الحالة هبوط ضغط المحلول بشكل مفاجئ يؤدي إلى فصل الغاز الحامضي عن المحلول. (Nielsen, R., et al., 2010)

عندما يحتوي محلول الأمين على كمية قليلة من H_2S فإن ذلك يساعد على تشكيل طبقة كبريتيد الحديد الواقية على سطح المعدن. أما عندما يرتفع تركيز H_2S بوجود الأمونيا NH_3، والسيانيد HCN فإن ذلك يسرع من معدل التآكل.

كما يزداد معدل التآكل ويأخذ شكل تآكل نقص موضعي في سماكة المعدن عندما تكون سرعة السائل مرتفعة، أو أن نوع الجريان مضطرب.

15-5-1: تآكل مركبات النيتروجين Nitrogen compounds corrosion

ليس لمركبات النيتروجين العضوية الموجودة في النفط الخام تأثير تآكلي إلا عندما تتحول إلى أمونيا أو سيانيد الهيدروجين. يحدث ذلك في عمليات التكسير بالعامل الحفاز Catalytic cracking، والمعالجة الهيدروجينية، والتكسير الهيدروجيني، حيث تصبح الأمونيا وسيانيد الهيدروجين، إلى جانب H_2S ومكونات أخرى، مواد شديدة التأثير التآكلي على الفولاذ الكربوني.(Bhowmik, P., et al, 2012)

16-5-1: تآكل الأوساط المائية

وهي أنواع التآكل التي تحدث في ظروف من السوائل أو الأبخرة أو مزيج من السوائل والأبخرة في درجات حرارة أدنى من (100 °م)، حسب التفاعل الكهروكيميائي في محلول ناقل للكهرباء Electrolytes، وهو عادة شوارد في الماء أو في محاليل مائية حامضية Sour، أو قاعدية Alkaline أو محايدة Neutral. وقد تكون هذه الشوارد على شكل غازات منحلة أكالة، مثل حمض كلوريد الهيدروجين HCL، وغاز كبريتيد الهيدروجين H_2S، أو أملاح منحلة، مثل كلوريد الصوديوم NaCl ، وكبريتات الصوديوم Na_2SO_4، والأمونيا NH_3، وثاني كبريتيد الأمونيوم NH_4HS.

ينتج عن عمليات نزع الأملاح من النفط الخام وعمليات التقطير كميات كبيرة من مياه الصرف الملوثة Wastewater التي تحتوي على شوائب أكالة مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2، والكلوريدات Chlorides، ونسبة عالية من الجسيمات الصلبة المنحلة، وجسيمات يعود مصدرها إلى النفط الخام. ويتم فصل هذه الشوائب في وحدة معالجة المياه الملوثة Waste Water Treatment.

كما تستخدم المياه في عمليات التكرير لأغراض التبريد عبر منظومة أبراج التبريد Cooling towers. وتعتمد شدة التأثير الأكال لمياه التبريد على نوع عملية التكرير التي تستخدم فيها المياه، وعلى مستوى ونوع المواد الصلبة والغازية المنحلة في مياه أبراج التبريد، ونسبة الكلوريدات والأوكسجين، والميكروبات. كما تؤثر درجة حرارة المياه في أبراج التبريد على شدة خاصيتها الأكالة. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 1994)

يحدث هذا النوع من التآكل أيضاً في خزانات المشتقات النفطية، فبالإضافة إلى إمكانية دخول الأوكسجين والماء المرافق للنفط ومشتقاته. يدخل أيضاً عن طريق الهواء الداخل إلى الخزان أثناء عمليات التفريغ والتعبئة. ولهذا فإن معدل التآكل يتناسب مع عدد تغيرات درجة الحرارة وعدد عمليات تفريغ وتعبئة الخزان، حيث تتكاثف الرطوبة على سطح وجدران الخزان ويحدث التآكل في الفراغ الحاوي على الأبخرة. (Bhowmik, P., et al, 2012)

17-5-1: تآكل العوامل الجوية

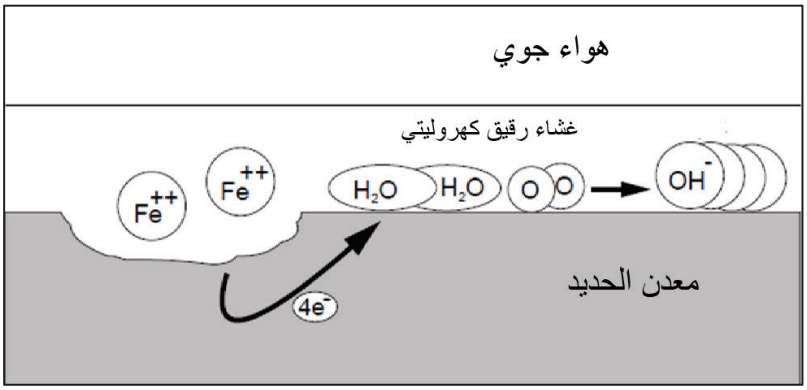
تتعرض المعادن والسبائك للتآكل بتأثير العوامل الجوية عندما تصل درجة الرطوبة إلى قيمة محددة (تختلف حسب نوع المعدن أو السبيكة، وقابلية الرواسب ونواتج التآكل الموجودة على سطح المعدن لامتصاص الرطوبة، ووجود الأوكسجين والملوثات في الهواء. فعلى سبيل المثال، تبلغ بالنسبة للحديد 60% في هواء خال من أكسيد الكبريت)، فيتشكل غشاء غير مرئي على سطح المعدن يقوم بدور المحلول الكهروليتي، وبالتالي يحدث التآكل من خلال الموازنة بين كل من التفاعلات المصعدية والمهبطية، حيث تؤدي تفاعلات الأكسدة المصعدية إلى انحلال المعدن، بينما تؤدي التفاعلات المهبطية إلى تفاعلات إرجاع الأوكسجين حسب التفاعلين التاليين:(Roberge, P., 1999)

تفاعل مصعدي Anodic Reaction $2Fe \rightarrow 2Fe^{2+} + 4e^-$

تفاعل مهبطي Cathodic Reaction $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

يبين الشكل 1-19 آلية تفاعلات التآكل بالعوامل الجوية لمعدن الحديد.

الشكل 1-19: آلية تفاعلات التآكل بالعوامل الجوية لمعدن الحديد



المصدر: Roberge, P., 1999

من الأشكال الأخرى للتآكل بتأثير العوامل الجوية ما يسمى **بالتآكل الخيطي** Filiform Corrosion، حيث يتميز بتشكيل نواتج على شبكة من الخيوط تتوضع على سطح المعدن، ويغطي هذه الشبكة مادة صمغية شفافة أو غشاء رقيق ينتج عن تعرض المعدن لرطوبة الجو. (Fontana, M., 1987)

يمكن تخفيف شدة تأثير التآكل بالعوامل الجوية بعزل سطح المعدن عن الماء بواسطة التغطية بالطلاء الواقي. (Roberge, P., 1999)

من الأنواع الأخرى للتآكل بالعوامل الجوية التي تظهر في صناعة التكرير والبتروكيماويات تآكل **تحت طبقة العزل الحراري** Corrosion Under Insulation. وعلى الرغم من فوائد العزل الحراري في ترشيد استهلاك الطاقة وحماية المعدات من التلف في حال تعرضها للحريق إلا أن لها مساوئ أهمها حدوث التآكل عند وجود عيوب في مواد العزل تسمح بدخول المواد الأكالة الموجودة في الهواء الجوي إلى سطح معادن أو سبائك المعدات والأنابيب والأبراج والأوعية. يبين الشكل 1-20 تآكل أنبوب بسبب تلف العزل الحراري.

الشكل 1-20: تآكل أنبوب بسبب تلف العزل الحراري

المصدر: Tuan Dat, M., 2019

أهم **العوامل المؤثرة في حدوث التآكل تحت العزل الحراري** هي درجة حرارة المادة الجارية في الأنابيب أو المعدات، فعندما تكون درجة حرارة الأنبوب أعلى من (100 °م) فإن المياه المتسربة تتبخر، وبالتالي يمنع تجمعها على سطح المعدن. (Goddard, A., 2012)

كما يؤثر موقع الأنبوب في شدة التآكل تحت العزل الحراري. ومن أكثر المناطق التي يظهر فيها التآكل تحت العزل الحراري هي ما يلي: (Dolladille, O., 2010)

- وجود تشوهات في القميص الحاضن لمواد العزل يسمح بتسرب المواد الأكالة إلى سطح المعدن.
- اختراق المواد عبر فواصل القميص الحاضن لمواد العزل في الأماكن التي يكون فيها مواد موانع التسرب متآكلة.
- المناطق المنخفضة ونهايات الخطوط العمودية التي تسمح بتجمع المياه الراكدة.
- نقاط ارتكاز الانابيب وأماكن تجمع الرواسب والأوساخ. يبين الشكل 1-21 تآكل تحت العزل بسبب تجمع الرواسب حول حلقة التثبيت.

الشكل 1-21: تآكل تحت العزل بسبب تجمع الرواسب حول حلقة التثبيت

المصدر: During, E., 2018

وللوقاية من التآكل تحت مواد العزل الحراري يمكن تطبيق بعض الإجراءات الوقائية، مثل القيام بالفحص العيني الدوري لكافة الأنابيب والمعدات للكشف عن وجود تشوهات في القميص الحاضن لمواد العزل تؤدي إلى تسرب المياه إلى الأنابيب، مع توجيه اهتمام خاص للأنابيب التي تكون درجة حرارتها منخفضة بحيث يمكن للمياه أن تتجمع فيها لمدة زمنية طويلة دون أن تتبخر. كما تتبع طريقة العزل الحراري بطلاء الألمنيوم الذي يرش على سطح المعدن مباشرة، حيث يتوقف سمك ونوعية الطلاء على درجة حرارة الأنبوب، وبالتالي يمكن تفادي مشكلة تسرب المواد الأكالة إلى مواد العزل وتجمعها على سطوح المعدن. يبين الشكل 1-22 طريقة العزل الحراري بطلاء الألمنيوم.

الشكل 1-22: طريقة العزل الحراري بطلاء الألمنيوم

المصدر: Rodijnen, F., 2010

1-5-18: التآكل في درجات الحرارة المرتفعة

يحدث هذا النوع من التآكل في درجات الحرارة الأعلى من (260 °م) وبدون شوارد، أي عندما يكون الماء في الوسط المحيط بالمعدن أو السبيكة في حالة غازية. ومن أنواعه الشائعة، التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة، والتآكل بوجود غازات كبريتيد الهيدروجين H_2S والهيدروجين H_2، وتآكل الحمض النافثيني، وتآكل الرماد الساخن، وتآكل الأكسدة في درجات الحرارة العالية. (Olsson, T., 2012)

1-5-18-1: التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية

يحدث التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية (السلفدة- Sulfidation) في المعادن والسبائك عندما تتعرض لبيئة تحتوي على المركبات الكبريتية في درجات حرارة مرتفعة. ينتج عن هذا التآكل عادة معدلات عالية من القشور scales يدخل في تركيبها الكبريتيد. من جهة أخرى يمكن لبعض المركبات المعدنية أن تشكل مواد ذات درجة انصهار منخفضة. وهاتين الخاصتين اللتين يتميز بهما تآكل السلفدة تؤديان إلى تشكيل طبقة هشة من القشور لا تقوم بدور الحماية لسطح المعدن، مما ينتج عنه خسارة سريعة لخصائص معادن وسبائك المعدات. (Gao, W., & Li, Z., 2008)

رغم صعوبة تحديد درجة التأثير الأكال لمختلف مركبات الكبريت نظراً لارتباطها بظروف الوسط الذي يتم فيه التآكل من درجة حرارة وسرعة جريان السائل، ونوع المعدن أو السبيكة، إلا أنه يمكن تصنيف مركبات الكبريت من حيث تأثيرها الأكال على المعادن والسبائك إلى مجموعتين: (Groysman, A., 2017)

- **مركبات كبريتية أكالة**، تتفاعل مع المعادن عند توفر ظروف محددة، وتزداد شدة تأثيرها التآكلي بارتفاع درجة الحرارة. منها، الكبريت العنصري S_8، وكبريتيد الهيدروجين H_2S، والمركبتانات (R-SH)، والكبريتيدات العضوية Organic Sulfides، وثاني كبريتيدات Disulfides، والبولي كبريتيدات Polysulfides.
- **مركبات كبريتية غير أكالة** مثل الثيوفينات، والسلفونات.

لمركبات الكبريت دور كبير في تآكل معدات مصافي النفط، وتختلف أشكال التآكل بمركبات الكبريت تبعاً لاختلاف ظروف العملية، فمنها ما يحدث في كل من درجات الحرارة المنخفضة (100-200 °م) كالتآكل الذي يحصل بتأثير كبريتيد الهيدروجين المذاب في وسط

مائي، ومنها ما يحدث في درجات الحرارة المرتفعة الأعلى من (230 °م) مثل التآكل الكبريتيدي Sulfidic corrosion .

كما لدرجة الحرارة دور مؤثر في شدة التآكل الكبريتيدي. فالمصافي التي تكرر نفوط حامضية تتعرض فيها وحدات التقطير إلى تآكل شديد في المناطق التي تكون فيها درجة الحرارة أعلى من (230 °م)، حيث تزداد معدلات تحول مركبات الكبريت إلى كبريتيد الهيدروجين.

أما آلية حدوث تآكل المعادن والسبائك بوجود مركبات الكبريت في درجات الحرارة المرتفعة ضمن المجال (230-540 °م)، والذي يطلق عليه بالتآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية، أو السلفدة Sulfidation، فيحدث في وسط جاف، أي بدون محلول كهروليتي.

يتشابه تفاعل السلفدة مع تفاعل الأكسدة في درجات الحرارة المرتفعة من حيث تشكيل طبقة واقية تقوم بدور إعاقة وخفض معدل التآكل، إلا أن التأثير المدمر لتآكل السلفدة أشد من تآكل الأكسدة وذلك بسبب هشاشة طبقة الكبريتيد التي تتشكل نتيجة التفاعل على سطح المعدن وسرعة تكسرها مقارنة بطبقة الأوكسيد. (Bhowmik, P., et al, 2012)

من أكثر **العوامل المؤثرة في معدل تآكل السلفدة** هي درجة الحرارة، وتركيز كبريتيد الهيدروجين، ونوع المعدن أو السبيكة، إضافة إلى العوامل التي تؤدي إلى إزالة طبقة كبريتيد الحديد الواقية، كالتعرية والخدش وسرعة الجريان وشكله. (Olsson, T., 2012)

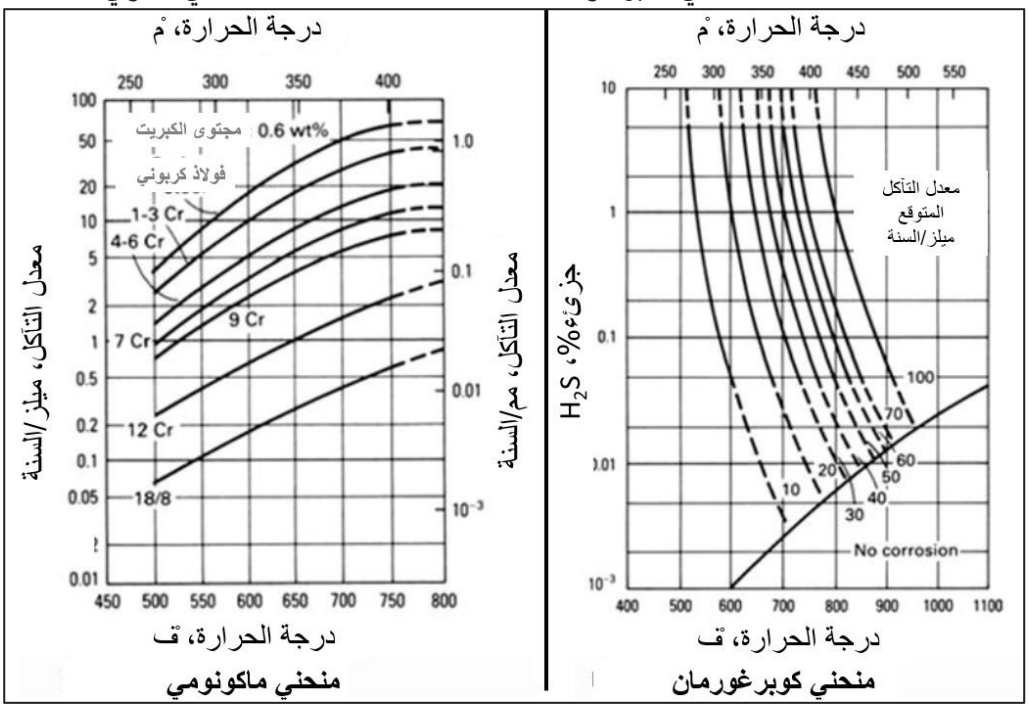
كما لنوع المعدن أو السبيكة تأثير في شدة تآكل السلفدة، حيث أن من أكثر المعادن والسبائك التي تتعرض لتآكل مركبات الكبريت في درجات الحرارة المرتفعة (السلفدة) هي الفولاذ الكربوني، وسبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك التي تحتوي على الكروم والموليبديوم بنسب منخفضة، والنيكل، والنحاس، والزنك، وسبائك هذه المعادن. ويأتي النيكل وسبائكه في مقدمة المعادن ذات المقاومة الضعيفة لتآكل السلفدة. بينما تتميز سبائك الكروم والكوبالت والألمنيوم بمقاومة ممتازة، وكلما كانت نسبة الكروم أعلى ارتفعت مقاومة السبيكة لهذا النوع من التآكل.(Olsson, T., 2012)

يبين الشكل 1-23 منحنيات ماكونومي McConomy لتحديد تأثير درجة الحرارة على معدل تآكل كبريتيد الهيدروجين في أنواع مختلفة من سبائك الفولاذ بغياب الهيدروجين، في

نفط يحتوي على نسبة كبريت (0.6% وزناً). ويستنتج من الشكل أن معدل التآكل ينخفض كلما ارتفعت نسبة الكروم في السبيكة.[1]

أما منحني كوبر غورمان Couper-Gorman في الشكل 1-23 أ، فيبين تأثير كل من درجة الحرارة وتركيز كبريتيد الهيدروجين في الأبخرة الهيدروكربونية على معدل تآكل سبائك الفولاذ. ويلاحظ من المخطط أن معدل التآكل يزداد مع زيادة تركيز كبريتيد الهيدروجين، وعندما تصل درجة الحرارة إلى أعلى من (315 °م) في الأبخرة الهيدروكربونية التي تحتوي على تركيز منخفض من كبريتيد الهيدروجين يصبح تشكيل كبريتيد الحديد FeS مستحيلاً من الناحية الثيرموديناميكية، وبالتالي ينعدم التآكل. أما في حال وجود الهيدروجين فعندئذ يمكن حدوث تآكل هيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة.

الشكل 1- 23أ: منحني كوبر غورمان **الشكل 1-23: منحني ماكومي**



المصدر: Olsson, T., 2012

إن **أكثر الطرق العملية للوقاية من تآكل السلفدة** هي استخدام السبائك التي تحتوي على الكروم، وكلما ارتفعت نسبة الكروم في السبيكة ازدادت مقاومتها لتآكل السلفدة. ويمكن

[1] . المخطط يصلح فقط للنفط الحاوي على نسبة كبريت 0.6% وزناً أو أدنى، وفي حال زيادة هذه النسبة فيجب تعديل المخطط

استخدام سبائك تحتوي على نسبة منخفضة من الكروم مثل سبيكة الفولاذ (5Cr-0.5 Mo) في المعدات التي لا تزيد درجة حرارتها عن (343 °م)، أما السبيكة (9Cr-1Mo) فيمكن استخدامها حتى الدرجة (400 °م). كما تستخدم سبائك الفولاذ الأوستنايتي (304, 316, 317, 321)، وسبائك الألمنيوم، وسبائك الفولاذ المطلية بالألمنيوم، والتي تستخدم بنجاح في تصنيع الأجزاء الداخلية وحشوات برج التقطير الفراغي. (Groysman, A., 2017)

على الرغم من انتشار استخدام سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ التي تحتوي على 12% كروم، نظراً لمقاومتها الممتازة لتآكل السلفدة إلا أن لها مساوئ في درجات الحرارة الأعلى من (475 °م)، حيث أنها تبدأ بالتقصف وتصبح هشة، وهذا ما يمنع استخدامها في أنابيب الأفران.

1-5-18-2: التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة المرتفعة بوجود الهيدروجين

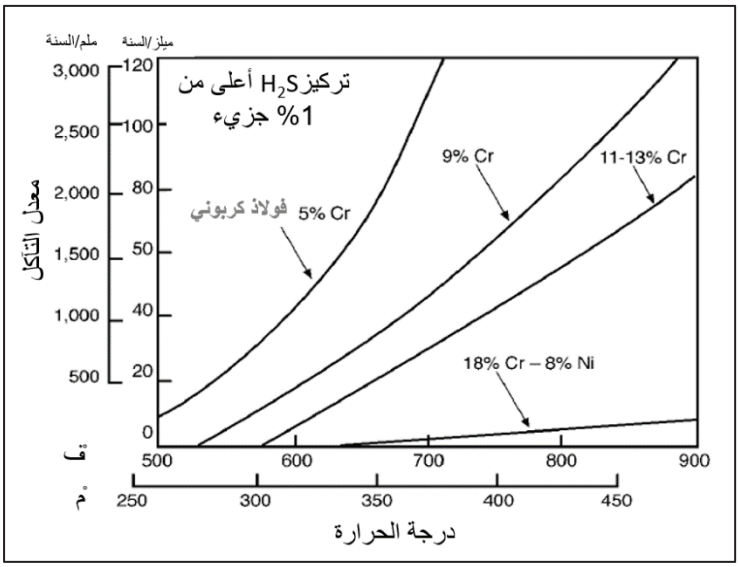
تزداد شدة التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة المرتفعة بوجود الهيدروجين H_2 الذي يسرع من تحويل مركبات الكبريت إلى كبريتيد الهيدروجين، وهذه الحالة شائعة كثيراً في وحدات المعالجة الهيدروجينية لنزع مركبات الكبريت من المشتقات النفطية Hydrotreating، وعمليات التكسير الهيدروجيني. كما يشاهد هذا النوع من التآكل غالباً في وحدات التقطير الجوي والفراغي، والتهذيب بالعامل الحفاز، والتفحيم، وفي أبراج التجزئة اللاحقة لمفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية والتكسير الهيدروجيني. (Bhowmik, P., et al, 2012)

للوقاية من التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة المرتفعة بوجود الهيدروجين

تستخدم السبائك التالية، بالترتيب حسب الأفضلية، تأتي سبيكة (Fe-20Cr-40Ni) في المقدمة، ثم الفولاذ المقاوم الأوستنايتي (18Cr-8Ni)، ثم (Fe-20Cr)، ثم (Fe-(12-16)Cr)، ثم 20Cr-80Ni، ثم Fe-(0-9)Cr. أي أن إضافة نسبة ضئيلة من النيكل إلى السبيكة يرفع مقاومتها لتآكل السلفدة، لكنها تبدأ بالتناقص تزيد نسبة الكروم. (Groysman, A., 2017)

ومن أكثر السبائك مقاومة للتآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة المرتفعة بوجود الهيدروجين هي السبيكة (Fe-Ni-Co-28Cr-2.7Si) HR-160، وذلك نظراً لمتانة طبقة الأوكسيد الواقية التي تتشكل عليها. كما تستخدم سبيكة الفولاذ الأوستنايتي (18Cr-8Ni) بشكل شائع في الهيدروكربونات التي تحتوي على كبريتيد الهيدروجين والهيدروجين في درجات الحرارة الأعلى من (260 °م). يبين الشكل 1-24 معدل التآكل الكبريتيدي بوجود الهيدروجين، تبعاً لنوع السبيكة ودرجة الحرارة.

الشكل 1-24: معدل التآكل الكبريتيدي بوجود الهيدروجين، تبعاً لنوع السبيكة ودرجة الحرارة



المصدر: Craig, H., et al, 2010

1-5-18-3: تآكل الحموض النافثينية Naphthenic acid corrosion

الحموض النافثينية هي حموض عضوية تتواجد في معظم أنواع النفط الخام بنسب متفاوتة. ويستدل على وجودها بتحليل الرقم الحامضي الإجمالي TAN، وتقدر بكمية هيدروكسيد البوتاسيوم KOH مقدرة بالملليغرام اللازمة لتعديل حموضة غرام واحد من النفط. (Gao, W., & Li, Z., 2008)

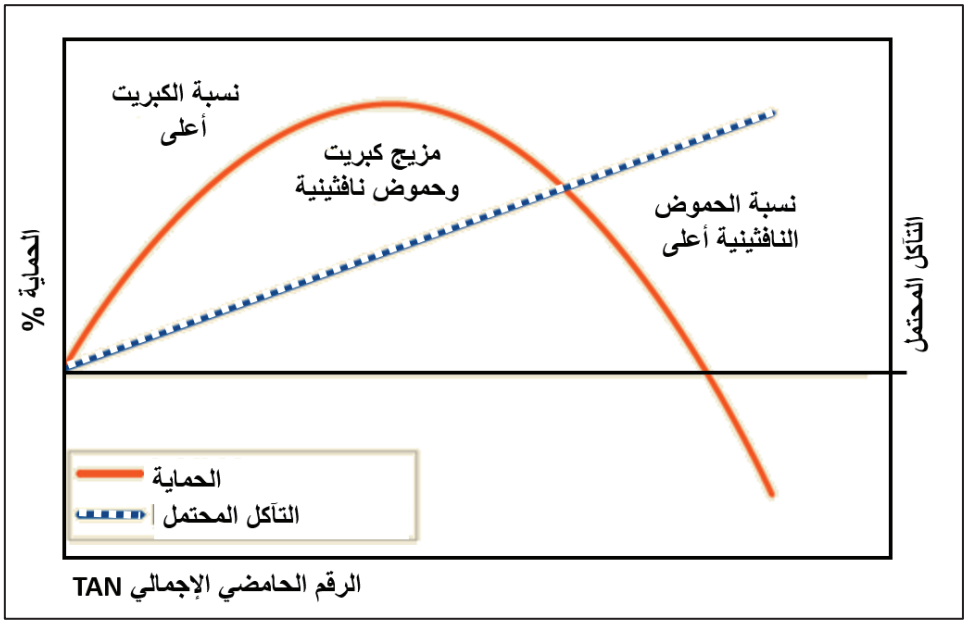
يختلف تآكل الحموض النافثينية عن التآكل الكبريتيدي Sulfidation من حيث الشدة والطبيعة. فالتلف الناتج عن تآكل الحموض النافثينية أكثر خطورة، نظراً لحدوثه بشكل مفاجئ وبمعدلات عالية، وقد يظهر على شكل تآكل نقري في مناطق متفرقة، أو على شكل تآكل ارتطامي Impingement في الخطوط والمعدات التي يجري السائل فيها بسرعات عالية، ويتركز حدوثه في وحدات تقطير النفط الخام. (Jauseau, N., & Nesic, S., 2016)

يؤثر في معدل التآكل بالحموض النافثينية عدة عوامل، أهمها:

- **محتوى الحمض النافثيني** في الوسط الملامس لمعدن المعدات.
- **محتوى الكبريت**، فعندما تكون نسبة الكبريت مرتفعة والرقم الحامضي الإجمالي منخفض تكون فرصة تشكل قشور الأكاسيد ضعيفة، وبالتالي تزداد فرصة حدوث تآكل السلفدة Sulfidation، وعند قيم محددة للرقم الحامضي الإجمالي يصبح التأثير الثنائي للكبريت والحموض النافثينية كبيراً، وتصل طبقة الأكسيد إلى ذروتها في حماية المعدن

من التآكل. أما عندما تزداد قيمة الرقم الحامضي الإجمالي TAN مقارنة بمحتوى الكبريت فيرتفع كل من معدل التآكل بالحموض النافثينية ومعدل تخريب طبقة كبريتيد الحديد. (Vetters, E., 2019) يبين الشكل 1-25 العلاقة بين محتوى الكبريت والرقم الحامضي الإجمالي.

الشكل 1-25: العلاقة بين محتوى الكبريت والرقم الحامضي الإجمالي



المصدر: Vetters, E., 2019

- شكل المادة الجارية في المعدات، إن كانت في الطور السائل أو البخاري، حيث أن التآكل يكون في أعلى درجته في المواقع التي يتكثف فيها الحمض في الطور السائل.
- درجة حرارة سطح المعدن الملامس للمواد الأكالة، حيث أن الحموض النافثينية تتركز عند درجة الغليان الأعلى من (260 °م)، ويكون التركيز في قيمته القصوى ضمن مجال الغليان (316-427 °م)، وأن أخفض درجة حرارة يبدأ فيها التآكل هي (200 °م)، بينما تتفكك الحموض النافثينية عند درجة الحرة الأعلى من (450 °م).
- إجهاد القص Shear stress الناتج عن حركة السائل عبر سطح المعدن، والذي يرتبط بمعدل السرعة واضطراب الجريان.
- نوع المعدن أو السبيكة المستخدمة لتصنيع المعدات التي تحتوي على هيدروكربونات تتركز فيها الحموض النافثينية، حيث أثبتت التجربة العملية أن ارتفاع نسبة الكروم في

السبيكة يساهم في تحسين مقاومة هذا النوع من التآكل، لذلك تستخدم عادة سبائك الفولاذ (316، و316L، و317، و317L) في وحدات تقطير النفط الخام.

للوقاية من التآكل بالحموض النافثينية والحد من انعكاساته السلبية يمكن اتباع الإجراءات التالية: (Chandrasekaran, A., & Srinivasan, S., Yap, K., 2018)

- اختيار المواد الإنشائية المناسبة، حيث أثبتت التجربة العملية أن مقاومة سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ تزداد كلما زادت نسبة الكروم والموليبديوم في السبيكة، وذلك بسبب دوره في تعزيز ثبات الطبقة الخاملة الواقية لسطح المعدن. أما السبائك التي تبدي مقاومة جيدة للتآكل النافثيني فهي سبائك الألمنيوم والتيتانيوم، مثل (317LM)، و (904L) لاحتوائها على نسبة (4-5% وزناً) موليبديوم، إضافة إلى سبائك النيكل مثل (الهاستولوي C-276)، و(الإنكولوي 825)، و (الإنكونيل 625).
- مزج اللقائم الهيدروكربونية الداخلة إلى الوحدة، كالنفوط الخام أو المقطرات الحامضية بأخرى قليلة الحموضة، لتخفيف تركيز الحموض النافثينية الأكالة.
- فصل الحموض النافثينية من اللقائم بالاستخلاص، إلا أن هذه الطريقة لا تعطي نتائج جيدة في معظم الحالات بسبب شدة ذوبان النافثينات في النفط الخام.
- استخدام مانع تآكل مناسب، فالموانع التي تحتوي على الفوسفور، فعلى سبيل المثال، تتميز استيرات الفوسفور بفعالية أفضل من الموانع التي تحتوي على الكبريت.
- استخدام طريقة التغطية بالطلاء المعدني مثل الفولاذ الكربوني المطلي بالألمنيوم.
- تفادي السرعة الزائدة لجريان السائل التي تؤدي إلى اضطراب الجريان.
- المراقبة المستمرة لخصائص اللقيم الداخل إلى الوحدة، كالرقم الحمضي الإجمالي TAN، ومحتوى الحموض النافثينية، ومراجعة ظروف التشغيل كدرجة الحرارة والضغط وسرعة جريان السائل، وعدد الأطوار الموجودة إن كانت سائلة أو بخارية.

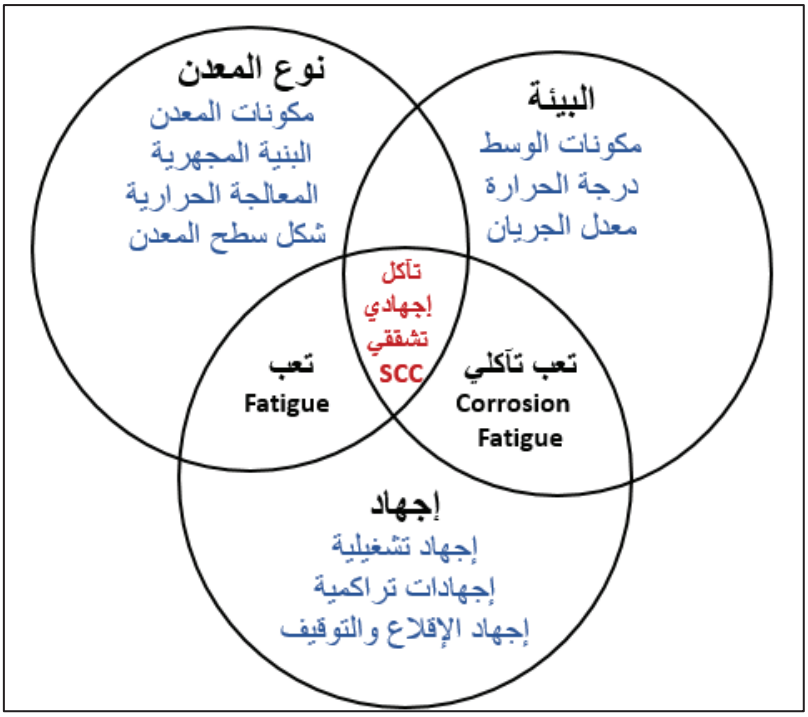
19-5-1: التآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking

يحدث التآكل الإجهادي التشققي SCC نتيجة تعرض المعدن لظروف تآكل كيميائي وإجهاد شد ساكن Static tensile stress في نفس الوقت، يظهر على شكل شقوق Cracks

في بعض أجزاء سطح المعدن دون غيرها، حيث تتركز الشقوق في الأماكن التي تتعرض لقوى الإجهاد الميكانيكي. ويمكن وصف التآكل الإجهادي التشققي بأنه عملية انتشار للشقوق في جسم المعدن أثناء تطبيق قوتين على سطح المعدن، الأولى قوة شد ميكانيكية، والثانية قوة التفاعلات الكيميائية. (Cottis, R., 2000)

وهذا النوع من التآكل معقد جداً نظراً لاعتماده على متغيرات كثيرة، كنوع الجهد المطبق على المعدن، ومكونات المعدن أو السبيكة، وطبيعة الوسط المحيط بالمعدن، وشكل التداخل فيما بين هذه العوامل. (Mohtadi, M., 2019) يبين الشكل 1-26 العوامل المؤثرة في معدل التآكل الإجهادي التشققي.

الشكل 1-26: العوامل المؤثرة في معدل التآكل الإجهادي التشققي

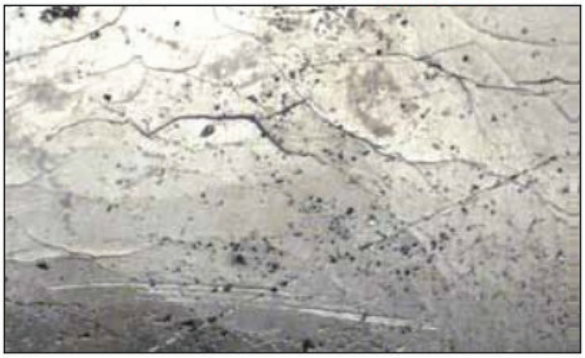


المصدر: Yang, L., 2008

تعتبر المعادن النقية مقاومة نسبياً لهذا النوع من التآكل ويستلزم حدوثه وجود بعض الجسيمات الذائبة في الوسط الأكال المحيط بالمعدن. فعلى سبيل المثال، يتعرض الفولاذ للتآكل التشققي الإجهادي في محاليل الكلوريد الساخنة Hot chloride solutions. أما النحاس الأصفر Brass فيتعرض لهذا النوع من التآكل في المحاليل الحاوية على الأمونيا. كما يصيب الفولاذ الكربوني في المحاليل الحاوية على النترات. (Cottis, R., 2000)

تكمن خطورة التآكل الإجهادي التشققي في صعوبة توقع حدوثه، وقد يحدث عند مستوى إجهاد أقل من مستوى الإجهاد الطبيعي للكسر Normal fracture stress دون ظهور أية دلائل مسبقة توحي بقرب حدوثه. يبين الشكل 1-27 التآكل الإجهادي التشققي

الشكل 1-27: التآكل الإجهادي التشققي



المصدر: Hilti, 2015

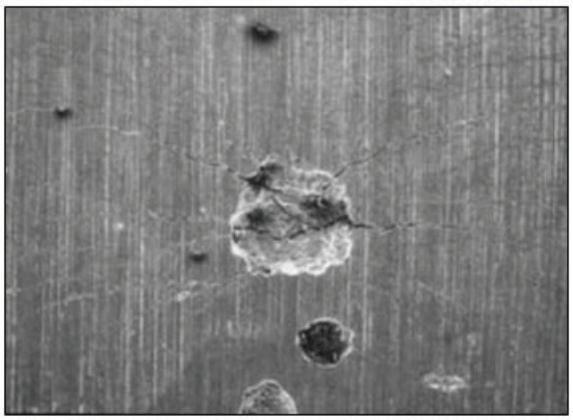
يوجد عدة أنواع من التآكل الإجهادي التشققي:

- التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد
- التآكل الإجهادي التشققي بالقلويات
- التآكل الإجهادي التشققي بحمض الكربون

1-19-5-1: التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد Chloride Stress Corrosion Cracking

يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد غالباً في سبائك الفولاذ الأوستنايتي وسبائك النيكل محدثاً تشققات كثيرة التشعبات بين حبيبات المعدن. يبلغ هذا التآكل أعلى مستوياته عندما يطبق على المعدن إجهادات شد عالية، في وسط يحتوي على نسبة مرتفعة من الأوكسجين المذاب، وتراكيز منخفضة من الكلوريد. يبين الشكل 1-28 تشققات التآكل الإجهادي بالكلوريد. (Alsson, T. 2012)

الشكل 1-28: تشققات التآكل الإجهادي بالكلوريد



المصدر: Yang, L., 2008

في مصافي تكرير النفط حيث لا يوجد أوكسجين مذاب فإمكانية حدوث التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد تتوفر فقط بوجود تراكيز عالية من كبريتيد الهيدروجين H_2S.

أهم العوامل التي تؤثر في معدل وشدة التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد في المحاليل المائية هي محتوى الكلوريد، ومحتوى الأوكسجين، ودرجة الحرارة، ومقدار الإجهاد، وقيمة الرقم الهيدروجيني pH. عند غياب كبريتيد الهيدروجين فلابد من وجود الأوكسجين حتى يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد. لذلك غالباً ما يحدث هذا النوع من التآكل في مصافي النفط أثناء توقيف الوحدات، عندما تفتح المعدات لإجراء عمليات التفتيش والصيانة، فتدخل الرطوبة والهواء الجوي. (Alsson, T. 2012)

في المحاليل القلوية تصبح إمكانية حدوث التآكل التشققي الإجهادي بالكلور ضعيفة جداً، لذلك يمكن استخدام الفولاذ المقاوم الأوستنايتي في المعدات التي تتعرض لمحاليل الأمين في وحدات استرجاع الأمين Amine Recovery Unit، ووحدات استرجاع الكبريت Sulphur Recovery Unit. ولتفادي حدوث التشقق بالكلوريد في المعدات المتوقفة يمكن الاستفادة من دور المحاليل القلوية في منع حدوث التشقق، وذلك بغسل المعدات بمحلول الصودا الكاوية بتركيز (5-40%)

تزداد شدة التشقق بالكلوريد كلما ارتفعت درجة الحرارة، وبشكل عام يبدأ التشقق في معدات الوحدات الإنتاجية عند درجة الحرارة الأعلى من (60 ْم). (Alsson, T. 2012)

يعتبر المونيل من السبائك المقاومة للتآكل في الأوساط التي تحتوي على حمض كلوريد الهيدروجين HCL بتركيز ضعيف، كما يستخدم بشكل شائع في تبطين كل من القسم العلوي من أبراج تقطير النفط الخام، وأوعية الراجع العلويOverhead reflux drum، وأنابيب المكثفات في منظومة أعلى برج التقطير. (Bhowmik, P., et al, 2012)

1-5-19-2: التآكل الإجهادي التشققي بالقلويات

يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالقلويات عندما يتعرض الفولاذ الكربوني لقوة شد بوجود محاليل الأمين، أو الصودا الكاوية، أو الكربونات في درجات حرارة أعلى من (66 °م)، و(3.9 °م) و(37.8 °م) على التوالي. وقد يحدث في كل من الفولاذ الأوستنايتي والفرايتي، ويظهر غالباً في مناطق اللحام، ويأخذ الشق مساراً موازيا لاتجاه اللحام، وعلى بعد 5 ملم تقريباً من مركزه، في المنطقة المتأثرة بحرارة اللحام Heat affected zone.

بطريقة مماثلة للتآكل الإجهادي التشققي بوجود الكلوريد، يساهم تناوب ظروف الجفاف والرطوبة في تسريع التآكل الإجهادي التشققي بوجود الصودا الكاوية، حيث يؤدي ذلك إلى ارتفاع تركيز الصودا الكاوية. لكنه يختلف عن التآكل بوجود الكلور في أن وجود الأوكسجين ليس ضرورياً لحدوث التشقق.

أحد الأمثلة على التآكل الإجهادي التشققي بوجود الصودا الكاوية يلاحظ في وحدات تقطير النفط الخام، حيث يحقن محلول الصودا الكاوية بتركيز خفيف (3-6%) في خط النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح لتعديل الحموضة الناتجة عن تشكل كلوريد الهيدروجين. ويحدث التشقق عندما تتلامس قطرات محلول الصودا الكاوية مع سطح المعدن المجاور لأنبوب الحقن، وخصوصاً عندما يكون تشتيت المحلول عند نقطة الحقن ضعيفاً.

كما يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالقلويات في أنابيب مراجل توليد بخار الماء عندما تحتوي مياه التغذية على آثار من الصودا الكاوية، وبوجود محاليل الأمين في الفولاذ الكربوني في درجات حرارة الجو. ويمكن تحسين مقاومة الفولاذ الكربوني لهذا النوع من التآكل بالمعالجة الحرارية التي تهدف إلى إزالة الإجهاد Stress relief.

اما التآكل الإجهادي التشققي بالكربونات فيلاحظ في المعدات التي تتعامل مع المنتجات الخفيفة لوحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC، حيث تأتي الكربونات من غاز ثاني أوكسيد الكربون الذي يتشكل في الوحدة. كما يؤدي وجود الكربونات في المياه الحامضية إلى حدوث تشقق في المناطق المتأثرة باللحام في أنابيب الفولاذ الكربوني. ويمكن تخفيف المشكلة من خلال المعالجة الحرارية (إزالة الإجهاد Stress relief)

1-5-19-3: التآكل الإجهادي التشققي بحمض الكربون (غاز CO_2 الرطب)

يحدث التآكل الإجهادي التشققي بحمض الكربون في مناطق فصل غازات وحدات التكسير بالعامل الحفاز، حيث يتفاعل غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 مع الأمونيا فيشكل كربونات الأمونيوم التي تؤدي إلى حدوث التآكل الإجهادي التشققي في الأنابيب والمعدات الفولاذية عندما يرتفع الرقم الهيدروجيني pH إلى أعلى من 9.5.

1-5-19-4: التآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا Ammonia SCC

كافة سبائك النحاس في مصافي النفط تتعرض للتآكل الإجهادي التشققي في بيئة الأمونيا الرطبة، ويلاحظ بشكل أوسع في حزم أنابيب المبادلات الحرارية، وتزداد شدة التآكل بوجود الأوكسجين نتيجة فتح المعدات وتعريضها للهواء الجوي. أحد الأمثلة على هذا النوع من التآكل مايحدث عندما تتعرض حزمة أنابيب مبادلات منظومة أعلى برج التقطير الجوي المصنوعة من سبائك النحاس للتآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا في حال كانت أنابيب الحزمة قد تعرضت لإجهادات ناتجة عن تصنيع الأنابيب أو تمددها.

1-5-19-5: التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني PA-SCC

الحموض البوليثيونية هي سلاسل مستقيمة من ذرات الكبريت، وصيغتها الكيميائية $H_2S_xO_y$، تتشكل من التفاعل بين الماء أو الأوكسجين ورواسب كبريتيد المعدن أو السبيكة.

يؤثر هذا النوع من التآكل فقط على سبائك الفولاذ المقاوم الأوستنايتي التي تتعرض لإجهاد شد أو نتيجة للتحسس الحراري Thermal sensitization.

تستخدم سبائك الفولاذ الأوستنايتي في معدات الوحدات التي تتعرض لظروف قاسية من التآكل بالكبريتيد كوحدات المعالجة الهيدروجينية التي يزداد فيها خطر التآكل بالكبريتيد بوجود الهيدروجين، والتي تسمح بتشكل الحمض البوليثيوني بعد فتح المعدات وتعريضها للرطوبة والهواء الجوي.

يمكن **تفادي حدوث التآكل ا الإجهادي لتشققي بالحمض البوليثيوني** باتباع الإجراءات التالية:

- اختيار أنواع مستقرة وذات محتوى كربون منخفض من سبائك الفولاذ الأوستنايتي.
- تطبيق عملية المعالجة الحرارية لتثبيت أنواع الفولاذ التي خضعت لعمليات معالجة كيميائية سابقة، ويتوقع أن تتعرض لظروف درجات حرارية مرتفعة خلال مدة زمنية طويلة.
- تجفيف المعدات بعد توقيفها وفتحها لإجراء عمليات الصيانة، وعزلها عن الهواء الجوي لمنع دخول الأوكسجين والرطوبة.

6-19-5-1: تشقق كبريتيد الهيدروجين الرطب Wet Hydrogen Sulfide Cracking

يعتبر تشقق كبريتيد الهيدروجين الرطب أحد أشكال التآكل الهيدروجيني في بيئة تحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S.

تتواجد مركبات الكبريت الأكالة في النفط الخام، أو أنها تتشكل من تفكك المركبات الكبريتية نتيجة تعرض النفط الخام لظروف محددة من الحرارة والضغط في عمليات التكرير، حيث يتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع المعدن حتى في درجات حرارة الجو العادية. فعلى سبيل المثال، يتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الحديد في منظومة أعلى برج تقطير النفط الخام حيث يوجد الماء فيشكل رواسب كبريتيد الحديد حسب المعادلة التالية: (Murselov, N., 2017)

$$Fe + H_2S \rightarrow FeS + 2\,H \rightarrow H_2$$

في حال وجود كلوريد الهيدروجين فإنه يقوم بإذابة رواسب كبريتيد الحديد ليشكل المزيد من كبريتيد الهيدروجين الذي بدوره يتسبب في تسارع معدل تآكل سطوح المعدن حسب المعادلة التالية:

$$FeS + 2\,HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S$$

كما يتشكل كبريتيد الهيدروجين من تفاعل اختزال الكبريتات المائية SO_4^{-2} الموجودة في النفط الخام مع تفاعل أكسدة بعض الهيدروكربونات، فينتج عن التفاعل كبريتيد الهيدروجين H_2S وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 في درجة حرارة أعلى من (120 °م)، ويزداد معدل تشكل كبريتيد الهيدروجين كلما ارتفعت درجة الحرارة.

يحدث تشقق كبريتيد الهيدروجين الرطب بوجود محلول مائي يحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S وهو غاز حامضي ينحل بالماء بسهولة في درجة حرارة الجو حسب المعادلة (1). (Liu, M., et al., 2016)

$$H_2S_{(غاز)} \leftrightarrow H_2S_{(مائي)} \qquad (1)$$

عندما يكون الرقم الهيدروجيني pH للمحلول أدنى من 6 (أي أن الوسط حامضي) يتفكك كبريتيد الهيدروجين إلى شوارد على النحو المبين في المعادلة (2):

$$H_2S_{(مائي)} \leftrightarrow H^+ + HS^- \qquad (2)$$

وعندما يصبح الرقم الهيدروجيني أعلى من أو يساوي 6 تتفكك شاردة HS مرة أخرى إلى H^+، و S^{2-} ، وذلك على النحو المبين في المعادلة (3):

$$HS^- \leftrightarrow H^+ + S^{2-} \qquad (3)$$

بما أن تفاعل التآكل كهروكيميائي فإن حموضة المحلول الكهروليتي ستؤدي إلى أكسدة الحديد حسب المعادلة (4)، بينما يختزل الهيدروجين كما في المعادلتين (5)، و (6).

$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ تفاعل أكسدة (4)

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ تفاعل اختزال (5)

$HS^- + e^- \rightarrow H^\circ + S^{2-}$ أو (6)

ويمكن تمثيل إجمالي تفاعل التآكل على النحو المبين في المعادلة (7)

$${}_xFe^{2+} + {}_yHS^- \rightarrow Fe_xS_y + {}_yH^+$$ (7) التفاعل الإجمالي

في معظم الحالات تتشكل طبقة من كبريتيد الحديد FeS خاملة كيميائياً، وعند قيم تركيز وظروف محددة تكون هذه الطبقة كثيفة وملتصقة بسطح المعدن فتشكل حاجزا على سطح الفولاذ الكربوني، وتمنع استمرار تفاعلات التآكل، لكنها سرعان ما تنهار عند تغير تركيز الشوارد في المحلول.

أهم **العوامل المؤثرة في معدل تآكل كبريتيد الهيدروجين في الوسط الرطب** هي الرقم الهيدروجيني pH، وتركيز H_2S ودرجة الحرارة، وسرعة جريان السائل، وذلك على النحو التالي:

- يساهم **تركيز كبريتيد الهيدروجين** في زيادة اختزال بروتونات المهبط، وبالتالي زيادة معدلات التآكل.
- يؤدي ارتفاع **درجة الحرارة** إلى زيادة معدل التآكل من خلال تحفيز انتشار الشوارد.
- عندما يقترب **الرقم الهيدروجيني** للمحلول من التعادل (5-6) يكون التآكل في أدنى معدلاته، أما عند القيمة 2 أو أدنى فتنحل طبقة كبريتيد الحديد الواقية، ويصبح سطح المعدن معرضا للتآكل من جديد، ويتوقف ترسيب الحديد على سطح المعدن.
- **سرعة جريان السائل وطبيعته** فيما إذا كان خطياً أو مضطرباً. (Olsson, T., 2012)

20-5-1: التآكل الهيدروجيني Hydrogen Attack

يستخدم الهيدروجين في مصافي النفط في العديد من العمليات، مثل المعالجة الهيدروجينية، والتكسير الهيدروجيني، والتهذيب بالعامل الحفاز. وللهيدروجين مصادر أخرى، حيث يتشكل نتيجة التآكل الكهروكيميائي لمعدات الفولاذ الكربوني التي تجري فيها محاليل مائية تحتوي على أحماض، كحمض الهيدروكلوريك، وحمض الكبريتيك H_2SO_4، وفلوريد الهيدروجين HF، وكبريتيد الهيدروجين H_2S، في درجات حرارة ضمن المجال (20-100 °م). كما يتشكل الهيدروجين نتيجة تآكل المعادن بالحموض العضوية، مثل الحموض النافثينية، في درجات الحرارة ضمن المجال (100-360 °م) (Groysman, A., 2017)

للتآكل الهيدروجيني في مصافي النفط أشكال عديدة، ويمكن تصنيفها إلى مجموعتين، مجموعة التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة التي تصل إلى (100 °م)، ومجموعة التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة (100-900 °م). (Groysman, A., 2017)

تحدث كافة أشكال التآكل الهيدروجيني على أربعة مراحل:

1. مرحلة تشكل ذرات الهيدروجين وامتزازها في سطح المعدن.
2. مرحلة امتصاص ذرات الهيدروجين داخل جسم المعدن.
3. مرحلة اختراق ذرات الهيدروجين وتغلغله عبر البنية الجزيئية للمعدن.
4. تجمع ذرات الهيدروجين داخل المعدن ثم تحولها إلى جزيئات الهيدروجين H_2

1-20-5-1: التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة

معظم أشكال التلف الهيدروجيني الذي يصيب معدات مصافي تكرير النفط ووحدات البتروكيماويات تحدث بوجود كبريتيد الهيدروجين H_2S، وهو مركب يصنف على أنه أقوى معزز لامتصاص ذرات الهيدروجين في الفولاذ.

للتآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة أشكال عديدة، تشترك فيما بينها بوجود الهيدروجين والرطوبة في الوسط المحيط بالمعدن أو السبيكة، وهذه الأنواع هي: (Richez, M,. & Zanoncelli, F., 2009)

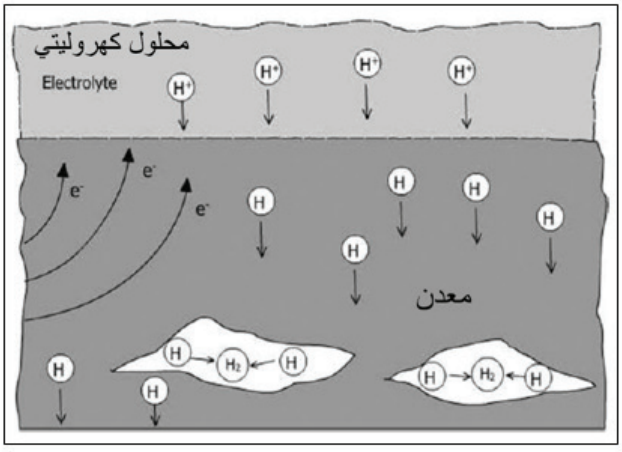
- التقرح الهيدروجيني Hydrogen Blistering
- التشقق الهيدروجيني Hydrogen Induced Cracking (HIC)

- التشقق الهيدروجيني الإجهادي Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking (SOHIC)
- التشقق الإجهادي الكبريتيدي Sulfide Stress Cracking (SSC).

تتشابه أنواع التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة من حيث بدء المرحلة الأولى بتشكل ذرات الهيدروجين الوليد (H) على سطح المعدن نتيجة التفاعل الكهروكيميائي في وسط يحتوي على كبريتيد الهيدروجين. (Mostert, R., & Sharp, W., 2005)

عندما تتلامس ذرات الهيدروجين الوليد (H) مع سطح المعدن تجد أمامها خيارين. إما أن تتحد لتشكل جزيئات الهيدروجين H_2، أو أن تخترق المعدن وتنتشر داخله. وبما أن حجم جزيئات الهيدروجين H_2 أكبر من ذرات الهيدروجين الوليد (H) فمن المستحيل أن تخترق سطح المعدن، إلا أن وجود بعض المركبات الكيميائية، مثل كبريتيد الهيدروجين H_2S، والكبريت العنصري S_8، وشوارد السيانيد CN^-، والتي تسمى بالسموم المهبطية Cathodic poisons، يساهم في منع إعادة اتحاد ذرات الهيدروجين الوليد (H) لتشكيل جزيئات الهيدروجين H_2، وبالتالي تعزيز فرص اختراق ذرات الهيدروجين الوليد لسطح الفولاذ. يبين الشكل 1-29 اختراق الهيدروجين الوليد لسطح الفولاذ.

الشكل 1-29: اختراق الهيدروجين الوليد لسطح الفولاذ



المصدر: Ahmad, Z., 2006

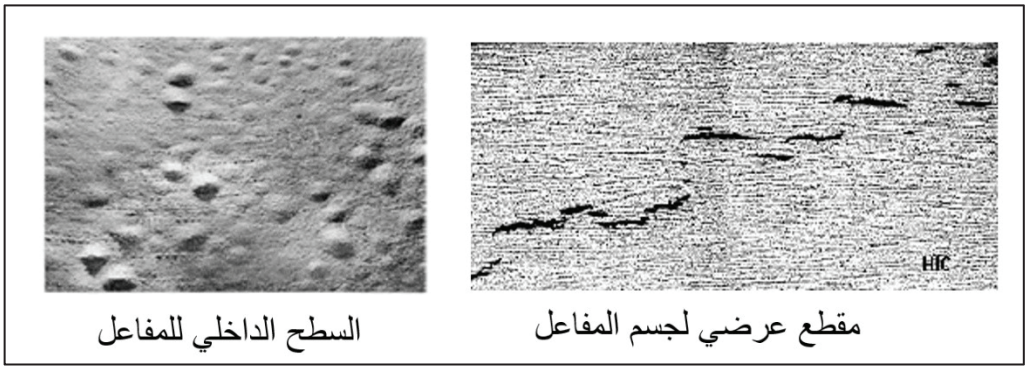
عندما تستقر ذرات الهيدروجين الوليد (H) داخل المعدن تتجمع في الأماكن اللامعدنية على شكل مصائد وتجد فرصة الاتحاد مع بعضها لتشكيل جزيئات الهيدروجين H_2 وهذا الإتحاد ينتج عنه ضغط يؤدي إلى تشقيق المعدن، وبالتالي تغيير خصائصه الميكانيكية، كانخفاض مقاومته للشد Tensile strength. (Liu, M., et al., 2016)

1-5-20-2: التقرح الهيدروجيني Hydrogen Blistering

في حالة **التقرح الهيدروجيني** تخترق ذرات الهيدروجين الوليد H بنية الفولاذ وتتجمع في المناطق اللامعدنية داخل البنية الحبيبية للسبيكة، وتتحد مع بعضها لتشكل جزيئات الهيدروجين H_2، وهذا التفاعل يولد ضغط داخلي ينتج عنه شقوق داخلية موازية للسطح الخارجي للمعدن، وقد تتصل بعض القروح مع بعضها مع الزمن، فيحدث ما يسمى **بالتشقق التدريجي** Step-wise Cracking.(Zheng, S., 2011)

قد تظهر التقرحات على السطح الداخلي لصفائح الفولاذ أو الخارجي أو كليهما، وذلك اعتماداً على طريقة التصفيح والإجهادات المطبقة على المعدن أثناء عملية التصنيع. كما يختلف حجم التقرحات من بقع نقطية ليصل قطرها إلى عدة أقدام. يبين الشكل 1-30 مقطع جانبي لتقرحات التآكل الهيدروجيني على السطح الداخلي لمفاعل هدرجة.

الشكل 1-30: تقرح هيدروجيني على السطح الداخلي لمفاعل هدرجة



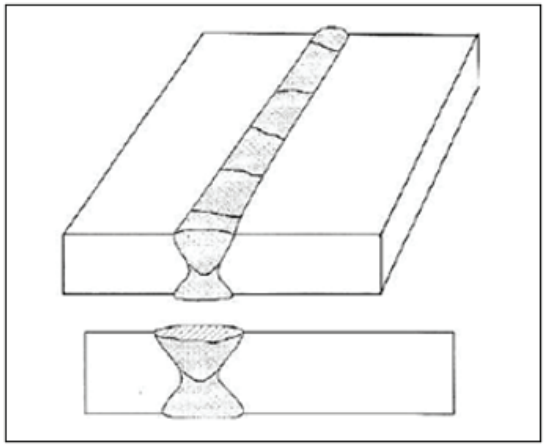
يمكن **الوقاية من التقرح الهيدروجيني** بتفادي عملية اختراق ذرات الهيدروجين وذلك من خلال الإجراءات التالية:

- اختيار سبائك مقاومة للتقرح الهيدروجيني، مثل سبائك الفولاذ الحاوية على النيكل، بما في ذلك الفولاذ المقاوم الأوستنايتي وسبائك النيكل.
- تبطين المعدات بسبائك مقاومة.
- إزالة المواد التي تطلق الهيدروجين من الوسط المحيط بالمعدن، مثل الكبريتيدات Sulfides، ومركبات الزرنيخ Arsenic compounds.
- استعمال موانع تآكل مناسبة.
- استعمال فولاذ معالج لتفادي الإجهادات الناتجة عن التصنيع.

1-5-20-3: التشقق الإجهادي الكبريتيدي Sulfide Stress Cracking

يحدث التشقق الإجهادي الكبريتيدي عندما يجتمع عاملان، الأول الوسط الحاوي على كبريتيد الهيدروجين في درجات الحرارة المنخفضة، والثاني وجود قوة شد خارجية. وعادة ما يحدث هذا النوع من التآكل في سبائك الفولاذ العالية المتانة High strength، أو في البؤر الصلبة من المناطق المتأثرة بحرارة اللحام، والتي تتميز بقابليتها للتقصف، وذلك وعندما تخترق ذرات الهيدروجين هذه المناطق فتتعزز عملية التقصف. يبين الشكل 1-31 تشقق إجهادي كبريتيدي في منطقة اللحام.

الشكل 1-31: تشقق كبريتيدي إجهادي في منطقة اللحام



المصدر: Mostert, R., & Sharp, W., 2005

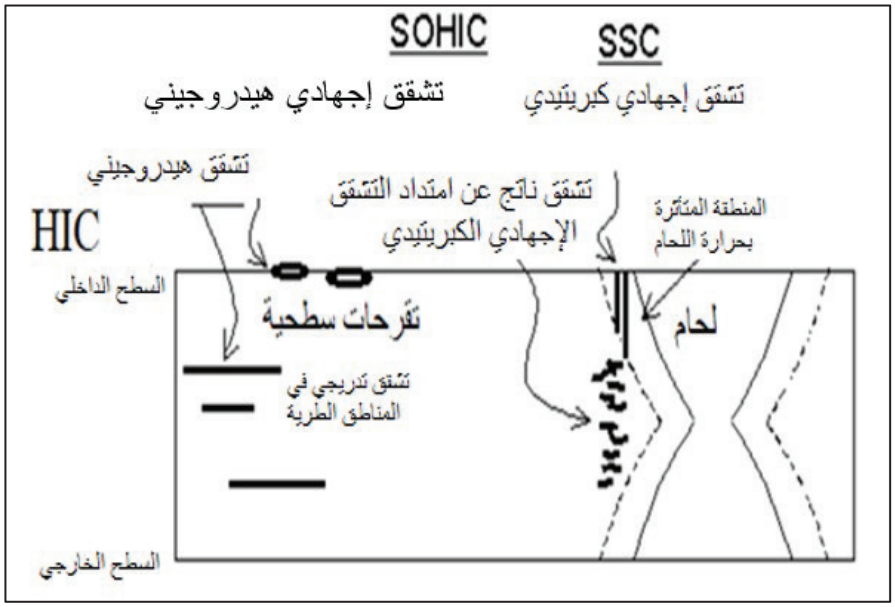
يحدث التشقق الإجهادي الكبريتيدي في مصافي تكرير النفط في اللحامات الصلبة، والمناطق المتأثرة بحرارة اللحام، وفي المعدات المصنعة من سبائك الفولاذ من نوع 410 التي تحتوي على (12% كروم)، مثل أذرع الصمامات، ومحاور الضواغط، وأجزاء المعدات الأخرى التي تتطلب متانة عالية بوجود غاز حامضي. (Ogden, B., 2005)

1-5-20-4: التشقق الإجهادي الهيدروجيني Stress-Oriented Hydrogen-Induced Cracking

يحدث التشقق الإجهادي الهيدروجيني SOHIC في الفولاذ الطري عندما يطبق عليه إجهاد خارجي، وقد ينشأ الإجهاد عند طرف التشققات الناشئة عن التشقق الإجهادي الكبريتيدي الذي ينتقل من المناطق القاسية في اللحام إلى المناطق الطرية المجاورة، وتأخذ الشقوق شكل صفوف متدرجة. (Al-Anezi, M., & Frankel, G., 2003)

يبين الشكل 1-32 مقارنة بين أشكال التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة.

الشكل 1-32: مقارنة بين أشكال التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة



المصدر: Al-Anezi, M., & Frankel, G., 2003

إذا كان التلف ناتجاً عن إجهادات شد Tensile stresses بوجود كبريتيد الهيدروجين فيسمى بالتشقق الإجهادي الكبريتيدي Sulfide Stress Cracking. أما عندما يكون الإجهاد متغيراً أو دورياً بوجود الهيدروجين فيسمى التآكل بالكلل الهيدروجيني Hydrogen Fatigue. (Groysman, A., 2017)

تتأثر شدة التآكل الإجهادي الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة بعدة عوامل، أهمها:

- **خصائص السبيكة:** تختلف مقاومة السبيكة للتآكل الهيدروجيني تبعاً لمكونات السبيكة، وقساوتها، والمعالجة الحرارية التي طبقت عليها، وبنيتها المجهرية. (Ogden, B., 2005)
- **الرقم الهيدروجيني pH:** إن لتركيز الحموض في المحلول المائي دور مهم في معدل امتصاص الفولاذ لذرات الهيدروجين. فعندما تنحل أملاح الكالسيوم $CaCl_2$، والمغنيزيوم $MgCl_2$ في الطور المائي الموجود في النفط الخام قد ينخفض الرقم الهيدروجيني إلى 1، وهذا يحفز عملية امتصاص الهيدروجين في المعادن، مما يعزز التآكل الهيدروجيني. بينما لا يمكن للفولاذ الكربوني أن يمتص الهيدروجين عندما تكون قيمة الرقم الهيدروجيني تساوي أو أعلى من 4 في محلول حمض الهيدوكلوريك HCL،

أو حمض الكبريت H_2SO_4، أو عندما يكون الرقم الهيدروجيني 6 أو أعلى في محلول حمض الكربون H_2CO_3، أو حمض الفينيك C_6H_5OH. (Groysman, A., 2017)

- **تركيز كبريتيد الهيدروجين:** تبدأ شدة التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة مع ارتفاع نسبة شوارد كبريتيد الهيدروجين إلى أعلى من (50 ج.ف.م)، أما في حال وجود السيانيدات فتنخفض هذه القيمة، إلا أن شوارد السيانيد يمكن أن تدمر الطبقة الواقية من كبريتيد الحديد FeS على سطح الفولاذ الكربوني، حتى عندما يكون الرقم الهيدروجيني pH يساوي 8، مما يؤدي إلى تحفيز انحلال ذرات الهيدروجين الوليد في الفولاذ. (Mostert, R., & Sharp, W., 2005)
- **نسبة الشوائب:** من العوامل الأخرى التي تعزز عملية امتصاص الهيدروجين واختراق سطوح الفولاذ وجود بعض الشوائب في المحلول مثل الزرنيخ Arsenic، والأنتيموان Antimony، والزئبق Mercury، والسيلينيوم Selenium، والتيليريوم Tellurium. كما تزداد شدة التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة بوجود الأوكسجين المذاب في المحلول، حيث أنه يتفاعل مع كبريتيد الهيدروجين أو مركبات الكبريت الأخرى ليشكل حمض الكبريت H_2SO_4، أو حمض الكبريتي H_2SO_3، والذي بدوره يعزز عملية امتصاص الهيدروجين.

للوقاية من التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة يمكن تطبيق الإجراءات التالية.

- اختيار سبائك تحتوي على نسبة مرتفعة من الكروم والموليبديوم، ونسبة منخفضة من الكربون، مثل سبائك المونيل والهاستولوي.
- إجراء معالجة حرارية لمناطق اللحام بالتبريد البطيء من الدرجة (800 ْم) إلى (500 ْم)
- تقليل الوصلات الملحومة ما أمكن، لتفادي الإجهادات الداخلية في منطقة اللحام.
- تغيير البيئة المحيطة بسطح المعدن، بإزالة الكبريتيدات Sulfides، والسيانيدات Cyanides والشوائب الأخرى، وضبط الرقم الهيدروجيني.
- حقن مانع تآكل خاص بالأوساط الحمضية والذي يقوم بدور تثبيط اختراق الهيدروجين لسطوح المعدن أو السبيكة.
- استخدام الطلاءات المناسبة.

لكشف احتمالات حدوث أضرار ناتجة عن التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المنخفضة لابد من إجراء مراجعة شاملة لعمليات المصفاة من حيث ظروف التشغيل والتصاميم الهندسية للمعدات والتطورات التي طرأت عليها في السنوات السابقة. ومن الأهمية بمكان فحص المعدات أثناء وجودها في دارة العمل باستخدام تقنيات الفحص بالأمواج فوق الصوتية. (Mostert, R., & Sharp, W., 2005)

1-5-20-5: التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة HTHA[1]

هذا النوع من التلف الهيدروجيني يصيب الفولاذ في وسط يحتوي على نسبة عالية من الهيدروجين في ظروف ضغط ودرجات حرارة مرتفعين. فعندما تتفكك جزيئات الهيدروجين H_2 إلى ذرات الهيدروجين الوليد H على سطح الفولاذ عند درجة حرارة أعلى من 232 مْ، ويكون سطح المعدن تحت ضغط أعلى من 7 بار فيصبح أكثر قابلية لنفوذ ذرات الهيدروجين الوليد، فتتفاعل مع الكربيد Fe_3C وحبيبات الكربون الموجودة في الفولاذ لتشكل الميثان CH_4 الذي يتجمع بين حدود الحبيبات، وفي المناطق الضعيفة القريبة من اللحام على شكل فقاعات، حسب التفاعل التالي:

$$C + 4H \rightarrow CH_{4(غاز)}$$

مع مرور الزمن يتنامى ضغط الميثان داخل حبيبات المعدن نظراً لعدم إمكانية خروجه، مما يؤدي إلى حدوث تشققات في بنية المعدن. (Allevato, C., 2011)

أهم **العوامل المؤثرة في حدوث التلف الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية** هي درجة حرارة سطح المعدن، والضغط الجزئي للهيدروجين، ونوع المعدن أو السبيكة، وفترة تعرضه لبيئة التفاعل. ويتميز هذا النوع من التآكل بحدوث أعطال كارثية نتيجة التشققات التي يمكن أن تحدث خلال ساعات معدودة، وقد تمتد إلى عدة سنوات. (Allevato, C., 2011)

قد يحدث التآكل الهيدروجيني في أوساط لا تحتوي على الهيدروجين، ويكون مصدره من داخل المعدن، حيث يتشكل نتيجة تماس المعدن المنصهر بجو الفرن أثناء عملية التصنيع، أو من بعض الإضافات، أو من الهيدروجين المنحل في الصدأ الموجود في النفايات

[1] High Temperature Hydrogen Attack

المعدنية scrap التي تصهر في الفرن، والذي يحتوي على أكاسيد الحديد والهيدرات. (Groysman, A., 2017)

يمكن **الوقاية من التلف الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة** من خلال تطبيق الإجراءات التالية:

- **اختيار مواد إنشائية مناسبة** لظروف التشغيل في درجات الحرارة المرتفعة، واستخدام سبائك تحتوي على نسبة كبيرة من الكروم والموليبديوم والفناديوم، مثل مجموعة الفولاذ الأوستنايتي (المجموعة 300)، وسبائك الكروم (12Cr، و9Cr، و5Cr)
- **مطابقة ظروف التشغيل** لشروط تعرض السبيكة للتلف الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة والضغط الجزئي للهيدروجين وفقاً للقيم المبينة في مخطط نيلسون.
- **تركيب مقاييس ضغط وحرارة** مزودة بإشارات إنذار في مواقع المعدات المحتمل تعرضها للتلف الهيدروجيني بحيث يمكن تقييم ظروف التشغيل الحقيقية بشكل مستمر وتنبيه المشغل عند تجاوز القيم عن الحدود المطلوبة.
- **اختيار طرق الفحص والتفتيش المناسبة** للكشف عن وجود بوادر حدوث التلف الهيدروجيني منذ المراحل الأولى.
- **توثيق كافة نتائج برامج التفتيش** والمراقبة لتحليلها، واتخاذ الإجراءات التصحيحية المناسبة. (Benac, D., & McAndrew, P., 2012)

على الرغم من التطور التكنولوجي الكبير الذي أحرز في مجال مراقبة التآكل واتخاذ الإجراءات الوقائية في صناعة التكرير والبتروكيماويات، إلا أنه لا يزال من الصعوبة بمكان الكشف عن الأضرار التي يحتمل حدوثها بوجود الهيدروجين نظراً لكون التلف الذي يحدثه مجهري، ويتواجد في مناطق صغيرة جداً من المعدات.

تم تطوير طرق مراقبة مختلفة للكشف عن أضرار التآكل الهيدروجيني المحتملة. ويمكن تصنيف طرق الكشف إلى مجموعتين، الأولى مجموعة الكشف عن وجود غاز الهيدروجين، والثانية مجموعة الطرق التي تعتمد على مبدأ التغير في الخصائص الميكانيكية للسبيكة نتيجة حدوث الشقوق، والتصدعات والتقرحات.

يمكن كشف غاز الهيدروجين المخترق للجدار المعدني باستخدام مقياس ضغط، أو الطريقة الفراغية، أو الطريقة الكهروكيميائية (تحول ذرات الهيدروجين الوليد H إلى شوارد

الهيدروجين (H^+)، والاستخلاص الفراغي Vacuum extraction عند الدرجة (400 ْم)، وطريقة قياس اندفاع الهيدروجين Hydrogen effusion.

(Benac, D., & McAndrew, P., 2012)

1-5-20-6: التقصف الهيدروجيني Hydrogen Embrittlement

يحدث التقصف الهيدروجيني عندما تحتوي البيئة المحيطة بالمعدن على هيدروجين ذري ينفذ إلى داخل سطح السبيكة مسبباً إجهادات موضعية تؤدي إلى تقصف المعادن أو السبائك ذات مقاومة الشد العالية، مثل الفولاذ الفرايتي، وسبائك النيكل، والتيتانيوم.

قد يكون مصدر الهيدروجين من داخل المعدن أو السبيكة، نتيجة وجود شوائب أثناء التصنيع تتوضع في الحدود الفاصلة بين الحبيبات، وتساهم في تعزيز امتزاز الهيدروجين المهبطي في هذه المواقع. كما يعزز عملية التقصف وجود تشوهات وفجوات في بنية المعدن تقوم بدور مصائد للهيدروجين ثم يتضخم حجم الهيدروجين في هذه المصائد لتؤدي إلى تزايد حجم الشقوق في المعدن. يبين الشكل 1-33 نموذج التقصف الهيدروجيني.

الشكل 1-33: نموذج التقصف الهيدروجيني

المصدر: Ahmad, Z., 2006

يتشابه التقصف الهيدروجيني من حيث المظهر مع تآكل التشقق الإجهادي. وللتمييز بينهما تؤخذ عينة من المعدن وتطبق عليها اختبار استجابة الشق لنوع التيار الكهربائي المسلط. فإذا تسارع نمو التشققات عند تسليط تيار موجب (مصعدي)، فمعنى ذلك أن هذه التشققات هي من نوع التآكل الإجهادي، أما عندما يتسارع نمو الشق عند تسليط تيار سالب (مهبطي)، فإن التشققات في هذه الحالة تكون ذات منشأ هيدروجيني، وذلك لأن التيار المهبطي يؤدي إلى تحرير الهيدروجين الذري.

كما يمكن التمييز بين التقصف الهيدروجيني والتآكل الإجهادي التشققي SCC من خلال الفروق التالية:

- يبدأ التآكل الإجهادي التشققي من سطح المعدن بينما يبدأ التقصف الهيدروجيني من الداخل.
- شدة التآكل عند بداية التشقق الإجهادي أعلى، مقارنة بما يلاحظ في حالة التقصف الهيدروجيني. (Ahmad, Z., 2006)

21-5-1: أعطال تعدينية Metallurgical failures

قد تتغير الخصائص التعدينية للمعدن، وذلك بسبب تغير البنية المجهرية عندما يتعرض المعدن أو السبيكة لدرجات حرارة مرتفعة لمدة زمنية طويلة. من هذه الخصائص المتانة Strength، ومقاومة الكسر Toughness، ومقاومة التآكل. إضافة إلى درجات الحرارة توجد عناصر أخرى ومكونات تؤدي إلى حدوث تغييرات في التركيب الكيميائي للمعادن وبالتالي تغيير خصائصها. من هذه العناصر التي تتواجد في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي الكربون، وأول أوكسيد الكربون CO، وثاني أوكسيد الكربون CO_2، وبخار الماء، والهيدروجين.

من الصعوبة بمكان الكشف عن تغيرات خصائص المعدن نظراً لكثرة العوامل المؤثرة في تحديد قابلية المعدن للتغيرات التعدينية، وأهمها: مكونات الفولاذ وبنيته المجهرية، والإجهادات المتراكمة، ودرجة حرارة التشغيل.

غالباً ما تصل تغيرات الخصائص التعدينية إلى حالة التوازن لكنها عندما تحدث لا يمكن استرجاعها كما كانت عليه. وقد تساهم المعالجة الحرارية في إعادة بعض الخصائص ولكنها مؤقتة في الغالب. ولمنع استمرار التراجع في جودة خصائص المعدن يمكن تعديل ظروف التشغيل لتخفيف شدة تأثيرها على المعدن.

من أخطر أشكال التغيرات البنيوية التي تحدث في سبائك الفولاذ نتيجة تعرضها لدرجات الحرارة المرتفعة في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي: نمو الحبيبات، والغرفتة، والتصلد، والتحسس الحراري، والتقصف. وفيما يلي أهم خصائص هذه الأشكال.

1-21-5-1: نمو الحبيبات Grain growth

يحدث نمو الحبيبات عندما يسخن الفولاذ الكربوني إلى درجة حرارة مرتفعة تبدأ من (593 ْم)، ولبعض سبائك الفولاذ تبدأ من (732 ْم). أما الفولاذ الأوستنايتي وسبائك النيكل فلا تتعرض لنمو الحبيبات إلا في درجات الحرارة الأعلى من (899 ْم). ويعتمد مقدار النمو على

درجة الحرارة القصوى التي يتعرض لها المعدن، وإلى طول المدة الزمنية التي تعرض لها المعدن عند هذه الدرجة.

يؤدي نمو الحبيبات إلى إضعاف مقاومة الشد Tensile strength، لكنه يرفع من مقاومة الزحف Creep ومقاومة التمزق Rupture strength.

1-5-21-2: الغرفتة Graphitization

الغرفتة هي تحول في البنية المجهرية لبعض أنواع الفولاذ الكربوني وسبائك الفولاذ المقاوم الحاوية على 0.5 موليبديوم، فتتحلل حبيبات الفولاذ إلى حبيبات الحديد الطرية ذات البنية الضعيفة، وإلى عقد غرافيتية، وذلك نتيجة تعرض السبيكة إلى درجات حرارة تتراوح ضمن المجال (427-593 °م) ولمدة زمنية طويلة، مما يؤدي إلى إضعاف مقاومتها للكسر. تحدث بعض أشكال الغرفتة بعد عمليات اللحام بسبب تأثر المعدن بالحرارة. (API, 2011)

أهم **العوامل المؤثرة في الغرفتة** هي الإجهاد، ودرجة الحرارة، وزمن تعرض المعدن للظروف القاسية. ويمكن تفادي حدوث الغرفتة بإضافة الكروم إلى سبائك الفولاذ، بنسبة تصل إلى حوالي (0.7% وزناً).

تحدث الغرفتة في مصافي النفط في مفاعلات وأنابيب وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع، وأنابيب مراجل توليد البخار، وأنابيب أفران العمليات، والمعدات التي تعمل في درجات حرارة ضمن المجال (427- 593 °م).

لا يمكن الكشف على وجود الغرفتة في السبيكة إلا باستخدام تقنيات الفحص المجهري Metallographic examination. (API, 2011)

1-5-21-3: التصلد Hardening

يحدث تصلد الفولاذ عند تشكل المارتنزايت نتيجة تسخين الفولاذ الكربوني إلى درجة حرارة أعلى من الدرجة القصوى الحرجة ثم تبريده بشكل سريع. إن تشكل كربيد المارتنزايت ذي البنية الهشة يؤدي إلى حدوث مشكلات في أنابيب الأفران وأوعية الضغط في مصافي تكرير النفط. وقد يحدث التصلد نتيجة عمليات اللحام أو عندما يتعرض المعدن إلى درجات حرارة عالية جداً، مثل حالات حدوث الحريق.

تختلف درجة التصلد الناتجة عن التعرض للحرارة المرتفعة باختلاف نسبة الكربون في السبيكة، فالفولاذ الكربوني الحاوي على نسبة كربون أدنى من (0.25% وزناً) لا تظهر عليه أية مشكلات تصلد، بسبب أن معدلات التبريد ليست سريعة إلى الدرجة التي تؤدي إلى تشكل المارتنزايت.

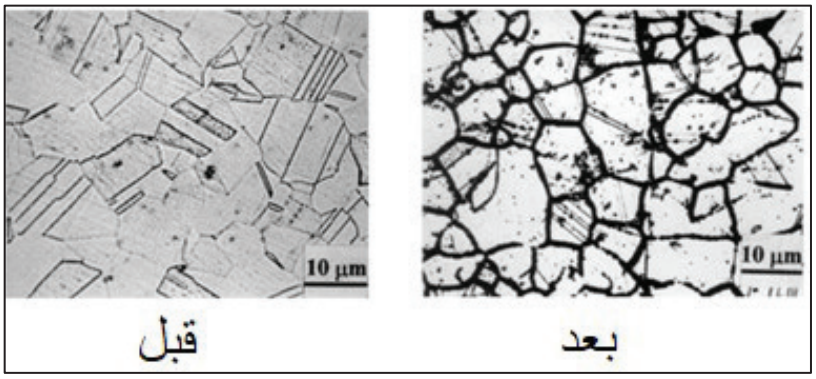
لتفادي تشقق المعادن المتصلدة بتأثير اللحام تطبق عمليات معالجة حرارية قبل وبعد عمليات اللحام.

1-5-21-4: التحسس الحراري Sensitization

يحدث التحسس الحراري عندما يسخن الفولاذ الأوستنايتي إلى الدرجة (317-816°م)، سواء أثناء وجود السبيكة في العمل أو نتيجة إجراء عمليات اللحام، مما يؤدي إلى ترسيب كربيد الكروم على حدود الحبيبات، فتنخفض نسبة الكروم في هذه المناطق، وبالتالي تضعف مقاومة السبيكة للتآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion . أما الخصائص الأخرى الميكانيكية والحرارية فلا تتأثر.

تزداد شدة التحسس الحراري بازدياد محتوى الكربون وانخفاض محتوى الكروم في السبيكة. يبين الشكل 1-34 البنية المجهرية لحبيبات السبيكة قبل وبعد التحسس الحراري.

الشكل 1-34: البنية المجهرية لحبيبات السبيكة قبل وبعد التحسس الحراري



المصدر: Craig, H., et al., 2010

1-5-21-5: التقصف Embrittlement

تتعرض سبائك الفولاذ الحاوية على الفرايت للتقصف بعد مرور مدة زمنية طويلة تحت تأثير درجات حرارة ضمن المجال (343-538 °م)، مما يؤدي إلى فقدان الليونة Ductility، أي قابلية المعدن للسحب واللي في درجات حرارة الجو العادية.

ويمكن معالجة المعدات المتقصفة واستعادة خصائصها الميكانيكية بإعادة تسخينها إلى الدرجة (680 °م) ثم تبريدها بشكل سريع إلى درجة حرارة الجو.

1-5-21-6: التقصف المصلد Temper Embrittlement

يحدث التقصف المصلد في سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك التي تتعرض لدرجة حرارة ضمن المجال (371-565 °م) لمدة زمنية طويلة مما يؤدي إلى تغير في البنية المجهرية للمعدن أو السبائك الفولاذية وبالتالي انخفاض المتانة، ومقاومة الكسر، إلا أن التقصف لا يظهر عند درجات حرارة التشغيل النظامية بل عندما تبرد السبيكة إلى درجة حرارة الجو أثناء عمليات الإقلاع والتوقيف. (Herring, D., 2006)

تزداد شدة التقصف المصلد في المعدات المصنوعة من سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك مع زيادة زمن بقائها تحت تأثير درجات الحرارة التي تقع ضمن مجال التقصف. وغالباً ما يترافق حدوث التقصف الصلد مع حدوث التقصف الهيدروجيني كما توجد علاقة بينهما، حيث تزداد شدة التقصف الصلد بزيادة التقصف الهيدروجيني.

يحدث التقصف المصلد في مصافي تكرير النفط في مفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية والتكسير الهيدروجيني المصنوعة من سبائك الفولاذ الحاوية على الكروم/موليبديوم. (Guan, K., et al., 2017)

1-5-21-7: الكربنة Carburization

تحدث الكربنة عندما يخترق الكربون المترسب سبائك الفولاذ، وينتشر في بنيتها الحبيبية في درجات الحرارة المرتفعة. وتعتمد الكربنة على معدل انتشار الكربون العنصري داخل المعدن، ويزداد بسرعة مع زيادة درجات الحرارة، مما يؤدي إلى زيادة قابلية الفولاذ الفرايتي للتصلد، وبالتالي إلى هشاشة المعدن وتكسره أو تقصفه. يظهر هذا النوع من العطب في مصافي تكرير النفط عندما يترسب فحم الكوك على أنابيب الأفران في درجات الحرارة العالية.

بعض أشكال الكربنة تحدث بشكل موضعي على شكل تجاويف محشوة بالكربون، أو بشكل شامل على كامل سطح المعدن عندما يتعرض المعدن لدرجات حرارة مرتفعة بوجود مزيج من الهيدروجين والميثان وأول أوكسيد الكربون وثاني أوكسيد الكربون وهيدروكربونات خفيفة أخرى.

8-21-5-1: نزع الكربون Decarbonization

يحدث نزع الكربون عندما تتعرض سبائك الفولاذ لدرجات حرارة مرتفعة بوجود مواد تتفاعل مع الكربون الموجود في السبيكة، مما يؤدي إلى إزالة الكربون من السطح الخارجي للمعدن، وبالتالي إضعاف خصائصه من حيث المتانة ومقاومته للشد والكلل والصلادة..

قد ينتج عن تعرض المعدات لدرجات الحرارة المرتفعة مشكلات ذات عواقب قد تكون مدمرة على معدات مصافي تكرير النفط، وبما أن الهيدروكربونات في درجات الحرارة المرتفعة تكون عادة في الأنابيب والمعدات التي تعمل تحت ضغوط عالية فإن أي تسرب للمواد إلى الجو في هذه الظروف سيؤدي إلى اشتعالها ذاتياً.

22-5-1: الأعطال الميكانيكية Mechanical failures

تحدث الأعطال الميكانيكية نتيجة تعرض المعدات إلى ظروف تشغيل قاسية من درجات حرارة وضغط تفوق الحد الأقصى المحدد في الخصائص الميكانيكية للمعدن.

وقد يظهر التلف الميكانيكي في المعدات الجديدة نتيجة خلل في التصنيع، أو بسبب استخدام سبائك غير مناسبة لظروف التشغيل أو البيئة المحيطة بالمعدن.

1-22-5-1: التصدع الهش Brittle Fracture

يحدث التصدع الهش بشكل مفاجئ، أثناء وجود المعدات تحت تأثير إجهادات تراكمية أو مطبقة في درجات الحرارة المنخفضة، وذلك نتيجة فقدان المعدن لخصائصه التعدينية كاللدونة Ductility والمتانة. وأكثر الأنواع المعرضة لهذا النوع من التلف هي الفولاذ الكربوني، وسبائك الفولاذ المقاوم للصدأ المنخفضة التسبيك.

يحدث التصدع الهش على شكل شق مستقيم بدون تفرعات، وغالباً ما يظهر أثناء عملية ضغط المعدات بالماء لاختبار إحكامها Hydrotest (API, 2011). يبين الشكل 1-35 نماذج تصدع هش أثناء اختبار الضغط بالماء.

الشكل 1-35: نماذج تصدع هش أثناء اختبار الضغط بالماء

تصدع هش في أنبوب من الفولاذ الكربوني — تصدع هش في هيكل وعاء من الفولاذ الكربوني

المصدر: API, 2011

أهم **العوامل المؤثرة في حدوث التصدع الهش**، هي ما يلي: (API- 571, 2011)

- متانة المعدن Toughness التي تقاس باختبار Charpy[1]
- حجم وشكل الجريان في المعدات، وتركيز تأثير الإجهاد الناتج عن الجريان.
- كمية الإجهاد التراكمي والمطبق على المعدن
- حجم حبيبات المعدن ونقاوتها من الشوائب
- سماكة المعدن المعرض للإجهاد فكلما ارتفعت السماكة تزداد مقاومة المعدن للتصدع الهش

أما أهم **إجراءات الوقاية من حدوث التصدع الهش** فهي ما يلي:

- استعمال معادن ملائمة لظروف التشغيل في درجات الحرارة المنخفضة والإجهادات المطبقة.
- تطبيق طريقة المعالجة الحرارية لمناطق اللحام.
- ضبط وتعديل ظروف التشغيل (ضغط، ودرجات حرارة) إن أمكن.
- إجراء عمليات تفتيش فني دورية على المعدات التي تتعرض للإجهادات العالية.

1-5-22-2: الزحف Creep والتمزق الإجهادي Stress Rupture

يحدث الزحف عندما تتشوه مكونات المعدن ببطء مع الزمن تحت تأثير حمل أدنى من جهد الخضوع Yield stress في درجات الحرارة العالية، مما يؤدي إلى حدوث التمزق. وهذا

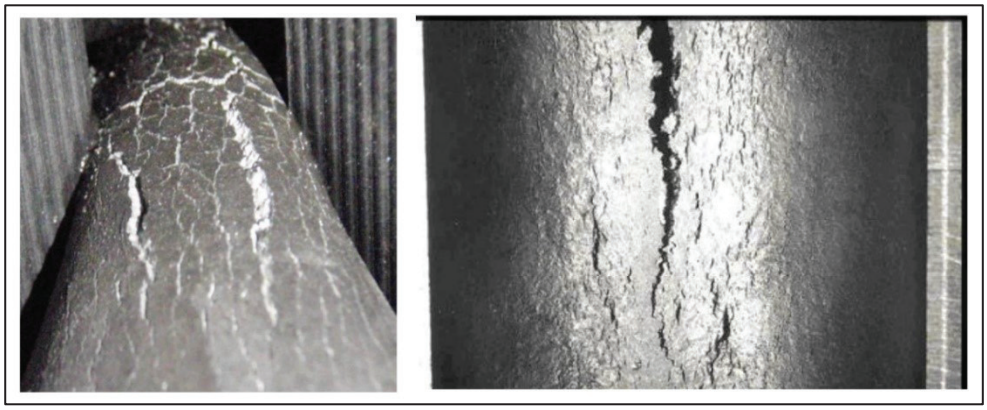
[1] اختبار تشاربي هو قياس مقدار القوة التي تؤدي إلى كسر وتصدع عينة المعدن.

التلف يمكن أن يصيب كافة المعادن والسبائك. ويلاحظ في مصافي النفط في المعدات التي تعمل في درجات الحرارة المرتفعة، منها:

- أنابيب الأفران، وحلقات دعم وتعليق أنابيب أفران اللهب المفتوح
- مفاعلات وأفران وحدات التهذيب بالعامل الحفاز
- الأجزاء الداخلية للمنشط Regenerator، وبرج التجزئة ومفاعل وحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC
- مفاعلات وأنابيب أفران وحدات التهذيب البخاري Steam reforming
- نقاط لحام أنواع مختلفة من المعادن، حيث يحدث الزحف عند لحام الفولاذ الفرايتي مع الأوستنايتي، نتيجة الفرق في إجهادات التمدد الحراري.

يظهر الزحف على سطح المعدن في مراحله الأولى على شكل انتفاخ يتضخم مع الزمن إلى أن يحدث التمزق. يبين الشكل 1-36 نماذج التمزق الإجهادي في أنابيب الأفران.

الشكل 1-36: نماذج التمزق الإجهادي في أنابيب الأفران



المصدر: During, E., 2018

أهم **العوامل المؤثرة في معدل الزحف** هي الزمن، والحمل، ودرجة الحرارة، ونوع المعدن أو السبيكة.

يمكن الوقاية من الزحف والتمزق الإجهادي باختيار المعادن والسبائك المناسبة، وتدقيق التصاميم الهندسية للتأكد من عدم وجود إجهادات على المعدات والأنابيب، ومراقبة ظروف التشغيل لتفادي حدوث الانسداد وتراكم الرواسب على سطوح الأنابيب التي تعيق التبادل الحراري، وتساهم في إحماء المعدن، وظهور النقاط الملتهبة Hot spots، وإجراء الفحص العيني الدوري، وقياس سماكة المعدن للتأكد من عدم وجود انتفاخات.

1-5-22-3: الكلل الحراري Thermal Fatigue

يحدث الكلل الحراري نتيجة تعرض المعدن لإجهادات دورية Cyclic ناتجة عن تغيرات متكررة في درجات الحرارة. ويكون التلف على شكل كسور يمكن أن تحدث في أي مكان من الأجزاء المعدنية التي تكون فيها الحركة النسبية للتمدد مقيدة. يبين الشكل 1-37 كلل حراري في جسم صمام كروي بتأثير حرارة البخار المحمص Superheated steam

الشكل 1-37: كلل حراري في جسم صمام كروي بتأثير حرارة البخار المحمص

المصدر: During, E., 2018

تعتمد شدة الكلل الحراري على زمن تعرض المعدن للإجهادات الحرارية، وعدد مرات تكرار هذه التغيرات، ومقدار الفرق في درجات الحرارة. كما تعتمد شدة التلف على الشكل الهندسي لسطح المعدن، فعلى سبيل المثال، عندما تتعرض المعدات ذات السماكة العالية للتغير في درجة الحرارة يحدث تدرج حراري عبر سطح المعدن أو على طول المعدات، مما يؤدي إلى تنامي الإجهاد الحراري.

من أكثر أماكن حدوث الكلل الحراري في مصافي النفط هي نقاط مزج التيارات الباردة مع الساخنة، كنقطة دخول الهيدروجين إلى وحدة المعالجة الهيدروجينية، أو عند نقاط حقن المياه المتكاثفة في خطوط بخار الماء المحمص لخفض درجة حرارته. كما يحدث التشقق الناتج عن الكلل الحراري في هيكل أوعية الفحم في وحدات التفحيم المؤجل، نتيجة تكرار عملية تبريد وتسخين الأوعية، فيظهر على شكل تحدب Plugging في هيكل وعاء الفحم. (Ruparel, S., & Bansode, B., 2011) يبين الشكل 1-38 نماذج الكلل الحراري.

الشكل 1-38: نماذج الكلل الحراري

تحدب هيكل وعاء الفحم في وحدة التفحيم المؤجل بسبب الكلل الحراري

تشققات كلل حراري في نقطة التقاء الهيدروجين مع الهيدروكربونات الساخنة في وحدة المعالجة الهيدروجينية

المصدر: Ruparel, S., & Bansode, B., 2011

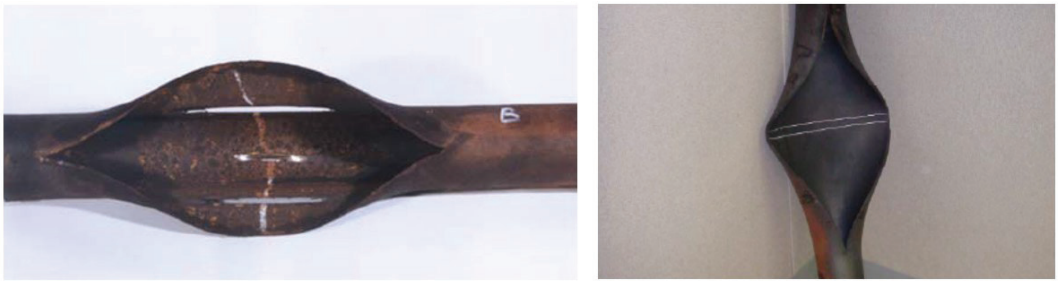
أفضل طرق الوقاية من الكلل الحراري هي من خلال التصميم والتشغيل للحد من الإجهادات الحرارية والتغيرات الدورية، فمن خلال التصميم يمكن مراعاة الإنتقال التدريجي في درجات الحرارة. أما فيما يتعلق بضبط ظروف التشغيل فيتم من خلال تنظيم معدلات التسخين والتبريد وخصوصاً أثناء عمليات إقلاع وتوقيف الوحدات.

4-22-5-1: التمزق الإجهادي-فرط الإحماء قصير المدى Short Term Overheating-Stress Rupture

التمزق الإجهادي هو تشوه دائم يصيب المعادن والسبائك نتيجة تعرضها لمستويات إجهاد منخفضة وفرط إحماء موضعي، يؤدي غالباً إلى حدوث انتفاخ bulging وتمزق.

من أهم **العوامل المؤثرة في حدوثه التمزق الإجهادي-فرط الإحماء قصير المدى** هي درجة الحرارة والزمن والإجهاد، حيث يزداد الزمن اللازم لحدوث التلف كلما انخفض الضغط الداخلي أو الإجهاد، إلا أن الانتفاخ والتشوه يمكن أن يحدث بتأثير إجهادات منخفضة مع ارتفاع درجات الحرارة، كما أن نقص سماكة المعدن نتيجة التآكل يساهم في زيادة شدة الإجهاد، وبالتالي تخفيض الزمن اللازم لحدوث التلف. يبين الشكل 1-39 نماذج تمزق إجهادي ناتج عن فرط الإحماء على المدى القصير

الشكل 1-39: نماذج تمزق إجهادي ناتج عن فرط الإحماء على المدى القصير



انتفاخ وتمزق أنبوب فرن وحدة تكسير هيدروجيني نتيجة فرط الإحماء بسبب انقطاع مرور المادة عبر الأنبوب مع استمرار عمل الحراقات

المصدر: During, E., 2018

من أكثر **أماكن حدوث التمزق الإجهادي الناتج عن فرط الإحماء قصير المدى** في مصافي النفط هي:

- أنابيب أفران اللهب المفتوح نتيجة ارتفاع درجات حرارة سطح الأنابيب إلى أعلى من القيم التصميمية المسموحة، أو ارتطام لهب الحراقات بأنابيب الفرن.
- مفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية نتيجة فرط إحماء أسرة العامل الحفاز التي تنتج عن نقص التبريد بالهيدروجين، أو سوء توزيع الجريان داخل المفاعل.
- المعدات المبطنة بمواد عازلة للحرارة في وحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC ووحدات استرجاع الكبريت SRU، حيث يحدث فرط إحماء موضعي نتيجة تلف مواد العزل الحراري أو زيادة لهب الحراقات.

للوقاية من حدوث التمزق الإجهادي الناتج عن فرط الإحماء القصير المدى يمكن اتباع الإجراءات التالية:

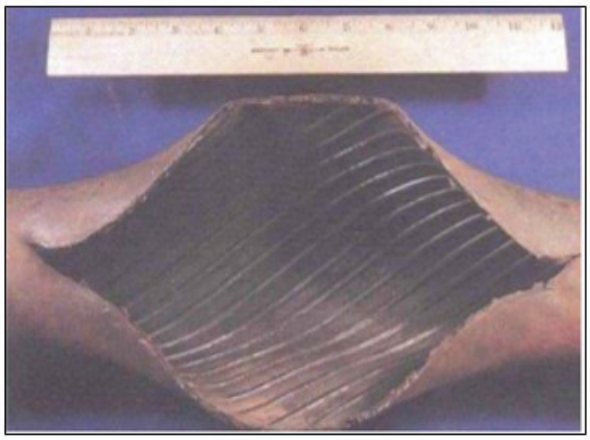
- اتباع نظام إدارة لحراقات الأفران، والتحكم بالانسداد وتوضع الرواسب على سطوح أنابيب الفرن لتفادي النقاط الملتهبة الموضعية.
- الاهتمام بتصميم وتشغيل مفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية، وتركيب مقاييس حرارية على أسرة العامل الحفاز Catalyst beds لمراقبة نقاط فرط الإحماء وتفادي حدوثها.
- إجراء صيانة دورية على البطانة القرميدية لتفادي حدوث فرط الإحماء في الأماكن التالفة.

1-5-22-5: حاجز بخار الماء Steam blanketing

يعتمد مبدأ عمل مراجل توليد بخار الماء على التوازن بين الطاقة الحرارية الناتجة عن حرق الوقود في الحراقات وبين توليد بخار الماء ضمن الجدار المائي داخل أنابيب المرجل، حيث ينشأ عن ذلك تشكل فقاعات من بخار الماء على السطح الداخلي للأنبوب فيقوم السائل المتحرك بإزاحة هذه الفقاعات بعيداً عن مكانها. أما عندما يضطرب التوازن فإن بعض الفقاعات تنضم إلى بعضها مشكلة حاجزاً يمنع تدفق السائل، مما يؤدي إلى فرط إحماء الأنبوب، وبالتالي تمزقه خلال فترة زمنية قصيرة لا تتجاوز بضعة دقائق. وهذا النوع من التلف يشبه حالة التمزق بسبب الإحماء على المدى القصير. (Harini, R., & Rao, T., 2016)

يحدث التمزق الناتج عن حاجز بخار الماء في وحدات توليد البخار، والمبادلات الحرارية لاسترجاع الطاقة الفائضة في وحدات استرجاع الكبريت، وفي وحدات التهذيب البخاري لإنتاج الهيدروجين، وفي أفران تحميص البخار Superheater، أثناء مراحل الإقلاع والتوقيف، عندما يحجز المتكاثف مرور بخار الماء عبر أنابيب الفرن. يبين الشكل 1-40 تمزق أنبوب في مرجل بخاري بسبب تشكل حاجز بخار الماء.

الشكل 1-40: تمزق أنبوب بسبب تشكل حاجز بخار الماء



المصدر: During, E., 2018

للوقاية من حدوث التمزق الناتج عن حاجز بخار الماء يمكن اتباع الإجراءات التالية:

- تنظيم عمل حراقات الأفران لتفادي ارتطام اللهب بسحط الأنابيب.
- الاهتمام بجودة بمواصفات مياه تغذية المراجل BFW
- إجراء الفحص العيني الدوري لأنابيب مولدات البخار لكشف وجود انتفاخات.

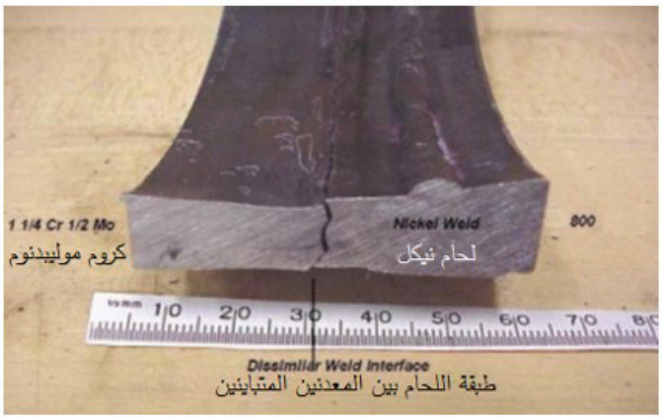
1-5-22-6: تشقق لحام المعادن المتباينة Dissimilar Metal Weld Cracking

يحدث تشقق لحام المعادن المتباينة من الفولاذ عند لحام معدنين أحدهما من الفولاذ الأوستنايتي (المجموعة 300، وسبائك النيكل)، والثاني من الفولاذ الفرايتي (الكربوني، أو سبائك

الفولاذ المنخفضة التسبيك) وذلك عندما تتعرض منطقة اللحام إلى درجات حرارة مرتفعة، فيحدث التشقق في جهة الفولاذ الفرايتي. ويمكن أن ينتج التشقق عن الزحف Creep، أو عن الكلل Fatigue، أو التشقق الإجهادي الكبريتيدي Sulfide Stress Cracking أو الانفصال الهيدروجيني Hydrogen disbonding.

من أهم العوامل المؤثرة في تشقق لحام المعادن المتباينة هي نوع قضيب اللحام المستخدم لربط المعدنين، ومعدل التسخين والتبريد، ودرجة حرارة المعدن، وزمن التعرض لدرجات الحرارة المرتفعة، ووجود عيوب في الشكل الهندسي للحام.

الشكل 1-41: نموذج تشقق لحام المعادن المتباينة



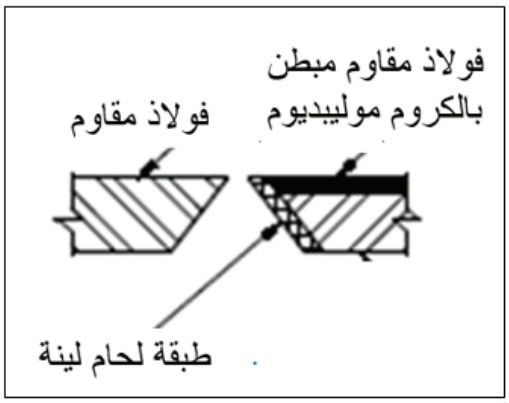
المصدر: API, 2011

يبين الشكل 1-41 نموذج تشقق لحام المعادن المتباينة المعدن الأول (15 كروم 0.5 موليبديوم)، والثاني (نيكل 800H) على الخط الخارج من مبادل حراري في وحدة نزع الألكلة بالهيدروجين، يعمل في درجة حرارة مرتفعة (460 م°)، وضغط جزئي للهيدروجين 200 باوند/البوصة المربعة.

للوقاية من حدوث تشقق لحام المعادن المتباينة يمكن اتباع الإجراءات التالية:

- اختيار أنواع قضبان لحام ملائمة لنوع المعدن من حيث معامل التمدد الحراري.
- تليين جهة المعدن الفرايتي من الوصلة باستعمال معادن مالئة من الفولاذ المقاوم أو سبائك النيكل، ثم إجراء معالجة حرارية لخفض صلادة المعدن قبل عملية وصل معدنين مختلفين في معامل التمدد الحراري في المعدات التي تعمل في درجات حرارة مرتفعة. يبين الشكل 1-42 تفاصيل عملية لحام معدنين مختلفين.

الشكل 1-42: تفاصيل عملية لحام معدنين مختلفين



المصدر: API, 2011

1-5-22-7: الصدمة الحرارية Thermal Shock

الصدمة الحرارية هي شكل من أشكال التشقق الناتج عن الكلل الحراري، تحدث عندما تتعرض المعدات لإجهادات حرارية عالية وغير منتظمة خلال فترة زمنية قصيرة نسبياً نتيجة الفروق في التمدد أو التقلص. فعندما يتم كبح التمدد أو التقلص تنشأ إجهادات أعلى من مقاومة الخضوع Yield strength. وتحدث الصدمة الحرارية عادة عندما يلامس الماء البارد سطح معدن ساخن، أو عندما تتعرض المعدات للحريق. (API, 2011)

يؤثر في شدة الصدمة الحرارية العوامل الرئيسية التالية:

- مقدار الفرق بين درجات الحرارة أثناء الصدمة، ومعامل التمدد الحراري للمعدن.
- عدد مرات تعرض المعدن للصدمة الحرارية.
- نوع المعدن من حيث خصائص التمدد الحراري. فعلى سبيل المثال، تتميز سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ بارتفاع معامل التمدد الحراري مقارنة بالفولاذ الكربوني، وسبائك النيكل، لذلك تكون أكثر قابلية للتأثر بالصدمة الحرارية.
- سماكة المعدن، فكلما ارتفعت سماكة المعدن ازداد التدرج الحراري، وبالتالي تزداد شدة الصدمة الحرارية.

تتركز احتمالات حدوث الصدمة الحرارية في معدات وأنابيب الوحدات التي تعمل في درجات الحرارة المرتفعة، مثل وحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع، ووحدات التفحيم، ووحدات التهذيب بالعامل الحفاز، ووحدات المعالجة الهيدروجينية. وفي نقاط حقن المواد الباردة في الأنابيب والمعدات الساخنة.

يمكن تفادي حدوث الصدمة الحرارية باتباع الإجراءات التالية:

- تفادي انقطاع الجريان المفاجئ في الأنابيب الساخنة.
- مراجعة التصاميم للتأكد من عدم وجود إعاقات تمنع حركة التمدد، وتركيب وصلات تمدد في الأماكن المحتمل تعرضها للصدمات الحرارية.

1-5-22-8: الكلل التآكلي Corrosion Fatigue

تتعرض المعادن والسبائك للتلف او التصدع عندما يطبق عليها إجهادات متكررة أو دورية حتى في غياب الوسط الأكال. لذلك يعرف الكلل التآكلي بانخفاض الزمن اللازم لتلف

المعدن في وسط أكال. بخلاف التآكل الإجهادي التشققي SCC، يحدث الكلل التآكلي بشكل متساو في كل من المعادن النقية وسبائكها، ولا ينحصر حدوثه في أوساط معينة. أي أن البيئة التي تؤدي إلى حدوث تآكل عام في المعادن أو السبائك يمكن أن تؤدي إلى حدوث كلل تآكلي.

يمكن تصنيف العوامل المؤثرة في الكلل التآكلي ضمن ثلاث مجموعات، ميكانيكية، وتعدينية، وبيئية. (Ahmad, Z., 2006)

- **العوامل الميكانيكية**، وتتكون من شدة الإجهاد Stress Intensity، ومقدار تردد الحمل الدوري Cyclic load frequency، ونسبة الإجهاد.
- **العوامل التعدينية**، وتتكون من البنية المجهرية، والمكونات الداخلة في تركيب السبيكة، ودرجة المعالجة الحرارية، والصلادة.
- **العوامل البيئية**، وتتكون من درجة حرارة الوسط، ونوع المواد الأكالة وتركيزها، والرقم الهيدروجيني pH.

1-6: خلاصة الفصل الأول

يحدث التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات بأشكال عديدة ومتشعبة، ويمكن تصنيفها ضمن مجموعات عامة تحدث في معظم الصناعات الكيميائية تشمل، تآكل غاز ثاني أكسيد الكربون، وتآكل كبريتيد الهيدروجين، والتآكل الغلفاني، والتآكل تحت الترسبات، أو الشقوق، والتآكل الإجهادي، والتآكل الناتج عن التعرية، والتآكل التجويفي، والتآكل بين الحبيبات، والتآكل الانتقائي، والتآكل الإجهادي التشققي SCC. وهناك أشكالاً أخرى خاصة تتعلق بخصائص وظروف عمليات التكرير، ونوع المواد الأكالة الموجودة في النفط الخام ومشتقاته، كالتآكل الكبريتيدي، والتآكل الهيدروجيني، وتآكل الحموض النافثينية، وتآكل المياه الحامضية، وتآكل وحدات الأمين، وتآكل الحموض البوليثيونية، والتآكل الناتج عن مركبات الكبريت، وغيرها.

كما تتعرض معدات صناعة التكرير والبتروكيمياويات إلى أعطال ناتجة عن تعرضها لظروف تؤدي إلى حدوث خلل في البنية التعدينية للمعادن والسبائك، أو أعطال ميكانيكية ينتج عنها أضراراً جسيمة.

الفصل الثاني

طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

مقدمة

تستخدم صناعة تكرير النفط والبتروكيماويات قدراً كبيراً من الأنابيب والمضخات والصمامات وأوعية الضغط العالي والمبادلات الحرارية المصنّعة من معادن مختلفة قابلة للتآكل والتكسر في أوساط أكالة. وبما أنه من المستحيل إيقاف التآكل بشكل كامل، لذلك تنصب الجهود على تخفيفه وإبطاء سرعته، بهدف حماية المعدات وإطالة عمرها الزمني بأفضل الطرق، وأقل التكاليف.

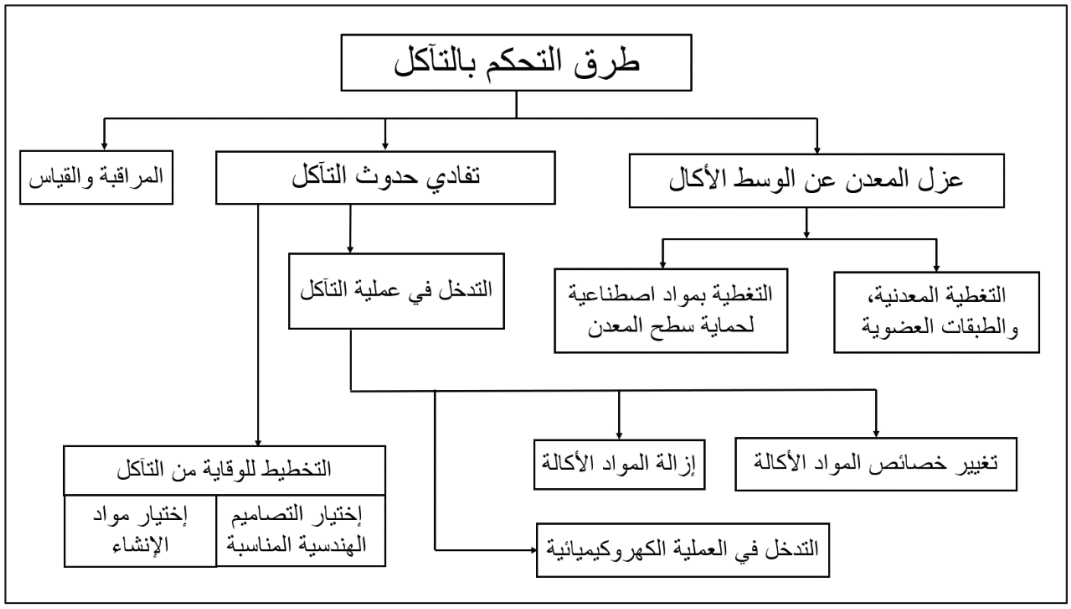
لتطبيق إجراءات التحكم بالتآكل فوائد عديدة، يأتي في مقدمتها تفادي الخسائر الناتجة عن صيانة واستبدال المعدات المتآكلة، كما يمكن أن تساهم في تخفيف الأخطار المحتملة من التوقف الطارئ للمعدات وخسارة الإنتاج، والأضرار التي يمكن أن تنتج عن تسرب المواد السامة إلى البيئة. (Debolt, B., 2018)

تصنف طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات ضمن عدة مجموعات، يمكن تطبيقها منفردة أو مجتمعة، وهي:

- اختيار مواد الإنشاء المناسبة للبيئة التي ستستخدم فيها المعدات.
- اختيار تصاميم هندسية مناسبة قبل الإنشاء
- عزل المعدن عن الوسط الأكال باستخدام الطلاءات، أو تغطية سطح المعدات المعرضة للتآكل.
- التدخل في عملية التآكل من خلال تغيير خصائص المواد الأكالة، أو التدخل في العملية الكهروكيميائية، كالمعالجة الكيميائية، وحقن موانع للتآكل.
- المراقبة المستمرة لاستكشاف خطر التآكل في المراحل المبكرة وإيقاف تفاعلاته غير المرغوبة.(JCCP, 2009)

يبين الشكل 2-1 طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات.

الشكل 2-1: طرق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات



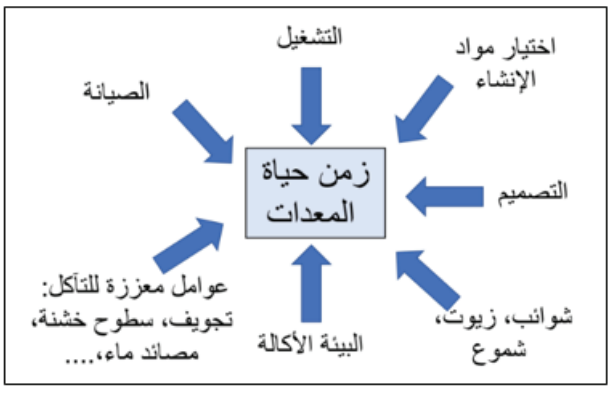
المصدر: Maac, P., & Peicker, P., 2011

2-1: اختيار التصميم الهندسي

على الرغم من عدم وجود طرق لحساب عوائد الاستثمارات التي تنفق على تطبيق إجراءات التحكم بالتآكل إلا أنه من المؤكد أن اتخاذ الإجراءات الوقائية في مرحلة التصميم والإنشاء سيؤدي إلى تحسين جاهزية المعدات، وتفادي التوقفات الطارئة التي ينتج عنها خسائر باهظة في الإنتاج. (Bob, A., 2016)

إن التصميم المناسب للمعدات يمكن أن يساعد في حماية منشآت التكرير والبتروكيماويات من مشكلات التآكل والحد من انعكاساتها الخطيرة. كما أن وجود ثغرات في عملية التصميم يمكن أن يؤدي إلى تسريع تفاعلات التآكل بعد فترة وجيزة من إدخال المعدات في العمل، حتى في حالة اختيار مواد إنشاء مقاومة للتآكل. وغالباً ما تحدث هذه الثغرات عندما يوجه المصمم معظم اهتمامه في تحقيق الأداء الفني، بينما يكون تركيزه ضعيفاً على العوامل الأخرى المؤثرة في العمر التصميمي للمعدات. يبين الشكل 2-2 العوامل المؤثرة في عمر المعدات.

الشكل 2-2: العوامل المؤثرة في عمر المعدات



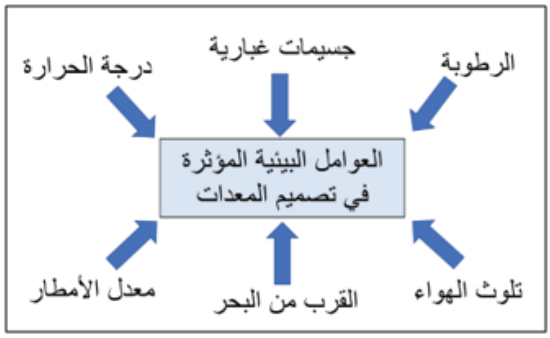
المصدر: Ahmad, Z., 2006

2-1-1: العوامل التي يجب أخذها بالاعتبار أثناء تصميم المعدات

عند تصميم المعدات يجب الأخذ بعين الاعتبار كافة الظروف التي يمكن أن تطرأ عليها في أي وقت من عمرها الزمني المفترض، والتي تساعد المصمم على تحديد نسبة السماكة التي يجب إضافتها الى السماكة اللازمة لمقاومة الإجهادات الميكانيكية والمؤثرات الكيميائية الأكالة. من أهم هذه العوامل على سبيل المثال: (Chandler, K. et al, 2015)

- **طبيعة الموقع الذي ستركب فيه المعدات**، فيما إذا كان في مكان مغلق أو مفتوح أو في منطقة بحرية، وذلك لتحديد الظروف الجوية وتركيز الملوثات الهوائية، مثل ثاني أوكسيد الكربون، وأكاسيد الكبريت SO_2، و SO_3 التي تنتج عن حرق الوقود، وكبريتيد الهيدروجين H_2S والأمونيا NH_3، والكلوريد CL^-. يبين الشكل 2-3 العوامل البيئية المؤثرة في تصميم المعدات.

الشكل 2-3: العوامل البيئية المؤثرة في تصميم المعدات



المصدر: Ahmad, Z., 2006

- **الصدمات والاهتزازات** التي أصابت المعدات أثناء النقل من المصنع إلى موقع المصفاة، أو أثناء التركيب والإنشاء. ومعدلات الاهتزاز الدنيا والقصوى التي ستتعرض لها المعدات أثناء وجودها في العمل.(Schweitzer, P., 2010)
- **تأثير تجارب الأداء والاختبار بالضغط** التي يمكن أن تؤدي إلى فرط الإجهاد على معدن المعدات، واحتمال حدوث تآكل بتأثير سوائل الاختبار.
- **انحرافات ظروف التشغيل** المحتملة.
- **تأثير عمليات الصيانة**، بما في ذلك التعديلات والإصلاحات التي يمكن إجراؤها.
- **الإجهادات الثابتة المتوقعة** والتي يمكن أن تؤدي إلى إضعاف الخصائص الميكانيكية للمعدن، علاوة على إمكانية حدوث التآكل التشققي الإجهادي SCC.
- **إمكانية تأثر المعدن أو السبيكة بالهيدروجين الذري** الذي يمكن أن يتشكل نتيجة التفاعلات المهبطية أثناء عملية التآكل، مثل اختراق الهيدروجين الذري للمعدن الذي يؤدي إلى حدوث تشققات يمكن أن تؤدي إلى حدوث كوارث مدمرة.

- **ظروف تشغيل العملية** من درجات حرارة وضغوط في كافة الحالات المحتملة، سواء في التشغيل النظامي أو أثناء التوقف الاضطراري.
- **درجة حرارة السطح الخارجي للمعدات** وتحديد مدى الحاجة إلى عزل حراري خارجي ونوعه.

2-1-2: شروط نجاح إجراءات التحكم بالتآكل في مرحلة التصميم

يحتاج اتخاذ القرار النهائي لتصميم المعدات واختيار المواد الإنشائية الأنسب للتحكم بالتآكل إلى درجة كبيرة من المحاكمة الهندسية والخبرة العملية الكافية لفريق العمل. حيث أن نقص خبرة المصمم قد تؤدي إلى حدوث مشكلات تآكل ناتجة عن أخطاء في التصميم، كالاعتماد على المعادلات في حساب معدل التآكل المتوقع دون النظر في الظروف التي يمكن أن تؤدي إلى تسارع عملية التآكل بمعدلات تفوق المستويات المقدرة بالحسابات المعروفة. فعلى سبيل المثال، يعتبر بعض المهندسين أن التآكل عملية واحدة ومنتظمة، بغض النظر عن احتمال وجود تآكل موضعي يمكن أن يؤدي إلى حدوث أعطال غير متوقعة مثل التآكل النقري، والتآكل التجويفي.

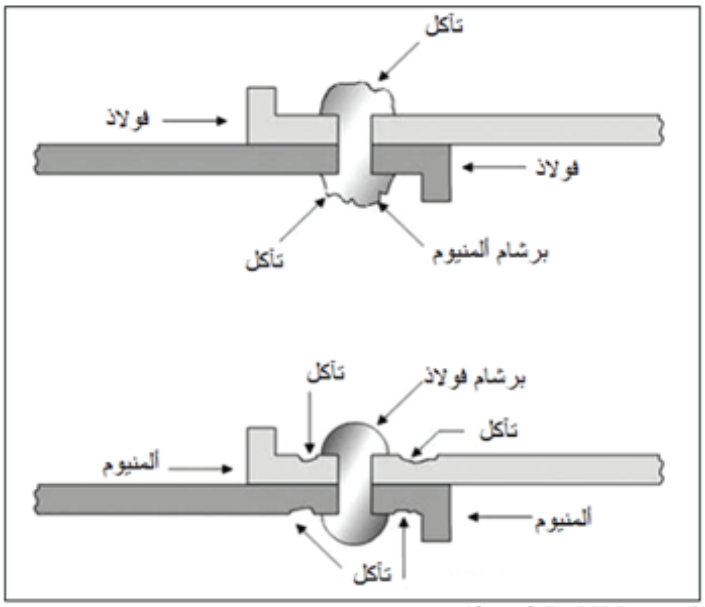
من الأخطاء الأخرى التي يقع فيها مهندسو التآكل الاعتقاد أن المعادن والسبائك المتماثلة في نسب المكونات الأساسية تظهر مقاومة واحدة للتآكل في أوساط متشابهة، دون الأخذ بالاعتبار تأثير الاختلاف في طرق المعالجة الحرارية. (Craig, B., et al., 2006)

يمكن تخفيف معدل التآكل باختيار التصميم المناسب، من خلال الإجراءات التالية: (Topilinskij, P., 2007)

- **مراعاة وضع منظومة تصريف المياه من أسفل الأوعية**، مع الأخذ بالاعتبار سهولة تنظيفها وصيانتها في المستقبل.
- **سهولة استبدال الأجزاء التالفة** وخاصة في المعدات التي تتعرض لحركة دائمة كالمضخات والضواغط.
- **تجنب الانحناءات الحادة** في منظومة الأنابيب. (Schweitzer, P. 2010)
- **تجنب حدوث الاهتزاز** في أنابيب المبادلات الحرارية.
- **تجنب الوصلات بين القطع** التي تساهم في حدوث الصدأ.

- **استخدام اللحام بدلاً من البراغي في التوصيلات،** حيث تفضل طريقة اللحام واللصق على البراشيم والبراغي عند الربط بين القطع. او اللجوء الى عزل المعدنين المختلفين عن بعضهما بعازل يمنع تلامسهما الذي يؤدي إلى تشكيل خلية غلفانية. أما إذا كان من الضروري استخدام معدنين غير متماثلين، فيجب اختيارهما بحيث يكونا متقاربين في السلسلة الغلفانية أو ان تكون المساحة المصعدية كبيرة مقارنة بالمساحة المهبطية. لأنه لو حدث العكس، تصبح كثافة التيار عبر المساحة المصعدية كبيرة، مما يؤدي الى حدوث التآكل بمعدل أعلى. يبين الشكل 2-4 تآكل ناتج عن وصل معدنين مختلفين بالبراشيم بدون عازل.

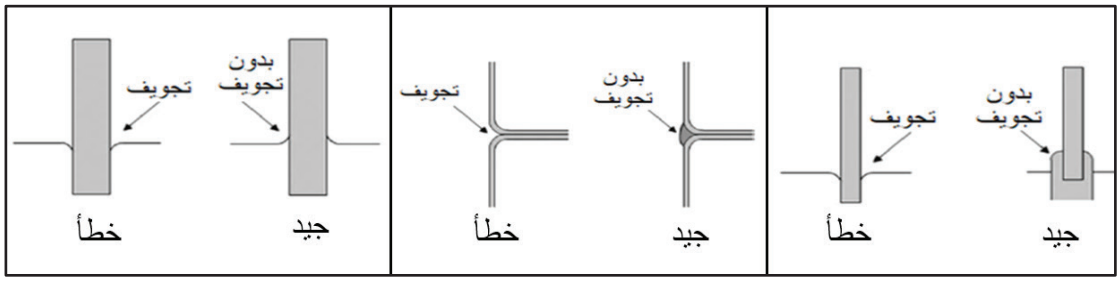
الشكل 2-4: تآكل ناتج عن وصل معدنين مختلفين بالبراشيم بدون عازل



المصدر: Ahmad, Z., 2006

- **تجنب الأسطح الافقية والتجاويف،** ومراعاة أن تكون الأسطح المعرضة للتآكل صغيرة قدر الإمكان. يبين الشكل 2-5 نماذج تصاميم تحتوي على تجاويف تؤدي إلى التآكل.

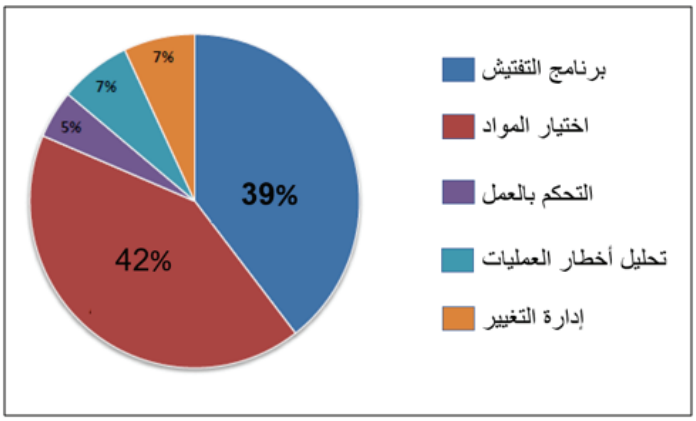
الشكل 2-5: نماذج تصاميم تحتوي على تجاويف تؤدي إلى التآكل



2-2: اختيار مواد الإنشاء

تكتسب إجراءات الوقاية من التآكل في مرحلة اختيار مواد الإنشاء أهمية بالغة في تفادي حدوث المشكلات، وضمان المستوى المطلوب للأداء التشغيلي للوحدات. حيث أظهرت دراسة تحليلية أجريت على مائة حادثة وقعت في صناعة النفط والغاز والبتروكيماويات خلال عشرين سنة مضت أن 39% من الأعطال التي نتج عنها تسرب مواد ملتهبة وخسائر في الإنتاج كان سببها خطأ في اختيار مواد الإنشاء المناسبة لظروف العمل. يبين الشكل 2-6 نسب الأعطال التي أدت إلى وقوع حوادث توقف الإنتاج في وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات.

الشكل 2-6: نسب الأعطال التي أدت إلى وقوع حوادث توقف الإنتاج في وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات



المصدر: Jarvis, R., Goddard, A., 2016

يعتبر اختيار المواد المناسبة لبيئة العمل من أفضل وسائل الوقاية من التآكل، حيث تختلف مقاومة المعادن للتآكل تبعاً لخصائصها البنيوية. فعند اختيار المعدن المناسب للاستخدام في ظروف محددة لابد من معرفة الخصائص التي تحدد أدائه وكيفية استجابته للظروف السائدة في الخدمة. من أهم هذه الخصائص ما يلي: (Davis, J., 1998)

- **الخصائص الفيزيائية،** مثل الكثافة، والخصائص الحرارية، والمواصفات الشكلية.
- **الخصائص الكيميائية والكهربائية،** مثل مقاومة التآكل والأكسدة.
- **الخصائص الميكانيكية،** مثل مقاومة الشد Tensile Strength، وقابلية السحب أو الاستطالة (الليونة) Ductility، والصلادة Hardness، والمتانة Toughness.

1-2-2: مراحل عملية اختيار مواد الإنشاء

يعتبر اختيار مواد الإنشاء جزءاً مهماً من عملية تصميم المعدات، حيث أن وجود بعض الثغرات في هذه العملية يمكن أن يؤدي إلى حدوث مشكلات عديدة في المستقبل. ولهذا يجب أن تتم عملية اختيار مواد الإنشاء المناسبة لتصنيع المعدات حسب المعايير الدولية المعتمدة، واعتماداً على الخبرات السابقة، وعلى توصيات موردي المعدات. وأن تتم العملية بطريقة

منظمة ومخططة بمشاركة جماعية بين المشغلين ومهندسي الصيانة، ومهندسي المواد، حسب المراحل الأساسية التالية: (GarvericK, L., 2011)

- مراجعة شروط تشغيل المعدات.
- تجميع البيانات الخاصة بمقاومة المواد للتآكل.
- إجراء اختبار لاختيار المواد المناسبة عند الضرورة باستخدام عينات اختبار من المعدن، أو بواسطة الوحدات التجريبية المصغرة Pilot Plant.
- تقييم صلاحية المواد الإنشائية المقترحة.

2-2-1-1: مراجعة شروط تشغيل المعدات

تنطلق عملية اختيار مواد الإنشاء بتحديد العوامل المؤثرة في حدوث التآكل من خلال المراجعة الدقيقة لظروف تشغيل المعدات، وتحديد خصائص البيئة الأكالة الموجودة فيها، بما في ذلك احتمال وجود آثار من بعض المكونات، حيث أن وجود بعض المواد، حتى لو كانت بنسب بسيطة، يمكن أن يغير درجة مقاومة المعدن للتآكل في ظروف مماثلة من درجات الحرارة والضغط. فعلى سبيل المثال، تتميز سبيكة النيكل-مولبيديوم B-2 (UNS N10665) بمقاومة ممتازة للتآكل في الأوساط التي تحتوي على حمض الهيدروكلوريك بكافة التراكيز ودرجات الحرارة، ولغاية درجة الغليان، إلا أنها تتعرض لتآكل شديد عند وجود نسبة قليلة من شوارد المعدن المؤكسدة Oxidizing Metal Ions، مثل شوارد الحديد Fe^{3+} في البيئة المحيطة بالسبيكة. (GarvericK, L., 2011)

من أهم ظروف التشغيل التي يجب مراجعتها لاختيار مواد الإنشاء في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي درجات الحرارة، والضغوط، ومعدلات الجريان، ونوع المواد فيما إذا كانت سائلة أو غازية، ومواصفاتها، ودرجة نقاوتها، ونوع الجريان فيما إذا كان مستمراً أو متقطعاً، علاوة على مواصفات المواد المستخدمة للتبريد والتسخين، وخصائص البيئة الخارجية المحيطة بالمعدات. (GarvericK, L., 2011)

من الظروف الأخرى التي يجب أن تحظى بالاهتمام أثناء اختيار مواد الإنشاء تغيرات خصائص البيئة المحيطة بالمعدن في حالات التشغيل الطارئة، كعمليات التوقيف والإقلاع، فعل سبيل المثال، يعتبر الفولاذ الكربوني ملائماً لإنشاء المعدات والأنابيب التي تعمل في

الهيدروكربونات الغازية الخالية من المواد الأكالة، مثل الإيثلين، في ظروف درجات الحرارة العادية وتحت الضغط، إلا أن تأثير تخفيض الضغط السريع بعد عملية تنفيس المعدات والخطوط وصمامات الأمان إلى الجو يؤدي إلى خفض درجة حرارة المعدن إلى أدنى من القيمة التي يتحول فيها من حالة اللدونة إلى الهشاشة، مما يؤدي إلى تقصفه.

2-2-1-2: مراجعة التصاميم الهندسية

تهدف مرحلة مراجعة التصاميم الهندسية إلى تحديد حجم المعدات، وتقييم مدى أهميتها من حيث حساسية تأثيرها على استمرار العملية الإنتاجية. فاختيار المواد الإنشائية لخزان بسيط منفرد لا يحتاج نفس الاهتمام اللازم لاختيار المواد اللازمة لإنشاء مفاعل في وحدة معالجة هيدروجينية يحتوي على مواد خطرة سريعة الاشتعال ينتج عن تسربها كوارث خطيرة في حالة حدوث تآكل، أو عند اختيار مواد لإنشاء أنبوب في منظومة تعمل باستمرار يؤدي توقفها إلى توقيف معدات أو وحدات لاحقة مهمة قد ينتج عنه خسائر كبيرة في الإنتاج.

كما لمراجعة التصاميم الهندسية أهمية كبيرة في خفض تكاليف عمليات الصيانة التي يمكن إجراؤها أثناء وجود المعدات في العمل. فعلى سبيل المثال، يمكن لاختيار نوع المعدن المناسب للوصلات وبعض القطع الملحقة ببعض الأجهزة، المصممة بحيث تتحمل إجهادات مستمرة، أن يساهم في خفض عدد مرات إصلاحها أو استبدالها، كشفرات المضخات والضواغط Blades.

2-2-1-3: تجميع البيانات الخاصة بمقاومة المواد للتآكل

لاختصار الوقت والجهد يمكن الاعتماد على المعايير والمنشورات التي تصدرها الهيئات المختصة، مثل الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد ASTM[1]، والرابطة الوطنية الأمريكية لمهندسي التآكل NACE[2]، أو المعيار البريطاني BS[3]، أو الألماني DIN، وتتضمن معلومات مفصلة عن خصائص المعادن والسبائك ومقاومتها للظروف الأكالة، وذلك اعتماداً على خبرات سابقة، علاوة على توصيات الشركات المصنعة للمعادن والمعدات التي تتضمن التوصيات والشروط التي يجب اتباعها لحماية المعادن من التآكل.

[1] American Society for Testing and Materials
[2] National Association of Corrosion Engineers
[3] Britch Standard

2-2-1-4: تقييم صلاحية المواد المحتملة

بعد تحديد الخصائص الكيميائية للبيئة المحيطة بالمعدن ومراجعة ظروف التشغيل وتصميم المعدات تأتي مرحلة إعداد قائمة بالخيارات الممكنة لمواد الإنشاء. بعد ذلك يجري تقييم هذه الخيارات وترتيبها حسب الأفضلية، واستبعاد المعادن والسبائك غير الملائمة لبيئة العمل أو شكل التآكل المتوقع. (Craig, B., et al., 2006)

لاتخاذ القرار النهائي في اختيار المعدن الأنسب، يجب تقييم أداء المعادن المحتملة في المختبر، بوضع عينة من المعدن (كوبون) في ظروف مماثلة للبيئة التي سيعمل بها من حيث خصائص السائل الكيميائية، ودرجات الحرارة والضغط. بعد مرور فترة من الزمن، لا تقل عن أسبوع يحسب معدل التآكل اعتماداً على مقدار خسارة الوزن ومساحة سطح العينة بعد تنظيفها، ويعبر عادة عن معدل التآكل بالملليمتر من سماكة سطح المعدن، أو البوصة أو الميلز Mils الذي يساوي (0.001 بوصة) في السنة. كما يجري فحص الكوبون بالمجهر للكشف عن احتمال وجود تآكل موضعي مثل التآكل النقري أو التجويفي، أو التآكل بين الحبيبات Intergranular، أو التآكل الإجهادي التشققي SCC.

ويفضل في حالة توفر الإمكانية، إجراء اختبار للسبائك المختارة في بيئة العمل الفعلية بوضع الكوبونات في وحدات مماثلة عاملة، أو في وحدات تجريبية مصغرة Pilot plant.

2-2-1-5: اختيار طرق حماية المعدن من التآكل

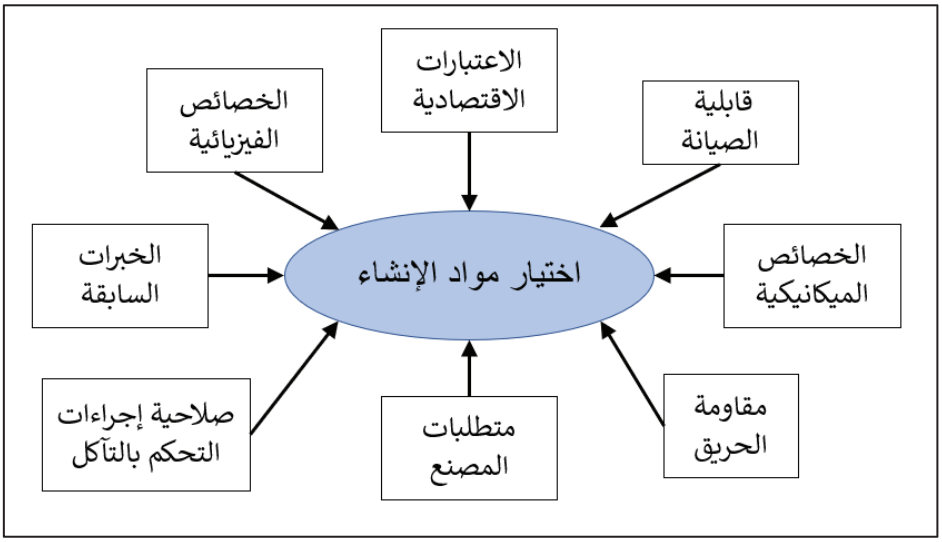
في هذه المرحلة يتم تحديد طرق حماية المعادن والسبائك المختارة، ومتابعة أدائها أثناء فترة عملها في الخدمة، سواء أثناء التوقيف الدوري للوحدات لتقييم معدل التآكل في الكوبونات التي تم وضعها في الأماكن المهمة مثل الأوعية والأنابيب، والمفاعلات، والمبادلات الحرارية، أو أثناء وجود الوحدة في العمل لرصد أية علامات تشير إلى احتمال حدوث تآكل، والعمل على تعديل ظروف البيئة المحيطة، أو إجراء الصيانة الوقائية لضمان سلامة المعدات واستمرار عملها لأطول فترة زمنية ممكنة. (Craig, B., et al., 2006)

2-2-2: العوامل المؤثرة في اختيار مواد الإنشاء

لا تقتصر العوامل التي يتم على أساسها اختيار المواد الإنشائية أثناء تصميم المعدات على خصائص مقاومة المعدن للتآكل في الوسط المعين فقط، بل هناك عوامل أخرى يجب

أخذها بالاعتبار مثل الخصائص الميكانيكية وقابلية التشكيل واللحام، علاوة على عامل التكلفة، إلا أنه في بعض الحالات تكون خاصية مقاومة التآكل هي المعيار الأهم الذي يحدد اختيار المادة عند التصميم وذلك عندما يراد استخدام المعدن أو السبيكة في أوساط أكالة شديدة القساوة. يبين الشكل 2-7 العوامل المؤثرة في اختيار مواد الإنشاء.

الشكل 2-7: العوامل المؤثرة في اختيار مواد الإنشاء



المصدر: Akid, R., 2005

2-2-2-1: الاعتبارات الاقتصادية

عند اختيار مواد إنشاء المعدات يجب الاخذ بعين الاعتبار أن تكون المادة المختارة مقاومة للتآكل وبأقل التكاليف الممكنة. فعلى سبيل المثال، يعتبر الفولاذ الكربوني المادة الأساسية الأكثر شيوعاً لتصنيع المعدات والهياكل المعدنية في صناعة التكرير والبتروكيماويات بسبب رخص ثمنه، وسهولة تشكيله على الرغم من مقاومته المعتدلة للتآكل، أما إذا كان معدل التآكل المحتمل بمستوى أعلى من تحمل الفولاذ الكربوني أو في المعدات الحرجة التي لا يمكن السماح بتعرضها لظروف تآكل شديدة فيجب عندئذ استخدام مواد إنشائية مقاومة للتآكل. (Topilinskij, P., 2007)

وفي بعض الحالات قد يكون من الأفضل، من حيث المردود الاقتصادي، استخدام فولاذ عادي مع فرضية أنه سيتآكل خلال فترات زمنية محددة يتم استبداله بعدها بدلاً من استخدام سبائك مقاومة للتآكل لكنها باهظة التكلفة. وقد يكون من الأنسب استخدام مواد تلبيس لتغطية سطح المعدات التي تتعرض لبيئة أكالة بطبقة من المعدن المقاوم للتآكل، بينما يستخدم الفولاذ العادي الرخيص في الأجزاء الأخرى. (JCCP, 2009)

2-2-2-2: السلامة والموثوقية

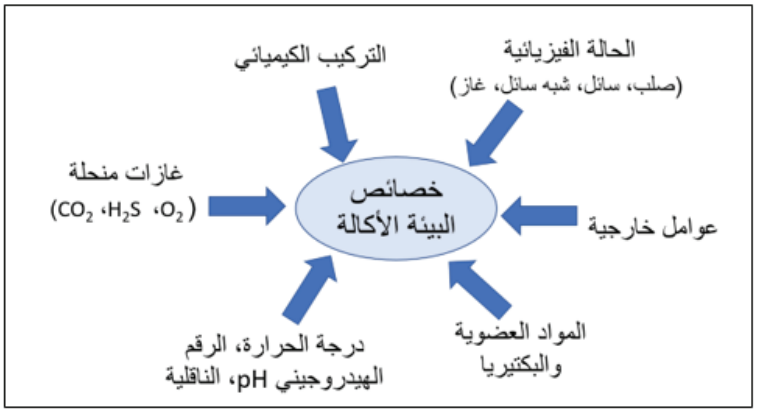
يجب أن يكون الأداء المتوقع للمواد يضمن إعطاء شكل من أشكال التنبيه عن بدء مشكلة التآكل، فالمعادن التي تتمزق بشكل فجائي بدون ظهور علامات تشير إلى بدء حدوث المشكلة، كالانتفاخ أو أية علامات أخرى، يجب تجنب استخدامها في المناطق التي يؤدي تسرب المواد الخطرة منها إلى حدوث أضرار بالغة. فالتآكل العام يمكن كشفه بالعين المجردة، أو باستخدام أجهزة قياس السماكة، بينما التآكل النقري يعتبر من أشد الأنواع خطورة كونه يحدث في أماكن يصعب كشفها، وعادة ما تكون عميقة على الرغم من بقاء الأجزاء الأخرى لسطح المعدن سليمة وخالية من العيوب. (GarvericK, L., 2011)

2-2-2-3: خصائص الوسط المحيط بالمعدن

تؤثر نوعية المواد التي تجري في الأنبوب أو المعدات على خصائص المعدن، حيث يمكن لبعض المواد أن تغير من الخصائص الميكانيكية للمعدن المرن ليصبح هشاً قابلاً للانكسار والتصدع بشكل مفاجئ.

كما تختلف شدة التآكل وطبيعته باختلاف خصائص البيئة المحيطة بالمعدن، كالحالة الفيزيائية، إن كان سائلاً أو غازياً أو صلباً، ودرجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني، والتركيب الكيميائي، ووجود غازات منحلة، مثل غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S، والأوكسجين O_2، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2، واحتوائه على شوائب أو مواد عضوية أو بكتيرية. يبين الشكل 2-8 أهم العوامل المؤثرة في طبيعة البيئة الأكالة للمعادن.

الشكل 2-8: أهم العوامل المؤثرة في طبيعة البيئة الأكالة للمعادن



المصدر: Ahmad, Z., 2006

2-2-2-4: خصائص مقاومة الحريق

على الرغم من ضرورة اتخاذ كافة الإجراءات الوقائية الممكنة لمنع حدوث الحريق إلا أنه لابد من الأخذ بالاعتبار احتمال تعرض المعدن للهب المباشر في حالة حدوث حريق في

الوحدة، وتأثير ذلك على الخصائص الميكانيكية للمعدن. وقد تخسر مصافي النفط فرصاً ثمينة باستعمال مواد رخيصة الثمن وفي نفس الوقت تمتلك مقاومة ممتازة للتآكل في أوساط عديدة، لكن مقاومتها ضعيفة للحرائق.

تتركز أهمية مقاومة الحريق في الخطوط والمعدات التي تحتوي على مواد سريعة الاشتعال، بينما ليست مهمة في اختيار معادن معدات أبراج مياه التبريد أو منظومة هواء أجهزة التحكم. (Hughes, G., 2016)

2-2-2-5: ظروف البيئة المجاورة للمعدات

لطبيعة البيئة المحيطة بوحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات دور مؤثر في حدوث تآكل المعدات، ويجب أخذها بالاعتبار عند اختيار المواد الإنشائية، مثل سرعة الرياح ونسبة الملوثات في الهواء الجوي. فعلى سبيل المثال، تعرض أنبوب جهاز تحكم للتلف بسبب التآكل الإجهادي التشققي SCC بعد بضعة أسابيع من بدء تشغيل وحدة أنشئت حديثاً بالقرب من وحدة أخرى قائمة في غرب ولاية فيرجينيا الأمريكية. وكان موقع الوحدة الجديدة يقع باتجاه الريح بجوار وحدة قائمة تنفث أكسيد النتريك NO إلى الجو على فترات زمنية متقاربة. وقد نتج عن الحادث خسائر باهظة بسبب توقف الإنتاج لاستبدال الأنابيب والتوصيلات النحاسية بأخرى من الفولاذ المقاوم للصدأ. (Garverick, L., 2011)

2-2-2-6: مواجهة ظروف إقلاع وتوقيف الوحدات

لا يكفي أن يكون المعدن صالحاً للاستخدام في ظروف التشغيل النظامية للوحدة بل يجب أن تؤخذ بالاعتبار أيضاً الحالات الأخرى كعمليات الإقلاع والتوقيف، وفترات التوقف الاحتياطي Stand by. فعلى سبيل المثال، في إحدى وحدات تغويز الفحم الحاوي على نسبة عالية من الكبريت تعمل في درجة حرارة (430-595 °م)، تم اختيار سبيكة الفولاذ نوع 310 بدلاً من 304 ظناً من المصمم أن ارتفاع نسبة الكروم في السبيكة سيساهم في تحسين الأداء في درجات الحرارة المرتفعة، إلا أنه عند أول توقيف تعرضت معدات الوحدة لمشكلة تآكل إجهادي تشققي بين الحبيبات بتأثير حمض البوليثيونيك[1]. (GarvericK, L., 2011)

[1] Intergranular Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking

2-2-2-7: تغيرات درجات الحرارة في فصول السنة

تعتبر تغيرات درجة حرارة الطقس من العوامل المهمة التي يجب أخذها بالاعتبار أثناء تصميم المعدات، حيث يمكن أن تصل درجة حرارة المعادن المعرضة لأشعة الشمس إلى أعلى من (60 °م) في فصل الصيف، بينما تنخفض إلى ما دون الصفر في فصل الشتاء.

2-2-2-8: تغيرات معدل جريان السوائل

قد تعمل الوحدات في بعض الأحيان عند معدلات جريان أعلى أو أخفض من القيم التصميمية. وكلا الحالتين تؤديان إلى تسريع حدوث التآكل. فعلى سبيل المثال، في أحد المبادلات الحرارية ذي المسارات الخمس المصنوع من المونيل، والمستخدم لتبخير حمض الهيدروفلوريك HF، لوحظ وجود تآكل شديد في المسارين الخامس والرابع، بينما لم يلاحظ وجود أي أثر للتآكل في المسارات الثلاث الأخرى، وذلك بسبب انخفاض سرعة الجريان الذي أدى إلى تراكم الشوائب غير القابلة للتبخير، والتي تتواجد عادة بمستوى أجزاء في المليون في حمض الهيدروفلوريك. (GarverickK, L., 2011)

2-2-2-9: اتساخ المعدات

تتجمع الرواسب في المعدات والأنابيب والمبادلات الحرارية. وقد تكون عضوية أو لا عضوية، أو مزيج من النوعين. وقد تكون على شكل قشور Scales وهي رواسب بلورية تتوضع في المنظومة. ويختلف مصدر هذه الرواسب، فمنها ما ينتج عن الشوائب الموجودة في المياه، مثل الكالسيوم والمغنيزيوم، وأوكسيد الحديد. أو الرواسب الناتجة عن حرق الوقود، أو الناتجة عن عمليات التكرير، ومنها ما يتشكل أثناء إنشاء المعدات أو تصنيعها في المصنع.

2-2-2-10: وظيفة المعدات

لوظيفة المعدات وموقعها دور في تحديد مستوى التعرض لظروف التآكل. كما أن صحة إجراءات الوقاية من التآكل ومتابعة تطبيقها تساهم في حماية المعدات وتقليل فرص تعرضها للعوامل المسببة للتآكل. علاوة على ذلك، في أي مصفاة، عادة ما تكون هناك نقاط ضعف في بعض الأنابيب والمعدات لا تتوافق مع متطلبات معايير التصميم المطلوبة لعدة أسباب، منها عمر المعدات، والتغيرات التي طرأت على تصميم العمليات، ووجود أخطاء في تقييم المخاطر المحتملة، وقصور عمليات الإصلاح والصيانة الدورية والوقائية.

2-2-2-11: تقنيات التفتيش المتبعة

عند اختيار المواد الإنشائية يجب الأخذ بالاعتبار أنواع ودرجة تطور طرق تفتيش المواد والأوعية التي ستتبع في المصفاة أثناء وجود المعدات في العمل للتأكد من أدائها ورصد أية ظواهر تؤدي إلى حدوث التآكل، واتخاذ الإجراءات الوقائية المناسبة قبل تفاقم المشكلة. وتختلف درجة تطور طرق الفحص من مصفاة لأخرى، فبعضها يتبع أساليب وتقنيات متطورة في عمليات فحص الأوعية، بينما لاتزال مصاف أخرى تتبع الطرق الروتينية القديمة، والتي قد تكون غير كافية. من الأمثلة على طرق التفتيش المتطورة طريقة التفتيش المعتمدة على المخاطر[1] التي تمكن مهندسي الصيانة من تحديد أولويات عمليات التفتيش والصيانة تبعاً لدرجة الخطورة.

2-2-2-12: معدل التآكل المسموح

يكتسب تحديد معدل التآكل المسموح أهمية بالغة في عملية اختيار المعادن والسبائك القديمة أو الجديدة، وتقييم أدائها في البيئة التي ستستعمل فيها، والظروف التي ستتعرض لها. كما يساهم في تقييم مدى كفاءة طرق معالجة التآكل المقترحة ونجاحها في حماية المعدن أو السبيكة. (During, E., 2018)

2-2-3: المعادن المستخدمة في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تستخدم صناعة تكرير النفط والبتروكيماويات قدراً كبيراً من الأنابيب والمضخات والصمامات وأوعية الضغط العالي والمبادلات الحرارية المصنّعة من معادن مختلفة.

أهم المعادن والسبائك المستخدمة في صناعة التكرير والبتروكيماويات هي سبائك كل من الحديد، والنحاس، والنيكل، والتيتانيوم، وفيما يلي أهم الخصائص التي تميز هذه السبائك.

2-2-3-1: سبائك الحديد

تتكون سبائك الحديد من ثلاثة أنواع رئيسية، هي الفولاذ الكربوني، وحديد الزهر، والفولاذ المقاوم للصدأ.

- **الفولاذ الكربوني** Carbon steel، هو سبيكة أساسها الحديد، تحتوي على نسبة من الكربون لا تتعدى (1.4%)، إضافة إلى عناصر أخرى مثل المنغنيز بنسبة لا تزيد عن (1%)،

[1] Risk Based Inspection

والسيليكون بنسبة لا تزيد عن (1.3%)، والفوسفور بنسبة لا تزيد عن (0.05%)، والكبريت بنسبة لا تزيد عن (0.05%).

يستخدم الفولاذ الكربوني في تصنيع وإنشاء أكثر من (80%) من معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات، نظراً لرخص ثمنه وتوفره، وسهولة تصنيعه، حيث أن معظم أبراج التقطير، وأوعية الفصل، وخطوط الأنابيب والهياكل المعدنية تصنع من الفولاذ الكربوني. كما تبذل أقصى الجهود لاستخدامه، حتى ولو تطلب ذلك إدخال بعض التعديلات على ظروف التشغيل. فعلى سبيل المثال، يمكن تجفيف المواد الداخلة إلى وعاء الفصل لمنع تآكل الفولاذ الكربوني بسبب الماء، أو رفع درجة حرارة أعلى برج التقطير إلى القيمة التي تمنع تكاثف بخار الماء، وتشمل قطرات الماء التي تتفاعل مع المواد الأكالة. أو يمكن حقن مواد مانعة للتآكل لتفادي استبدال الفولاذ الكربوني بسبائك أخرى باهظة التكلفة.

يوجد عدة أنواع من الفولاذ الكربوني تختلف في خواصها الميكانيكية تبعاً لنسبة الكربون والمعاملات الحرارية المطبقة عليه، إلا أن مقاومتها للتآكل ضعيفة في معظم الأوساط، وتشكل عند تآكلها نواتج تسمى الصدأ Rust. وهذه الأنواع هي:

- **الفولاذ الكربوني المنخفض الكربون:** يحتوي على نسبة كربون لا تزيد عن (0.15%)، يستخدم في عمليات التشكيل على البارد كالصفائح الرقيقة والمسامير، نظراً لضعف خصائصه الميكانيكية، وعدم إمكانية تقسيته بالمعالجة الحرارية.
- **الفولاذ الكربوني الطري:** يحتوي على نسبة كربون ضمن المجال (0.15-0.3%)، ويسمى فولاذ الإنشاءات، نظراً لاستخدامه في صناعة حديد التسليح والمقاطع الحديدية الأخرى المستخدمة في البناء. ويشكل بطريقة الدرفلة على الساخن عند درجة حرارة (1100-1200 °م).
- **الفولاذ الكربوني المتوسط:** يحتوي على نسبة كربون (0.3-0.6%)، ويستخدم في تصنيع أجزاء المكائن بسبب متانته وقابليته للتقسية.
- **الفولاذ الكربوني العالي:** يحتوي على نسبة كربون (0.6-1.4%)، ويستخدم في تصنيع أدوات القطع بسبب متانته العالية، وخصوصاً بعد إجراء عمليات التقسية.

- **حديد الزهر** Cast iron، أو حديد الصب وهو سبيكة أساسها الحديد تحتوي على نسبة عالية من الكربون (2-4%)، ونسبة من السيليكون (1-3%). ولحديد الزهر نوعان، حديد الزهر الأبيض، وحديد الزهر الرمادي، يستخدم الأول في صناعة الأجزاء المقاومة للبلي،

نظراً لقساوته، لذلك يستخدم في تصنيع الصمامات وأجزاء المضخات التي تتعرض لحركة السائل السريعة والمضطربة، إلا أن من مساوئه الهشاشة وقابلية الكسر لذلك لا يستخدم في تصنيع الأوعية التي تحتوي على مواد سريعة الاشتعال تحت ضغوط عالية.

2-2-3-2: سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ Stainless steel

سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ هي سبائك حديدية تحتوي على نسبة من الكروم لا تقل عن (11٪وزناً)، إضافةً إلى احتوائها أحياناً على بعض العناصر مثل النيكل، أو التيتانيوم، أو الموليبديوم، وذلك من أجل تحسين خواصه. فعلى سبيل المثال، تساهم إضافة الموليبديوم Mo في تحسين مقاومة هذه السبائك لكل من التآكل النقري والتجويفي في الأوساط الحاوية على شوارد الكلوريد أو أي هاليد آخر. وتزداد الحاجة لاستخدام هذه الأنواع من السبائك عندما يكون وسط التآكل شديد القسوة. وتعود مقاومته المتميزة للتآكل في كثير من الأوساط إلى تكوينه طبقة رقيقة جداً من أكسيد الكروم تلتصق بسطح السبيكة فتقيه من التآكل.

وللفولاذ المقاوم للصدأ أنواع عديدة تختلف من حيث درجة مقاومة التآكل، والخواص الميكانيكية، وكلفة التصنيع. ويتحدد النوع الأنسب من خلال معرفة خصائص الوسط المراد استخدامها فيه. ويمكن تقسيم الفولاذ المقاوم للصدأ إلى مجموعات، أهمها:

- **الفولاذ المارتنزايتي** Martensitic stainless steels، تحتوي هذه المجموعة على نسبة من الكروم من (11-13%)، مع نسبة قليلة من النيكل، أو بدون نيكل، ونسبة لا تقل عن (0.10%) من الكربون. تصنف سبائك الفولاذ المارتنزايتي من قبل معهد الحديد والفولاذ الأمريكي AISI، تحت رمز السلسلة (400)، ومن الأمثلة على هذه السبائك (410)، و (420)، و(431)، و(440). وتستخدم مجموعة الفولاذ (410) في تصنيع صواني أبراج التقطير، وتبطين الأوعية. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 2010) يبين الجدول 2-1 التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المارتنزايتي.

الجدول 2-1: التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ المارتنزايتي (% وزناً)

النوع AISI	كربون C	سيليكون Si	منغنيز Mn	فوسفور P	كبريت S	كروم Cr	موليبديوم Mo	نيكل Ni
410	0.15	1.00	1.00	0.040	0.030	13.50-11.50	-	-
420	0.15	1.00	1.00	0.040	0.030	14.00-12.00	-	-
431	0.20	1.00	1.00	0.040	0.030	17.00-15.00	-	2.50-1.25
440C	1.20-0.95	1.00	1.50	0.040	0.030	18.00-16.00	0.75	-

المصدر: During, E., 2018

- **الفولاذ المقاوم للصدأ الفرايتي** Ferritic stainless steels، من أكثر أنواع الفولاذ الفرايتي استخداماً النوع (405)، (409)، (430)، و (446)، وتتميز هذه المجموعة بمقاومتها للتآكل الإجهادي التشققي SCC، لذلك تعتبر أفضل من النوع (410) للاستخدام في تصفيح lining الأوعية بطريقة الربط باللحام. وعندما تخضع هذه السبائك إلى عمليات التقسية تتحول إلى الفولاذ المارتنزايتي فتكتسب خصائص الصلابة. يبين الجدول 2-2 التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ الفرايتي.

الجدول 2-2: التركيب الكيميائي لبعض أنواع الفولاذ الفرايتي (%وزناً)

النوع AISI	كربون C	سيليكون Si	منغنيز Mn	فوسفور P	كبريت S	كروم Cr	موليبديوم Mo	نيكل Ni
405	0.08	1.00	1.00	0.040	0.030	14.50-11.50	-	-
409	0.08	1.00	1.00	0.045	0.045	11.75-10.50	-	0.50
430	0.12	1.00	1.00	0.040	0.030	18-16	-	-
446	0.20	1.00	1.50	0.040	0.030	27.00-23.00	-	-

المصدر: During, E., 2018

- **الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنايتي** Austenitic Stainless Steels، تعد سبائك هذه المجموعة من أكثر أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ استعمالا في صناعة تكرير النفط، مقارنة بسبائك الفولاذ المارتنزايتي والفرايتي، نظراً لما تمتاز به من خصائص متانة ميكانيكية جيدة، ومقاومة ممتازة للتآكل والأكسدة والسلفدة، علاوة على ثباتها عند درجات الحرارة الأعلى من (565 °م)، لذلك تستخدم في تصنيع أنابيب الأفران، وحوامل أنابيب الأفران، وفي وحدات المعالجة بمحلول الأمين، ووحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC، ووحدات المعالجة الهيدروجينية، ووحدات استرجاع الكبريت، ووحدات إنتاج الهيدروجين. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 2010)

تختلف مجموعة الفولاذ الأوستنايتي عن المجموعتين الأولى والثانية في أن سبائكها لا تحمل صفات مغناطيسية، وذلك لأن التركيب الميتالورجي لسبائك هذه المجموعة هو الأوستنايت. كما أنها لا تتصلد بالتبريد السريع من درجات الحرارة العالية، لأن الأوستنايت يبقى مستقراً ولا يتحول إلى المارتنزايت، كما هو الحال في سبائك المجموعة الأولى، وذلك لوجود النيكل أو المنغنيز في هذه السبائك الذي يؤدي إلى استقرار طور الأوستنايت. ونظراً لمقاومة التآكل العالية التي تتميز بها سبائك هذه المجموعة فإنها تستخدم في الأغراض التي تتطلب عدم السماح بحدوث التآكل مهما كانت درجته بسيطة، كما هو الحال في الأوعية التي تحتوي على مواد سامة أو شديدة الخطورة. ومن

أمثلة هذه المجموعة، السبائك، (201)، (304)، (304L)، (316)، و (316L). يبين الجدول 2-3 التركيب الكيميائي لبعض سبائك الفولاذ الأوستنايتي.

الجدول 2-3: التركيب الكيميائي لبعض سبائك الفولاذ الأوستنايتي (%وزناً)

النوع AISI	كربون C	سيليكون Si	منغنيز Mn	فوسفور P	كبريت S	كروم Cr	موليبديوم Mo	نيكل Ni
201	0.15	1.0	7.5-5.5	0.60	0.030	18-16	-	5.5-3.5
304	0.08	1.0	2.0	0.045	0.030	20-18	-	10.5-8
304L	0.03	1.0	2.0	0.045	0.030	20-18	-	12-8
316	0.08	1.0	2.0	0.045	0.030	18 -16	3-2	14-10
316L	0.03	1.0	2.0	0.045	0.030	18-16	3-2	14-10

المصدر: During, E., 2018

- **الفولاذ المقاوم للصدأ القابل للتقسية بالتعتيق** Precipitation Hardening Stainless Steels، وهي سبائك ذات خصائص عالية، حيث تخضع لعمليات تقسية بالتعتيق أو بالترسيب، بإعادة تسخينها إلى الدرجة (427-583 °م)، بعد إخمادها من درجة حرارة عالية، فتكتسب قدرة عالية على مقاومة الشد، إلا أن مقاومة هذا السبائك للتآكل أضعف من الفولاذ الأوستنايتي.
- **الفولاذ المقاوم للصدأ المزدوج التركيب** Duplex stainless steel، وهي سبائك عالية المقاومة للتآكل، تركيبها الميتالورجي هو الفرايت في أرضية من الأوستنايت، بنسب متقاربة تقريباً. أما المكونات الأساسية لهذه السبائك فهي الكروم والنيكل، وإن كانت نسبة الكروم عادة أعلى من النيكل، حيث يؤدي الكروم إلى استقرار الفرايت، في حين يؤدي النيكل إلى استقرار الأوستنايت. والسبيكة القياسية (CD-4MCu) هي الأكثر شيوعاً، حيث تتشكل من (60% فرايت) و (40% أوستنايت). ويتميز هذا النوع بخواصه الميكانيكية المتميزة ومقاومته العالية للتآكل، إلا أنّ قابليته للتشكيل ميكانيكيا أقل مما هي عليه في أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ الأخرى.

تشير الخبرة العملية إلى أن سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ الأكثر استخداماً في مصافي تكرير النفط هي (410)، و(405)، و(304)، و(316). وتختلف استخدامات هذه السبائك تبعاً لتركيبها ونسب مكوناتها. فعلى سبيل المثال، تتميز السبائك التي تحتوي على الكروم بمقاومة جيدة للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة، كما أن سبيكة الفولاذ من نوع 18-8 (304) تتمتع بمقاومة ممتازة للتآكل في نطاق درجات الحرارة (260-399 °م). أما سبائك السلسلة (400) فتستخدم عادة في نطاق درجات الحرارة (343-371 °م) كحد أقصى.(AISI, 2000)

من العوامل الأخرى التي يجب مراعاتها عند استخدام الفولاذ المقاوم للصدأ بالإضافة إلى فعاليته في الحماية من التآكل في الأوساط التي تحتوي على الكبريت والحموض النافثينية هو انخفاض معدل تشكيل الرواسب scales. وهذا الأمر مهم جداً بالنسبة لعمليات التكرير اللاحقة التي ترحل إليها منتجات وحدة التقطير والتي تحتوي على مفاعلات تتكون من أسرَة تحمل عليها المواد الحفازة Catalysts مثل وحدة المعالجة الهيدروجينية ووحدات التكسير الهيدروجيني. يمكن أن تنخفض فعالية هذه العوامل الحفازة بتأثير تراكم رواسب الحديد. كما يمكن للرواسب أن تؤدي إلى انسداد أنابيب المبادل الحرارية وأبراج التقطير. (AISI, 2000)

2-2-3-3: سبائك النحاس

تشتمل سبائك النحاس على ثلاث مجموعات، وهي سبائك النحاس الأصفر Brass، وسبائك البرونز، وسبائك النحاس مع النيكل. ينحصر استخدام سبائك النحاس في مصافي النفط في درجات الحرارة الأدنى من (260 °م) بسبب محدودية متانتها Strength. وتستخدم سبائك النحاس (C44300) بشكل واسع في أنابيب المكثفات والمبردات المائية، إلا أن أدائها يكون ضعيفاً في الأوساط التي تحتوي على كبريتيد الهيدروجين والأمونيا، مثل مبردات الغاز الخارج من الضواغط Compressor aftercoolers، ومكثفات منظومة أعلى برج التقطير الجوي، حيث تتعرض الأنابيب النحاسية إلى تآكل نقري وتآكل تشققي إجهادي بالأمونيا، وتآكل انتقائي Dezincification. (GarvericK, L.,2011)

2-2-3-4: سبائك الألمنيوم

ساد اعتقاد خلال فترة مضت أن تكون سبائك الألمنيوم بديلاً عن الفولاذ الكربوني في مكثفات منظومة أعلى برج التقطير الجوي نظراً لمقاومتها الممتازة للتآكل الكبريتيدي في الأوساط المائية، إلا أنها واجهت مشكلات اتساخ وتآكل نقري في جهة مياه التبريد، مما دفع المصافي إلى التوقف عن استخدامها، لكنها بقيت تستخدم في تصنيع صواني برج التقطير الفراغي، نظراً لمقاومتها الجيدة للتآكل بالحموض النافثينية. (GarvericK, L., 2011)

2-2-3-5: سبائك النيكل

على الرغم من ارتفاع ثمنها، تتميز سبائك النيكل بمقاومتها الجيدة لحمض الكبريتيك، وحمض الهيدروكلوريك، والصودا الكاوية، وهي مواد أكالة تتواجد بكثرة في مصافي النفط وتسبب مشكلات تآكل شديدة. وكلما ارتفع محتوى النيكل في سبائك الفولاذ الأوستنايتي تتحسن

مقاومتها للتآكل الإجهادي التشققي بتأثير الكلوريد. كما يشكل النيكل أساساً للعديد من السبائك التي تستخدم في ظروف درجات الحرارة العالية، إلا أنها تتقصف، وتضعف مقاومتها للتآكل في وسط الغازات التي تحتوي على الكبريت في درجات الحرارة العالية. لهذا تستخدم سبائك النيكل 400 (N04400) في تبطين المعدات المصنوعة من الفولاذ الكربوني للوقاية من التآكل بحمض الهيدروكلوريك وأملاح الكلورايد. ولنفس السبب تستخدم أيضاً في تصنيع أنابيب مكثفات منظومة أعلى برج التقطير الجوي. كما تستخدم السبائك التي تحتوي على نسبة عالية من النيكل في تصنيع فوهة عمود الشعلة Flare tips، وذلك لمقاومتها الجيدة للتآكل بالحمض البوليثيوني.

تستخدم سبيكة النيكل B2(N10665)، في الأوساط التي تحتوي على حمض الهيدروكلوريك بكافة التراكيز ودرجات الحرارة، ولغاية درجة الغليان، لكنها تتعرض للتآكل في حال وجود الأملاح المؤكسدة Oxidizing salts. كما تتميز سبائك النيكل B2(N10665)، و C4(N10002)، و B276(N10276) بمقاومتها الممتازة لحمض الكبريت بكافة التراكيز وحتى درجة الحرارة (95 °م). (GarvericK, L., 2011.)

2-2-3-6: سبائك التيتانيوم

بدأ استخدام التيتانيوم في مصافي تكرير النفط منذ فترة قريبة، ولكنه يستخدم بكثرة في العديد من معدات صناعة البتروكيماويات. من مساوئ التيتانيوم ضعف مقاومته لدرجات الحرارة العالية، ولذلك فإن عمليات اللحام والقص يجب أن تتم عليه في بيئة من الغاز الخامل لتفادي حدوث التقصف، لهذا يستخدم التيتانيوم إلا في درجات الحرارة الأدنى من (260 °م)، وفي حال وجود الهيدروجين يجب أن لا تصل درجة الحرارة إلى أعلى من (175 °م).

يتميز التيتانيوم بمقاومته الممتازة للعديد من الحموض العضوية وبمجال واسع من التراكيز، إلا أنه يتآكل بشدة في حمض النمل، Formic acid عندما يكون التركيز أعلى من 10%، وفي حمض الأوكساليك Oxalic acid حتى في المحاليل الخفيفة، وفي حمض الليمون عند التراكيز من (50-100%) وبدرجة حرارة أعلى من (100 °م).

كما يتميز التيتانيوم بمقاومته للكلوريدات في الوسط المائي، والكبريتات، وثاني أوكسيد الكربون، لذلك يستخدم بكثرة في أنابيب مكثفات منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وفي

المبادلات التي تستخدم فيها مياه البحر أو المياه المالحة للتبريد. أما في الأوساط التي تتعرض فيها الأنابيب للتآكل تحت الرواسب فيفضل استخدام سبائك التيتانيوم المدعمة بالنيكل والمولبيديوم من الدرجة 12 (R53400).

2-3: عزل المعدن عن البيئة الأكالة

تعتمد طريقة عزل المعدن عن البيئة على مبدأ تخفيف تركيز المواد الأكالة في البيئة المحيطة بالمعدن أو السبيكة، بواسطة المعالجة الكيميائية، مثل عملية إزالة الأملاح من النفط الخام، أو حقن مياه نظيفة، أو إضافة مواد لمنع وتثبيط التآكل، أو عزل سطح المعدن عن الوسط الأكال باستخدام الطلاءات المناسبة. وفيما يلي أهم طرق المعالجة وتغيير البيئة الأكالة المتبعة في صناعة التكرير والبتروكيماويات. (Kolmetz, K., et al., 2015)

2-3-1: المعالجة الكيميائية

تستخدم طريقة حقن المواد الكيميائية في مصافي تكرير النفط لمنع التآكل من خلال تعديل البيئة المحيطة بالمعدن. وتختلف طريقة المعالجة الكيميائية باختلاف نوع المعدات، وخصائص وسط التآكل، وظروف التشغيل. وفيما يلي بعض الأمثلة على عمليات المعالجة الكيميائية في صناعة التكرير والبتروكيماويات. (Bhowmik, P., et al, 2012)

2-3-1-1: نزع الأملاح من النفط الخام

يحتوي النفط الخام على مكونات معقدة من الشوائب، مثل الماء والأملاح والمواد الصلبة والمعادن. وهذه الشوائب لها آثار ضارة مثل التآكل والانسداد، كما أن وجودها يسبب اضطرابات في ظروف عمل الوحدات. ولتخفيض التأثير الأكال لهذه الشوائب يمرر النفط الخام على عمليات لفصل الأملاح بطرق مختلفة، من بينها طريقة نزع الأملاح طريقة الكهربائية، وهي الأفضل حيث يمكن إزالة أكثر من (90 %) من الملح من النفط الخام وفي مدة زمنية قصيرة، مقارنة بالطرق الأخرى التي تعتمد على تقنيات الترقيد والفصل بالطرد المركزي التي تتطلب وقتا أطول وتكلفة أعلى. (Bhowmik, P., et al, 2012)

2-1-3-2: تعديل الرقم الهيدروجيني pH Adjustment

تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تغيير الرقم الهيدروجيني الذي يزداد فيه معدل تآكل المعادن. فعلى سبيل المثال، في حالة استخدام سبائك تتآكل في الأوساط الحامضية يمكن حقن مواد قلوية كالصودا الكاوية، أو الأمونيا، أو الأمينات Amines ليصبح الوسط محايداً.

3-1-3-2: حقن الماء

يحقن الماء في بعض عمليات التكرير لنزع المواد الأكالة أو تخفيف تركيزها. فعلى سبيل المثال، يمزج الماء مع النفط الخام قبل دخوله إلى فاصل الأملاح بالطريقة الكهربائية لتحسين كفاءة فصل جزيئات المياه المالحة الموجودة في النفط والتي تحتوي على الأملاح المذابة. كما تحقن المياه المنزوعة المعادن De-mineralized water في منظومة أعلى عمود التقطير لجرف ملح كلوريد الأمونيوم NH_4Cl ومنعه من الترسب في المبادلات الحرارية وخطوط ومعدات المنظومة، كما يساعد حقن الماء على رفع الرقم الهيدروجيني عند نقطة التكاثف.

قد يكون لعملية حقن المياه آثار جانبية، فعلى سبيل المثال، يمكن لزيادة معدل حقن المياه أن تؤدي إلى مشاكل تآكل في خطوط المنظومة من النوع التحاتي. وبالمقابل عندما يكون معدل الحقن منخفضاً كثيراً فمن الممكن أن يساهم في تعزيز عملية تشكيل الأحماض.

من جهة أخرى يحتوي الماء على نسبة عالية من الأكسجين المذاب يمكن أن يسرع التآكل بشكل كبير. كما يجب أن تتمتع معدات حقن الماء بالفاعلية والموثوقية لضمان اسمرار حقن الكمية الكافية بمعدل يزيد عن (25 – 50%) من القيمة المطلوبة، علاوة على ضرورة ضمان الحقن في مكان يوفر توزيعاً للمياه على جميع الحزم مزودة بفوهات ترذيذ عالية الضغط لتوفير تماس أفضل بين الأبخرة والسوائل. (Bhowmik, P., et al, 2012)

4-1-3-2: حقن الأمونيا

إضافة إلى الصودا الكاوية التي تحقن مع النفط الخام، تحقن الأمونيا NH_3 لتعديل المكونات الحمضية في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وتثبيت الرقم الهيدروجيني pH في المياه المتجمعة في وعاء راجع أعلى عمود التقطير عند القيمة (6.5-5.5).

2-3-2: حقن موانع التآكل

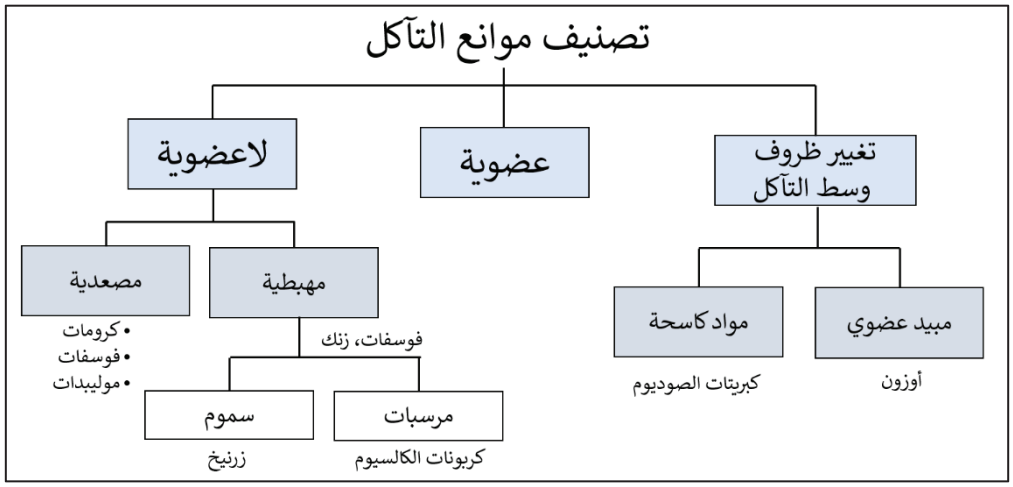
يعرف مانع التآكل بأنه مادة أو مجموعة مواد تضاف بكميات قليلة إلى وسط التآكل لتكوين غشاء يثبط أو يحد من عملية التآكل. وبشكل عام تعمل موانع التآكل (المثبطات) وفق واحدة أو أكثر من الآليات الثلاث التالية. (Aliofkhazraei, M., 2014)

- **آلية الامتزاز الكيميائي** Chemical adsorption لتشكيل غشاء واق رقيق جداً من خلال التصاق شوارد مانع التآكل على سطح المعدن.
- **آلية الترسيب** تعتمد على قيام مانع التآكل بترسيب مكونات تغلف سطح المعدن على شكل غشاء رقيق يحمي المعدن من التآكل.
- **آلية التخميد** وتعتمد على قيام مانع التآكل بالسماح ببدء عملية التآكل، ثم يتفاعل مع منتجات التآكل لتشكيل طبقة خامدة Passive تقوم بدور حماية المعدن من التآكل. (El-meligi, A., 2010)

على الرغم من التاريخ الطويل لاستخدام مانع التآكل إلا أنه إلى الآن لا يوجد مانع تآكل يمكنه حماية الحديد والفولاذ من التآكل في الأوساط الأكالة بشكل كامل ولمدة زمنية طويلة. (Saji, V., 2010)

تصنف موانع التآكل حسب طبيعتها الكيميائية إلى عضوية ولا عضوية. أو حسب آلية عملها إلى مصعدية Anodic، أو مهبطية Cathodic، أو مزيج من المصعدية والمهبطية بواسطة الامتزاز Adsorption، أو حسب تركيبها فيما إذا كانت مادة مؤكسدة أو غير مؤكسدة. بشكل عام لموانع التآكل اللاعضوية وظائف مهبطية أو مصعدية، أما الموانع العضوية فلها وظيفتان مهبطية ومصعدية في آن واحد من خلال عملية الامتزاز. يبين الشكل 2-9 تصنيف موانع التآكل (Ahmad, Z., 2006)

الشكل 2-9: تصنيف أنواع موانع التآكل



المصدر: Ahmad, Z., 2006

2-3-2-1: موانع التآكل اللاعضوية

تصنف موانع التآكل اللاعضوية ضمن مجموعتين، مصعدية Anodic ومهبطية Cathodic.

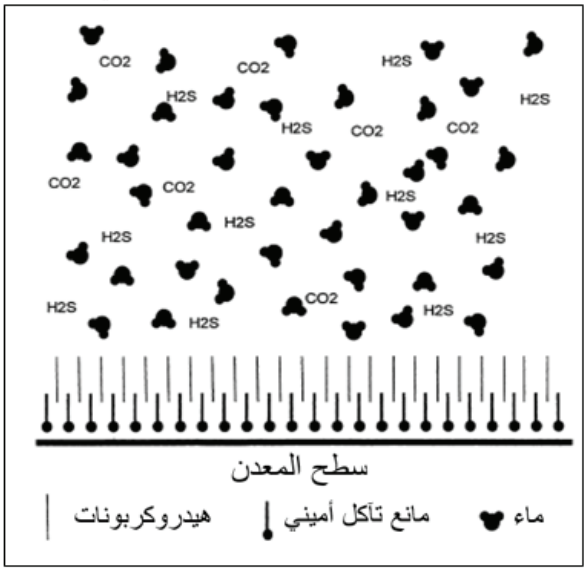
- **موانع تآكل مصعدية** Anodic Inhibitors، وتسمى أيضاً موانع تآكل التخميد Passivation وتعتمد على مبدأ إعاقة تفاعلات القطب الموجب، وتعزيز تفاعلات التخميد نتيجة تشكيل غشاء يتم امتزازه على سطح المعدن. وبشكل عام تتفاعل موانع التآكل المصعدية مع نواتج التآكل، التي تشكلت في البداية، لتكوّن غشاء رقيقاً غير قابل للذوبان فوق سطح القطب الموجب فيمنع استمرار التفاعلات. من هذه المواد الكرومات، والنترات، والهيدروكسيدات، والكربونات للمعادن القلوية.
- **موانع تآكل مهبطية** Cathodic Inhibitors، مواد كيميائية يعتمد مبدأ عملها على إبطاء ومنع التفاعلات المهبطية بتزويدها بالشوارد الموجبة والتي تتحد مع القاعدة المهبطية لتكوين مواد غير ذائبة تتجمع على مناطق القطب السالب.

تعتبر موانع التآكل المهبطية أكثر أماناً عند الاستخدام من المصعدية، وذلك لأنه لا توجد قيمة حرجة لتركيزها، وحتى لو استخدمت بتركيز منخفض فسوف تتحقق درجه منخفضة من الحماية. من الأمثلة على المواد المستخدمة كموانع تآكل مهبطية، الزنك، والمغنيزيوم، والنيكل، والكبريتات.(Craig, B., et al, 2006)

2-2-3-2: موانع تآكل عضوية Organic Inhibitors

تعتمد آلية عمل الموانع العضوية على مبدأ التصاقها على سطح المعدن بتأثير الامتزاز Adsorption. من أهم هذه الموانع، الأمينات Amines وهي من مشتقات الأمونيا، وقد تكون أمينات أحادية أو ثنائية أو ثلاثية، حسب عدد ذرات الهيدروجين التي تستبدل بجذور عطرية. إن بعض الموانع العضوية لها جذور قطبية، مثل مجموعة الكبريتيد Sulfide، والهيدروسلفايد -SH، والكحول OH، وبعض الأحماض، إذ تلتصق هذه الجذور بجزء المعدن الذي يعمل كقطب سالب فيعيق عمليه التآكل. يبين الشكل 2-10 آلية عمل مانع التآكل الأميني. (Chilingar, G., et al., 2008)

الشكل 2-10: آلية عمل مانع التآكل الأميني



المصدر: Chilingar, G., et al., 2008

2-2-3-3: موانع تآكل كاسحة Scavenger

يعتمد مبدأ عمل موانع التآكل الكاسحة على تخليص الوسط من المادة المسببة للتآكل، مثل الأوكسجين في الوسط المائي، وهي لا تعمل بكفاءة في المحاليل الحامضية القوية. من الأمثلة على الموانع الكاسحة، كبريتات الصوديوم Na_2SO_3، والهيدرازين N_2H_4.

يعتمد اختيار مانع التآكل الأنسب على مجموعة من العوامل التي يجب أخذها بالاعتبار، أهمها:(Otzisk, B., and Urschey, M., 2015)

- المدى الزمني المطلوب لتثبيط التآكل، وفعالية مانع التآكل على المدى البعيد.
- تأثير ارتباط المعادن بمواد أخرى غير معدنية على أداء مانع التآكل.
- تأثير مانع التآكل على ظروف المنظومة المراد حمايتها، كتأثيره على المناطق المتآكلة جزئياً.
- تأثير مانع التآكل على خصائص انتقال الحرارة.
- الخصائص التركيبية لمانع التآكل.

- التأثير على المواد الموجودة في المعدات المطلوب حمايتها، مثل العوامل الحفازة (المحفزات) Catalysts في مفاعلات عمليات المعالجة الهيدروجينية.
- الجدوى الاقتصادية لاستخدام مانع تآكل معين مقارنة بأنواع أخرى.
- ظروف وسط التآكل كدرجة الحرارة والضغط، أو وجود مواد مثبطة لفعالية مانع التآكل.
- طبيعة المعدن المراد حمايته (Ahmad, Z., 2006) .

تختلف طريقة ومعدل حقن مانع التآكل باختلاف خصائص وظروف عمل المعدات المراد حمايتها من التآكل. فعلى سبيل المثال، يحقن عادة مانع التآكل في منظومة أعلى عمود التقطير. يبلغ معدل الحقن النموذجي (3 - 5 ج.ف.م) من إجمالي الأبخرة المنطلقة من أعلى برج التقطير حجماً أثناء التشغيل النظامي للوحدة، أما أثناء فترات إقلاع الوحدة، أو حالات حدوث اضطراب في ظروف عمل الوحدة فيمكن زيادة معدل الحقن مؤقتًا إلى مستويات تصل إلى (12 ج.ف.م) للمساعدة في إنشاء الغشاء الواقي. (Bhowmik, P., et al, 2012)

3-3-2: التغطية بالطلاءات الواقية Protective Coatings

تهدف عملية التغطية بالطلاءات الواقية إلى تكوين غشاء متصل من مادة ذات مقاومة عالية للتآكل على سطح المعدن المراد عزله عن الوسط الملامس له. وللحصول على أعلى درجة ممكنة من الحماية يجب أن تتوفر في الطلاء الخصائص التالية:

- سهولة التطبيق على سطح المعدن.
- درجة عالية من الالتصاق على السطح المراد حمايته.
- سماكة كافية لمقاومة الصدمات والإجهادات الميكانيكية.
- يجب أن يكون الطلاء منتظماً وخالياً من الفراغات.
- مقاومة كهربائية عالية.
- مقاومة عالية للبكتريا (Ahmad, Z., 2006)

تعتبر طريقة التغطية إحدى أهم الوسائل الممكنة لحماية المعادن أو السبائك من التآكل، إلا أن هناك بعض العوامل الهامة التي يجب أخذها بالاعتبار عند اختيار نوع التغطية المناسب. (Chandler, K. et al., 2015)

- طبيعة السـطح المراد حمايته لضـمان بقاء طبقة التغليف على السـطح طوال فترة الخدمة المتوقعة للمعدات.
- خصائص الوسط الأكال المحيط بالمعدن.
- إجراءات وشروط الصيانة المتوقعة على المعدات بعد التغطية.
- الزمن المتوقع لبقاء المعدات المعالجة بالتغطية.

تتوفر أنواع عديدة من الطلاءات Coatings مثل الطلاءات المعدنية واللامعدنية، والعضوية واللاعضوية. (El-meligi, A., 2010)

2-3-3-1: الطلاءات المعدنية Metallic Coating

تساهم التغطية المعدنية في تحسين مقاومة المعدن الأساس للتآكل من خلال تشكيل غطاء حاجز. من أكثر المعادن التي تستخدم كطلاء هي النيكل، والزنك، والنحاس، والكادميوم والقصدير، والكروم، والألمنيوم. (Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018)

من أكثر طرق تطبيق التغطية المعدنية شيوعاً هي، التلبيس Cladding، والترسيب الكهربائي Electrodeposition، والتصفيح اللاكهربائي Electroless plating، والغلفنة بالغمر الساخن Hot dipping (Craig, B., et al., 2006)

- **التلبيس** Cladding، هي عملية تغطية المعدن بطبقة رقيقة من معدن آخر مقاوم للوسط الأكال بهدف حمايته من استمرار التآكل، وتتم عملية الربط ميكانيكياً أو كهربائياً.

تساعد عملية التلبيس الكهربائية على تحويل المعدن الأساس إلى قطب مصعدي، وبالتالي عند تعرض طبقة التلبيس للتلف أو الخدش، أو عند تعرض المعدن الأساس للتلف نتيجة عملية الثقب أو القص فإن التلبيس يقوم بدور الحماية المهبطية، أي أنه يتآكل ليحمي المعدن الأساس. (Roberge, P., 1999)

- **التلبيس الفوسـفاتي**، يتم بواسـطة غمر الفولاذ في حمض الفوسـفور أو محلول فوسـفات الزنك، أو عن طريق رش المحلول على سـطح المعدن، وتعتبر هذه الطريقة كطبقة أولية داعمة للطلاء Painting.
- **التلبيس بطريقة الأكسـدة بالتحليل الكهربائي المصـعدي** Anode Oxidation، حيث يسـتخدم الألمنيوم كقطب موجب في عملية التحليل الكهربائي التي تجرى

بغمر المعدن في محلول مثل حمض الكبريت لتشكيل غشاء أوكسيد مصعدي على سطح المعدن.

- **التصفيح Plating**، يعتمد مبدأ عملية التصفيح على ترسيب شوارد معدنية على سطح المعدن المراد حمايته من التآكل بواسطة غمره في محلول يحتوي شوارد معدنية للحصول على السطح المطلوب. ويمكن تصنيف عمليات التصفيح إلى عمليات تصفيح كهربائية وأخرى لا كهربائية.

يجري **التصفيح الكهربائي** Electroplating بإمرار تيار كهربائي عبر محلول مائي يحتوي شوارد معدنية Metal Ions، والقطعة المعدنية المراد تصفيحها، والتي تقوم بدور المهبط Cathode في الخلية الكهروكيميائية لجذب شوارد المعدن الموجودة في المحلول على سطحها. أما عملية **التصفيح اللاكهربائي** فتشبه طريقة التصفيح الكهربائي إلا أنها بدون إمرار تيار كهربائي، وتعتمد على مبدأ الاختزال الحفزي Catalytic reduction لشوارد النيكل في المحلول المائي الذي يحتوي على مادة محفزة للاختزال. وتتميز هذه التقنية بالحصول على طبقة تصفيح متجانسة ومتينة من النيكل.

- **الغلفنة بالغمر الساخن** Hot dipping، عملية بسيطة تتكون من تغطية الحديد أو الفولاذ بطبقة من الزنك بغمره في حمام يحتوي على الزنك المصهور. تتميز هذه الطريقة بكفاءتها العالية وبساطتها، كما تقوم طبقة الزنك بدور الحماية المهبطية للفولاذ المعرض للوسط الأكال (Maac, P., & Peicker, P., 2011)
- **الرش الحراري** Thermal spraying، يسخن المعدن بالغاز أو الكهرباء أو لهب البلازما حتى يصل إلى درجة الانصهار ثم يرش بواسطة غاز مضغوط ليشكل غشاء معدني على سطح الجزء المراد حمايته. (JCCP, 2009)
- **التسبيك بالليزر** Laser alloying، تعتمد على مبدأ تسليط حزمة من أشعة الليزر لصهر معدن التغطية فيلتصق على السطح المراد حمايته. وتتميز هذه الطريقة بمتانة طبقة التغطية وشدة ارتباطها بالمعدن الأساس. (Craig, B., et al, 2006)

2-3-3-2: الطلاءات العضوية

هذا النوع من الطلاءات لا يتحمل درجات الحرارة العالية، ويدخل في تركيبها المواد الراتنجية، وفي بعض الاحيان يستعمل الاسفلت أو الشحوم. (Craig, B., et al., 2006)

2-3-3-3: الطلاءات اللاعضوية

تتميز هذه الطلاءات بمقاومتها الجيدة للحرارة، وغالبا ما تكون ذات مقاومة جيدة للمواد الكيميائية. وبشـكل عام يطلى المعدن بطبقة من الخزف او الزجاج او الاكاسـيد المعدنية، ولكن هذا النوع من الطلاء سريع العطب، ولا يقاوم الصـدمات. ولتحسـين متانة الطلاء يجب مراعاة ان يكون معامل التمدد الحراري للطلاء قريب من معامل التمدد الحراري للمعدن حتى لا تحدث تصدعات.

2-3-4: معالجة السطح Surface treatment

تعتمد عملية معالجة السـطح على مبدأ تغيير خصـائص سـطح المعدن لتحسين مقاومته للتآكل في أوساط محددة، وذلك من خلال طرق متنوعة أهمها:

2-3-4-1: التغطية التحويلية Conversion Coating، وتتم نتيجة تفاعلات كيميائية أو كهروكيميائية على سـطح المعدن بعد غمره في محاليل مناسـبة، وأكثر العمليات الشـائعة للحصـول على الطلاءات التحويلية هي المعـالجـة بـالفوسـفـات phosphating، أو بالكرومات Chromating، أو الأكسدة المصعدية Anodic oxidation.

2-3-4-2: المعالجة المصعدية Anodizing تتضمن إجراء تفاعل كيميائي على سطح المعدن ينتج عنه طبقة رقيقة من الأوكسـيد تتميز بمقاومة عالية للتآكل. وهي عملية كهروكيميائية، تستخدم بشكل واسع لوقاية معدن الألمنيوم، على الرغم من إمكانية تطبيقها على معادن أخرى. يمرر تيار كهربائي عبر محلول إلكتروليتي (كرومي، أو فوسـفاتي، أو حمض الكبريتيك) فينتج عن ذلك تشكيل غشاء من الأوكسيد على سطح المعدن الذي يقوم بدور المصعد. وهذا الغشاء تكون سماكته أعلى من سماكة طبقة الأوكسيد التي تتشكل بالأكسدة العادية، مما يجعله أكثر مقاومة للتآكل. من ميزات المعالجة المصـعدية أن الطبقة الواقية تكون ملتصقة بسطح المعدن، وتشكل جزءاً لا يتجزأ منه، مقارنة بطريقة التغطية بالترسيب التي تكون على شكل طبقة منفصلة تغلف سطح المعدن.

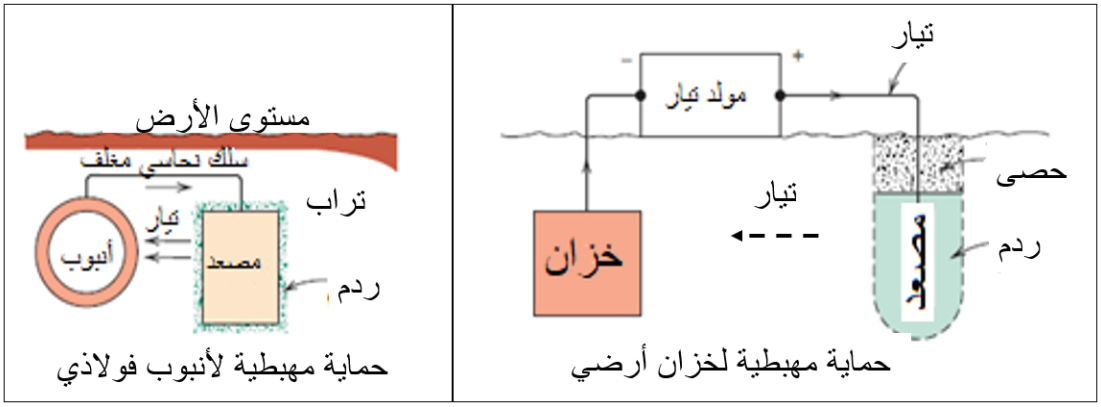
2-3-4-3: الطرق Shot peening، وهي عملية ميكانيكية تجري على البارد لتحسـين مقاومة المعدن للتآكل الإجهادي التشققي SCC والكلل التآكلي Corrosion Fatigue.

2-4-4-3-2: المعالجة بالليزر Laser treatment، تعتمد على مبدأ اســتعمال الحرارة المتولدة من الليزر لصـهر سـطح المعدن ثم تبريده بشـكل مفاجئ بهدف تقسـيته وتحسـين مقاومته للتآكل الإجهادي التشققي SCC، والكلل التآكلي Corrosion Fatigue.

2-4: الحماية المهبطية Cathodic Protection

تعتمد طريقة الحماية المهبطية على مبدأ تزويد المعدن المراد حمايته من التآكل بإلكترونات من مصادر خارجية لتحويله إلى مهبط. ويمكن أن يكون مصدر الإلكترونات إما من خلال مولد تيار كهربائي أو من وصل المعدن المراد حمايته كهربائياً بمعدن آخر أكثر نشاطاً يقوم بدور المصعد الضحية sacrificial anode. ومن أكثر المعادن المستخدمة لتزويد الإلكترونات هي المغنيزيوم والزنك نظراً لموقعها القريب من الطرف المصعدي في قائمة السلسلة الغلفانية. يبين الشكل 2-11 نموذجي حماية مهبطية لأنبوب فولاذي وخزان مطمورين تحت الأرض.

الشكل 2-11: نموذجي حماية مهبطية لأنبوب فولاذي وخزان مطمورين تحت الأرض



المصدر: William, D. Callister, J., 2007

2-5: مراقبة وقياس التآكل

تعتبر عملية مراقبة معدل التآكل من أهم الإجراءات الممكنة للتحكم بالتآكل والحد من انعكاساته، نظراً لدورها في الحصول على بيانات لتقييم أداء المعادن أو السبائك، وتقديم معلومات تساعد في تقدير العمر المتبقي للمعدات، علاوة على تحسين فرص التحكم بالتآكل من خلال الحصول على تحذيرات تشير إلى حدوث تغيير في نظام المعالجة يتطلب التدخل الفوري لاتخاذ الإجراءات التصحيحية المناسبة قبل تفاقم المشكلة. (Yang, L., 2008)

كما لمراقبة التآكل فوائد أخرى اقتصادية من خلال الكشف عن الأعطال قبل تفاقمها، وبالتالي خفض تكاليف التشغيل والصيانة نتيجة الحد من التوقفات الطارئة وإطالة الفترة الفاصلة بين عمليات الصيانة الدورية.

يوجد طرق مختلفة يمكن تطبيقها أثناء وجود المعدات في دارة العمل، وأثناء التوقف لإجراء الصيانة الدورية، لتقدير معدل التآكل، أهمها: (Atanasova, S., 2016)

- مراقبة الوسط المحيط بالمعدن المعرض للتآكل، وتقييم برامج مانع التآكل للتأكد من استمرار صلاحيتها في ضبط معدلات التآكل ضمن الحدود المسموحة.
- إجراء فحص دوري لسماكة سطوح الأنابيب والأوعية والخزانات.
- اعتماد تقنيات مناسبة للحماية من التآكل.
- تنفيذ برامج الصيانة الدورية للكشف على الأوعية من الداخل وتقييم تطور معدلات التآكل.
- إجراء الاختبارات اللازمة مثل اختبار الضغط بالماء Hydrostatic Test للتأكد من متانة وإحكام المعدات قبل إدخال المواد الخطرة إليها.
- مراقبة التشققات واستشعار تطورها Cracks Detector

تختلف عملية المراقبة عن عمليات التفتيش في أن الأخيرة تتم في فترة قصيرة أثناء توقف الوحدات لإجراء الصيانة الدورية، بينما عملية المراقبة والقياس تكون دائمة طوال دورة حياة المعدات، بهدف اكتساب فهم أعمق لكيفية وأسباب تغير معدل التآكل مع مرور الوقت. وفي حالة التكامل بين الطريقتين يمكن الحصول على نتائج أفضل، بأقل التكاليف.

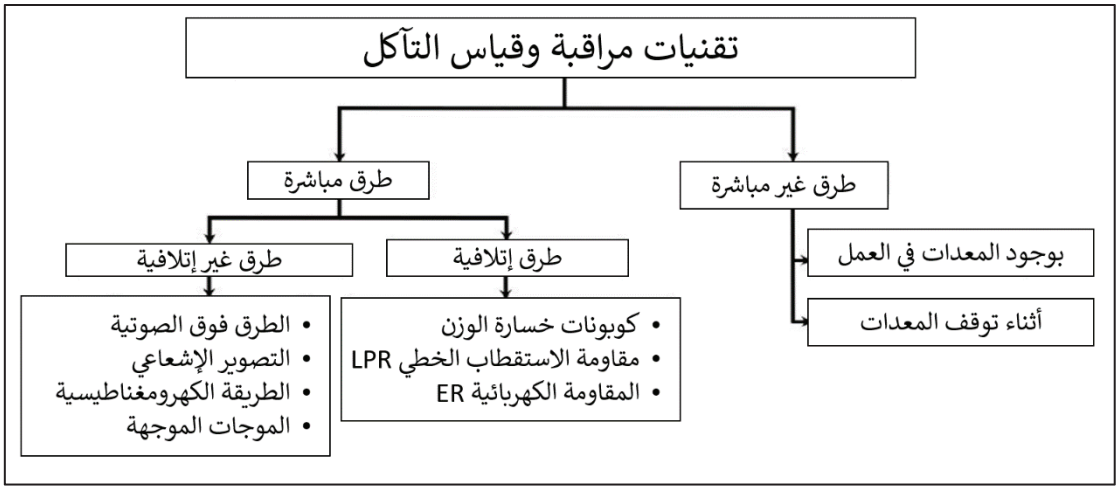
2-5-1: تقنيات مراقبة وقياس التآكل

تختلف نظم مراقبة التآكل بشكل كبير في تعقيدها، منها طرق بسيطة مثل المراقبة العينية، وكوبونات قياس خسارة الوزن، ومنها طرق معقدة كنظام المراقبة المتكامل للوحدات المزود بإمكانية إدارة البيانات عن بعد.

تقسم تقنيات مراقبة وقياس التآكل إلى مباشرة وغير مباشرة. فالتقنيات المباشرة تقيس المتغيرات والظروف التي ترتبط بشكل مباشر بالتآكل. أما التقنيات غير المباشرة فتقيس

المتغيرات التي تؤثر أو ترتبط بشكل غير مباشر بعملية التآكل. يبين الشكل 2-12 طرق مراقبة وقياس التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات.

الشكل 2-12: طرق مراقبة وقياس التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات



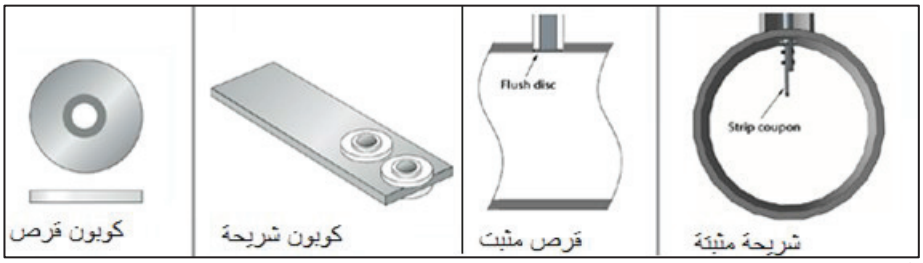
2-5-1-1: تقنيات مراقبة التآكل المباشرة

تقسم تقنيات مراقبة وقياس التآكل المباشرة إلى مجموعتين، مجموعة الطرق الإتلافية Destructive Methods، ومجموعة الطرق غير الإتلافية Non-Destructive

- **طرق القياس الإتلافية:** وهي طرق تطبق على عينة من المعدن أو السبيكة بهدف تحديد الخصائص والأداء تحت ظروف وإجهادات مختلفة. وهذه الاختبارات سهلة التنفيذ، وتعطي معلومات وفيرة وسهلة التحليل والقراءة، مقارنة بالطرق غير الإتلافية، وأهم أنواع طرق القياس الإتلافية ما يلي:
  - **كوبونات خسارة الوزن Weight loss Coupons**، وهي الطريقة الأبسط والأكثر فعالية لمراقبة التآكل، حيث يتم تثبيت صفائح صغيرة من المعدن أو السبيكة في الخطوط أو المعدات المراد مراقبة معدل تآكلها لمدة زمنية محددة، ثم تسحب لقياس مقدار خسارة الوزن التي حصلت خلال هذه الفترة. (Roberge, P., 1999)

كما تساعد طريقة كوبونات خسارة الوزن في تحديد شكل التآكل، مثل التآكل النقري، والتجويفي، والغلفاني، والتآكل الإجهادي التشققي. وتصنع الكوبونات على عدة أشكال. يبين الشكل 2-13 نماذج كوبونات قياس معدل التآكل.

الشكل 2-13: نماذج كوبونات قياس معدل التآكل



المصدر: Roberge, P., 1999

يعبر عن معدل التآكل بطريقتين، تعتمد الأولى على حساب مقدار خسارة وزن المعدن، وتقاس بالمليغرام/الديسمتر المربع/اليوم mdd، والثانية تعتمد على مقدار نفاذ التآكل داخل المعدن وتقاس بالبوصة في السنة ipy أو بالميلز Mils في السنة mpy، (الميلز يساوي جزء من ألف من البوصة). ويحسب معدل التآكل في عينة الاختبار بالمعادلة التجريبية التالية:(Aluvihara, S., et al., 2018)

ميلز في السنة mpy = K * W / D * A *T

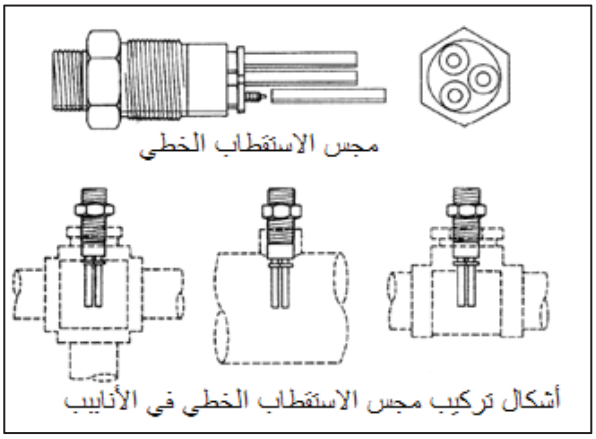
حيث أن W تمثل مقدار الخسارة في الوزن (ملليغرام)، K ثابت (22300)، D تمثل كثافة المعدن (غ/سم^3)، A تمثل مساحة العينة (بوصة مربعة)، T تمثل زمن تعرض العينة لبيئة التآكل (يوم). ويمكن التحويل من ميلز في السنة mpy إلى ملليغرام/الديسمتر المربع/اليوم mdd بالمعادلة التالية:

ميلز في السنة mpy = 1.44 mdd/ كثافة المعدن أو السبيكة

- **مقاومة الاستقطاب الخطي** Linear Polarization Resistance، هي طريقة كهروكيميائية تستخدم قطبين أو ثلاثة أقطاب استشعار، حيث يتناسب معدل التآكل مع مقدار استجابة التيار الناتج من الجهد المطبق على أقطاب الاستشعار (حوالي 20 مللي فولت). وتحسب مقاومة الاستقطاب بنسبة الجهد إلى اضطرابات التيار، وهي قيمة تتناسب عكساً مع معدل التآكل.(Wold, K., & Jenssen, H., 2016)

وبما أن هذا النوع من أقطاب الاستشعار لا يعمل إلا في الأوساط الناقلة للتيار، لذلك تستخدم في خطوط دارات مياه التبريد. كما استخدمت بشكل محدود في وعاء راجع أعلى برج التقطير. ومن مزاياها إمكانية تركيب الأقطاب وسحبها أثناء وجود الوحدات في دارة العمل. (Bagdasarian, A., et al., 2016) يبين الشكل 2-14 نموذج أقطاب استشعار ثلاثية لقياس مقاومة الاستقطاب الخطي.

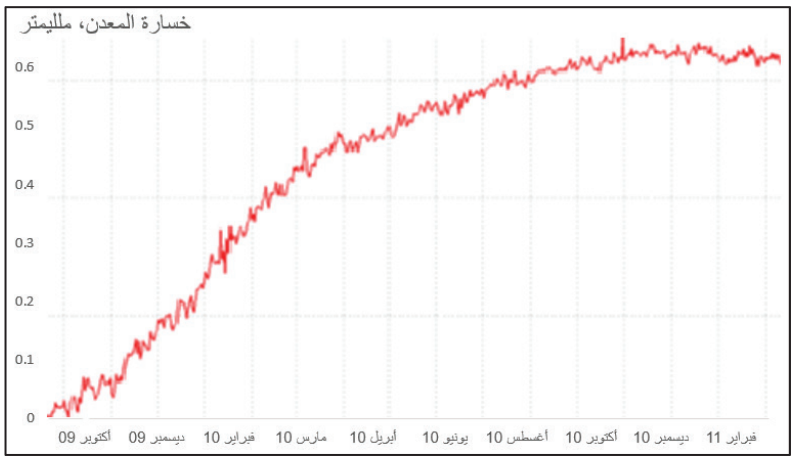
الشكل 2-14: نموذج أقطاب استشعار ثلاثية لقياس مقاومة الاستقطاب الخطي



المصدر: Papavinasam, S., 2014

- **مجسات المقاومة الكهربائية Electrical Resistance Probes**، يعتمد مبدأ هذه الطريقة على تغير مقاومة جريان التيار الكهربائي عبر العينة المراد مراقبة تآكلها خلال فترات زمنية محددة. ويشير المنحني البياني للقراءات المسجلة خلال الفترة الزمنية إلى تطور معدلات التآكل. يبين الشكل 2-15 منحني قياس معدل التآكل حسب قراءة مجس المقاومة الكهربائية.

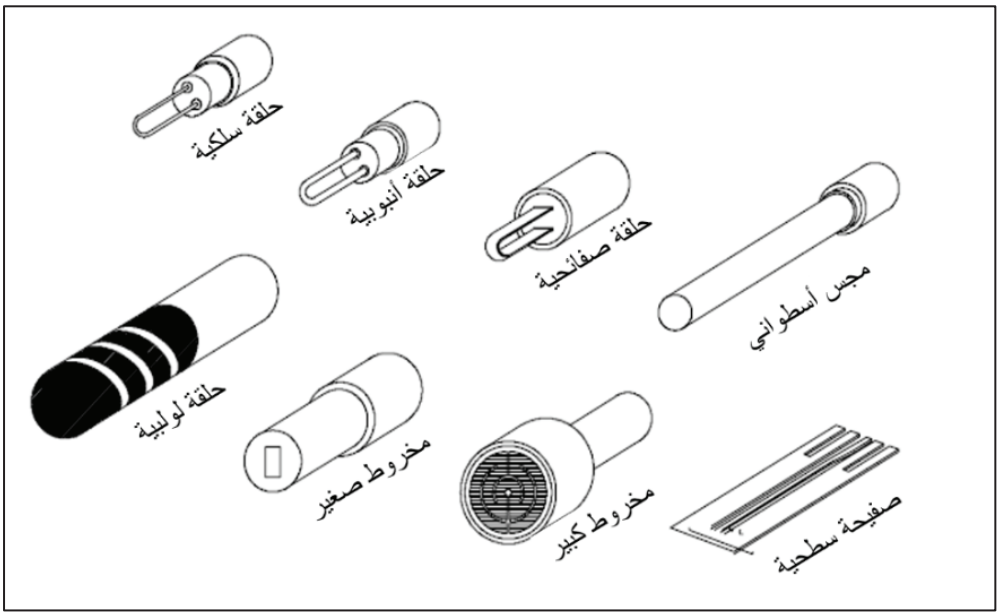
الشكل 2-15: منحني قياس معدل التآكل حسب قراءة مجس المقاومة الكهربائية



المصدر: Wold, K., and Jenssen, H., 2016

توجد عدة أشكال لعناصر استشعار قياس التآكل بالمقاومة الكهربائية، فهي إما على شكل صفيحة أو أنبوب أو سلك أو أسطوانة. كما يعتمد اختيار الشكل الأمثل على خصائص الموقع المزمع تركيب المجس فيه وعلى نوعية التقنية المستخدمة في المراقبة. يبين الشكل 2-16 نماذج عناصر استشعار التآكل بقياس المقاومة الكهربائية.

الشكل 2-16: نماذج عناصر استشعار التآكل بقياس المقاومة الكهربائية

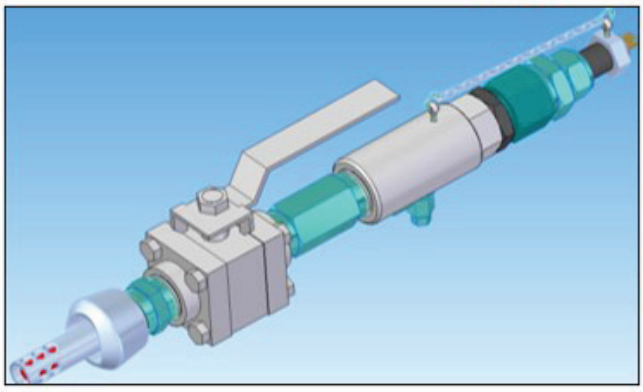


المصدر: Roberge, P., 1999

تستخدم طريقة مجس المقاومة الكهربائية لقياس معدلات التآكل في العديد من وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات، وخصوصاً في منظومة أعلى برج التقطير.

من إيجابيات هذه الطريقة أنها تعطي قراءات أثناء وجود الوحدة في دارة العمل من خلال تركيب المجسات على بعض الأنابيب أو هياكل المبادلات التي يتوقع أن تتعرض للتآكل، علاوة على توفير إمكانية سحب المجسات واستبدالها دون الحاجة إلى توقيف الوحدة.

الشكل 2-17: حامل مجسات المقاومة الكهربائية



المصدر: Harston, J., 2017

يبين الشكل 2-17 حامل مجسات المقاومة الكهربائية.

كما يمكن تركيب مجسات قياس المقاومة الكهربائية لقياس التآكل في درجات الحرارة المرتفعة، إلا أن استخدامها في مثل هذه الظروف غير شائع لأسباب تتعلق بالسلامة أثناء تركيب أو سحب المجس في المعدات التي تحتوي مواد خطرة وتعمل تحت درجات حرارة وضغوط مرتفعة. (Harston, J., 2017)

- **مجسات المقاومة التحريضية** Inductive resistance probes، وهي طريقة مشتقة من طريقة المقاومة الكهربائية، حيث يقاس انخفاض سماكة عنصر الاستشعار بمقدار تغير المقاومة التحريضية في الوشيعة المثبتة على عنصر الاستشعار. (Roberge, P., 1999)

- **طرق القياس غير الإتلافية** Non-destructive، تتكون عمليات القياس غير الإتلافية من تقنيات بسيطة وأخرى معقدة. تنحصر التقنيات البسيطة في الكشف عن التلف الذي يصيب سطح المعدن، وتتضمن الفحص العيني، وتفتيش الجسيمات المغناطيسية Magnetic particle inspection، والتفتيش بالسائل النافذ Penetrant inspection. أما التقنيات المعقدة فتهدف إلى الكشف عن التشوهات المخفية أو التلف الذي لا يظهر بالعين المجردة. وتعتمد الطرق المعقدة عادة على تطبيق بعض أشكال الطاقة على المعادن المراد تفتيشها مثل أشعة إكس، والأمواج الصوتية، أو الحرارة لقياس انعكاس أو امتزاز هذه الأشكال من الطاقة واستعمال البيانات الناتجة في وصف التشوهات الموجودة في المعادن أو السبائك.

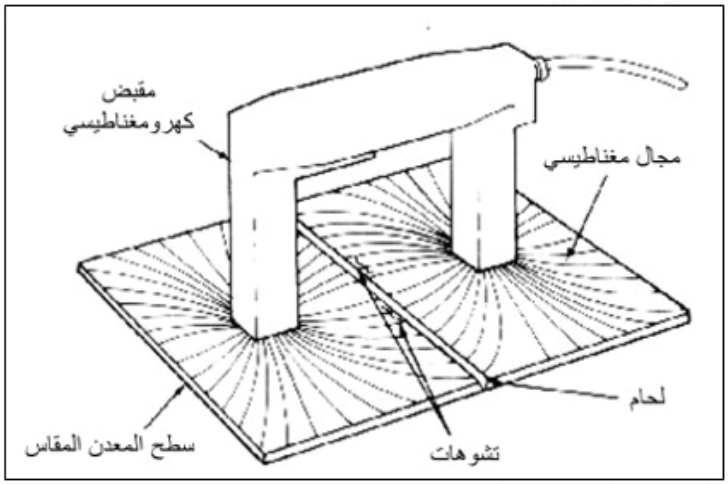
لا تستخدم اختبارات التآكل غير الإتلافية في الحالات التي تتطلب إجراء قياسات دورية مكثفة نظراً لارتفاع تكاليفها. (Bagdasarian, A., et al., 2016) وفيما يلي أهم اختبارات التآكل غير الإتلافية المطبقة في صناعة التكرير والبتروكيماويات:

- **الفحص العيني**، بعد توقيف الوحدات وفتح المعدات يمكن إجراء فحص عيني للاطلاع على الوضع العام لسطح المعدن ومطابقته مع بيانات الاختبارات التي أمكن الحصول عليها أثناء وجود الوحدة في دارة العمل. وتعتبر عملية الفحص العيني من أهم الخطوات الأساسية التي يجب القيام بها في كافة عمليات التفتيش، حيث تمكن المراقب من تحديد نوع الاختبارات التي يجب إجراؤها. (Cesnovar., A., 2013)
- **الفحص بالسائل النافذ** Dye-penetrant، تهدف طريقة الفحص بالسائل النافذ إلى الكشف عن وجود التشققات بالعين المجردة، حيث يتم رش سائل يعكس الأشعة فوق البنفسجية، وبعد فترة من الزمن ينفذ السائل إلى الشقوق ثم يمسح السائل الفائض من سطح المعدن المراد تفتيشه، ثم يرش على الشقوق مسحوق يقوم بسحب السائل

الذي نفذ إلى الشقوق إلى السطح. بعد ذلك يستخدم ضوء أشعة فوق بنفسجية لإضاءة أماكن الشقوق والتجاويف وإظهارها بشكل واضح.

- **تفتيش الجسيمات المغناطيسية** Magnetic particle inspection، وهي طريقة تستخدم للكشف عن التشوهات في سطوح المعادن ذات الطبيعة المغناطيسية مثل الحديد والفولاذ. تعتمد هذه الطريقة على مبدأ تطبيق قبضة بقطبين فوق سطح المعدن ثم يمرر مجال مغناطيسي عبر المعدن فتتحرك الجسيمات في أماكن التشوهات بطريقة مغايرة للسطوح السليمة. ويشترط لنجاح هذه الطريقة تنظيف السطح بشكل جيد قبل إجراء الاختبار. (NACE, 2009) يبين الشكل 2-18 مبدأ عمل جهاز تفتيش الجسيمات المغناطيسية.

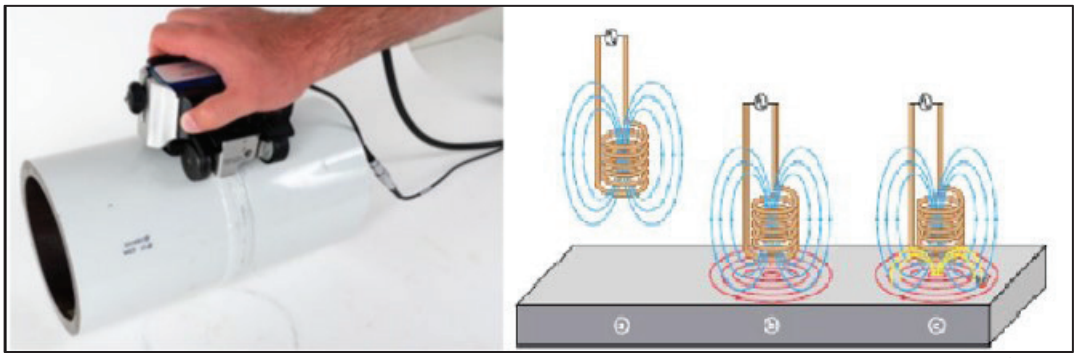
الشكل 2-18: مبدأ عمل جهاز تفتيش الجسيمات المغناطيسية



المصدر: NACE, 2009

- **تفتيش التيار التحريضي الدوامي** Eddy Current Inspection، تعتمد طريقة تفتيش التيار التحريضي الدوامي على مبدأ تطبيق تيارات كهربائية أو مجالات مغناطيسية على الجسم المراد قياس سماكته بواسطة مجس، ومراقبة استجابته لهذه التيارات التي تختلف تبعاً لاختلاف السماكة. يبين الشكل 2-19 جهاز التيار التحريضي الدوامي لقياس سماكة الأنبوب في منطقة اللحام. (Kansara, D., et al., 2018)

الشكل 2-19: جهاز التيار التحريضي الدوامي لقياس سماكة الأنبوب في منطقة اللحام



المصدر: Bourgelas, T., 2017

تتميز طريقة التيار التحريضي الدوامي بسرعتها وسهولة استخدامها في المناطق الضيقة التي يصعب الوصول إليها، كما تستخدم بشكل خاص للكشف عن وجود التشققات والتشوهات في جسم المعدن أو السبيكة، وخصوصاً في أنابيب المبادلات الحرارية، والمبردات الهوائية، ومولدات بخار الماء. كما تعتمد حساسية هذه الطريقة على نظافة السطح المقاس، ودرجة حرارته، وقابليته لنفاذ التيار الكهرومغناطيسي.

- **طريقة الأمواج فوق الصوتية** Ultrasonic waves، تعتمد طريقة الاختبار فوق الصوتية على نقل واستقبال النبضات الصوتية، من خلال وصل مجسين بجسم المعدن المراد قياس سماكته، وبالتالي يمكن حساب مقدار نقص السماكة الناتج عن التآكل. يبين الشكل 2-20 جهاز قياس سماكة المعدن بطريقة الأمواج فوق الصوتية.

الشكل 2-20: جهاز قياس سماكة المعدن بطريقة الأمواج فوق الصوتية

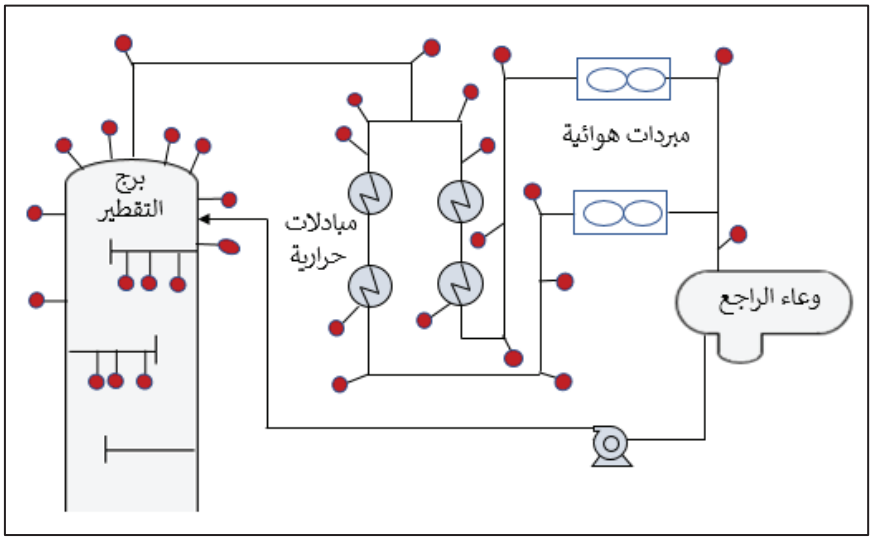
توجد أنواع متطورة لأجهزة القياس بالأمواج فوق الصوتية يمكنها كشف التشققات الناتجة عن التآكل الإجهادي التشققي SCC، وتعتمد هذه الأجهزة على استخدام عدة

مجسات بدلاً من مجسين، وعلى مراحل متتالية PAUT[1] بهدف الحصول على تقييم أكثر دقة للتشققات الموجودة في المعدن.

يمكن استخدام أجهزة الأمواج فوق الصوتية لقياس سماكة معظم السطوح المعدنية التي يمكن الوصول إليها، وهذه الأجهزة سهلة الاستخدام وقراءاتها دقيقة، ويمكن الاعتماد عليها، خصوصاً عندما تؤخذ القراءة على سطح نظيف وأملس نسبياً. كما يمكن قياس سماكة سطوح المعدات أثناء وجودها في دارة العمل وبدرجة حرارة تصل حتى (400 °م). (Mostert, R., & Sharp, W., 2005)

من ميزات طريقة القياس بالأمواج فوق الصوتية أنها تصلح لمراقبة معدل التآكل في منطقة محددة، خلال فترة زمنية محددة، أثناء وجود الوحدة في دارة العمل، وتعديل نظام المعالجة الكيميائي دون الحاجة إلى توقيف العملية الإنتاجية. فعلى سبيل المثال، تم تركيب مجموعة مجسات لقياس التآكل بالأمواج الصوتية في نقاط مختلفة من منظومة أعلى برج التقطير الجوي في إحدى المصافي الأوروبية، وذلك لتحسين أداء نظام المعالجة الكيميائية، وأشارت القراءات إلى أن معدل التآكل يبلغ (1.2 ملم/السنة). وبعد تعديل نسبة حقن معدل الحموضة Neutralizer استقر معدل التآكل عند القيمة (0.2 ملم/السنة).(Davies, J., 2017) يبين الشكل 2-21 مواقع مجسات قياس التآكل بالأمواج فوق الصوتية في منظومة أعلى برج التقطير الجوي.

الشكل 2-21: مواقع مجسات قياس التآكل بالأمواج فوق الصوتية في منظومة أعلى برج التقطير الجوي



المصدر: Davies, J., 2017

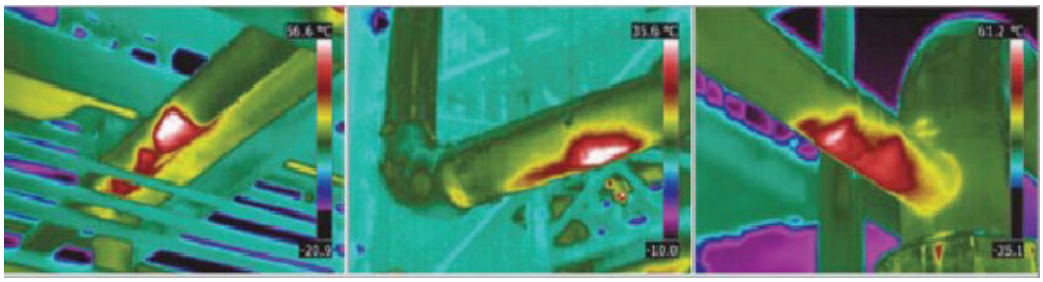
[1] Phased Array Ultrasonic Testing

- **طريقة التصوير الإشعاعي** Radiographic، تستخدم هذه الطريقة إشعاعات غاما العالية التردد، وأشعة إكس للحصول على صور للمكونات المعدنية للجسم المراد مراقبة تآكله، وتستخدم بشكل خاص للكشف عن الرواسب والشوائب الداخلية الموجودة في جسم المعدن أو السبيكة، وحالات التآكل النقري. يبين الشكل 2-22 جهاز تصوير إشعاعي لقياس سماكة الأنابيب.

الشكل 2-22: جهاز تصوير إشعاعي لقياس سماكة الأنابيب

- **التصوير الحراري** Thermography، تستخدم هذه الطريقة لفحص المعدات أثناء وجودها في دارة العمل، وقياس درجات حرارة أنابيب الأفران، وهيكل الأوعية، والمعدات الكهربائية، والمبادلات الحرارية، والكشف عن أماكن التلف في العزل الحراري باستخدام الأشعة تحت الحمراء Infrared. يبين الشكل 2-23 **كشف نقاط تسرب المياه إلى مواد العزل بالأشعة تحت الحمراء (البقع الحمراء)** (Tuan Dat, M., 2019)

الشكل 2-23: طريقة كشف نقاط تسرب المياه إلى مواد العزل بالأشعة تحت الحمراء (البقع الحمراء)



المصدر: Tuan Dat, M., 2019

من ميزات هذه الطريقة أنها تمكن المشغل من قياس درجة حرارة المعدات عن بعد، وبالتالي إمكانية مراقبة سلامة عمل المعدات ضمن نطاق درجات الحرارة الآمن. كما تستخدم في برامج الحفاظ على الطاقة وترشيد استهلاكها من خلال ضبط درجات الحرارة عند القيم المناسبة وتفادي الهدر في استهلاك الوقود. يبين الشكل 2-24 جهاز قياس درجة حرارة أنابيب الأفران عن بعد بالأشعة تحت الحمراء في صناعة التكرير والبتروكيماويات. (Bagdasarian, A., et al., 2016)

الشكل 2-24: جهاز قياس درجة حرارة أنابيب الأفران عن بعد بالأشعة تحت الحمراء

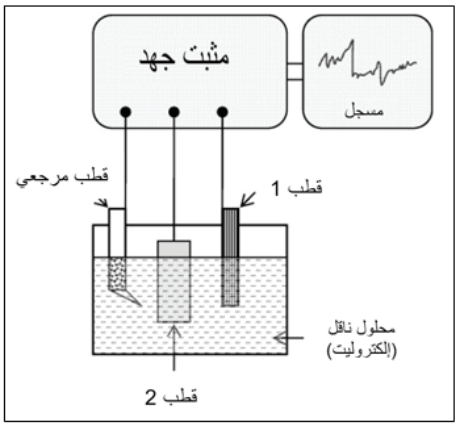
- **الانبعاثات الصوتية** Acoustic emission، تعتمد هذه الطريقة على قياس الموجات الصوتية المنبعثة أثناء نمو التشوهات المجهرية لبنية المعدن، كتشققات التآكل الإجهادي، والتآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة. ويمكن تشبيه مجس القياس بلاقط صوت Microphone مثبت على سطح المعدن. يبين الشكل 2-25 جهاز قياس سماكة جدار المفاعل بالانبعاثات الصوتية.(Trimborn, N., 2016)

الشكل 2-25: جهاز قياس سماكة جدار المفاعل بالانبعاثات الصوتية

المصدر: Das, G., et al., 2010

- **الضجيج الكهروكيميائي** Electrochemical noise، هذه الطريقة مشابهة لطريقة مجسات المقاومة التحريضية، حيث يشترط إدخال ثلاثة مجسات في المحلول الناقل للكهرباء للحصول على نتائج صحيحة. يبين الشكل 2-26 مبدأ عمل قياس الضجيج الكهروكيميائي.

الشكل 2-26: مبدأ عمل قياس الضجيج الكهروكيميائي



المصدر: Tan, Y., 2008

يستخدم مصطلح الضجيج الكهروكيميائي للتعبير عن الأصوات التي تنتج نتيجة التأرجح بين الجهد والتيار الكهربائي الذي يحدث نتيجة عملية التآكل، أو التفاعلات الكهروكيميائية على القطب المعرض للتآكل Corroding electrode. وبما أن طبيعة الضجيج تختلف باختلاف شكل التآكل، يمكن بالتالي تحديد شكل ونوع التآكل من خلال تحليل الضجيج الصادر عن المجسات.

تستخدم طريقة الضجيج الكهروكيميائي للكشف عن بدء تشكل أو تضخم النقرات Pits قبل أن يتفاقم حجمها وتظهر بالعين المجردة. (Yang, L. 2008)

من مساوئ هذه الطريقة صعوبة تحليل البيانات الناتجة عن المجسات، حيث أن الضجيج يمكن أن ينتج عن مصادر أخرى ميكانيكية أو حرارية ليس لها ارتباط بعملية التآكل. (Papavinasam, S., 2014)

2-1-5-2: تقنيات مراقبة التآكل غير المباشرة

تقسم طرق مراقبة التآكل غير المباشرة إلى مجموعتين: مجموعة الطرق التي تطبق أثناء توقف الوحدات عن العمل Off-line بهدف إجراء عمليات الكشف والقياس، وتحديد معدل التآكل الذي حدث في الفترة السابقة، وحساب العمر المتبقي للمعدات والأنابيب. ومجموعة الطرق التي يمكن إجراؤها أثناء وجود الوحدات في دارة العمل On-line، وتساعد على تحديد معدل التآكل الحالي، والكشف عن وجود تغيرات يمكن أن تؤدي إلى تسريع معدل التآكل، وبالتالي يمكن اتخاذ الإجراءات التصحيحية قبل تفاقم المشكلة. (Hughes, G., 2016)

تساهم عملية مراقبة التآكل غير المباشرة في توفير معلومات دقيقة، وعلى فترات زمنية محددة، حول الظروف التي تؤثر على معدل التآكل، مثل درجات الحرارة وسرعة الجريان، ومعدلات التبخير. كما يمكن من خلالها الحصول على تحذيرات تشير إلى حدوث تغيرات يمكن أن تؤثر على معدلات المعالجة.

تعتمد تقنيات المراقبة غير المباشرة على قياس الظروف المحيطة بالتآكل، أو التي تشير إلى بدء أو تطور مشكلة التآكل، كتقنية قياس الهيدروجين الذري الذي ينطلق نتيجة التفاعل المهبطي في البيئة الحامضية، أو تقنية التحاليل الكيميائي للمحاليل المحيطة بالمعدن، كتحليل الرقم الهيدروجيني pH، والناقلية الكهربائية، ونسبة الأوكسجين المذاب، ومحتوى المعادن، وتركيز الجسيمات الصلبة المعلقة. (Roberge, P., 1999)

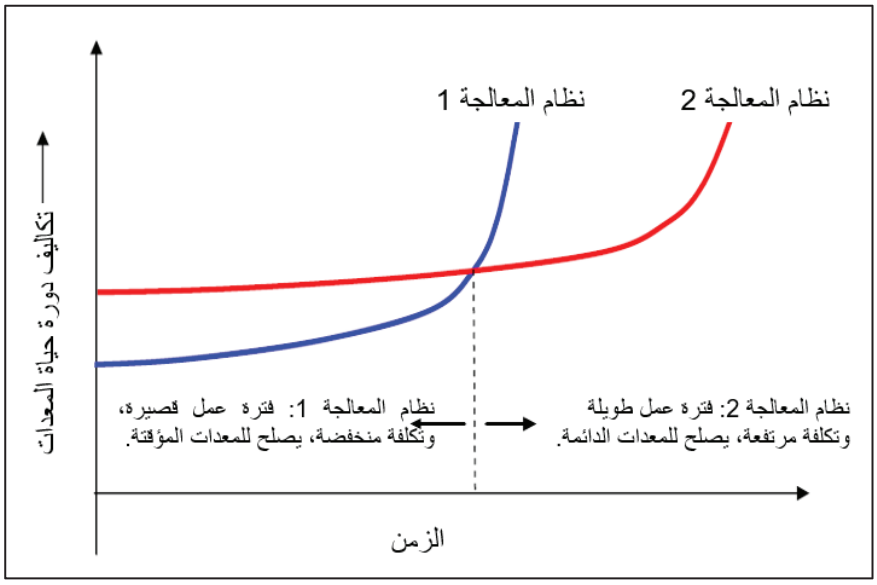
2-5-2: عوامل اختيار طرق مراقبة التآكل

عند اختيار طريقة مراقبة التآكل يوجد العديد من العوامل التي يجب أخذها بالاعتبار، أهمها: (Adler, T., et al., 2003)

- **الهدف من الاختبار،** يجب أن يكون الهدف من الاختبار واضحاً ومفهوماً لدى كافة الجهات المعنية بعملية مراقبة التآكل.
- **الموثوقية،** يجب التأكد من دقة النتائج التي يمكن الحصول عليها من طرق المراقبة المختارة، ويفضل اختيار أكثر من طريقة لمقارنة النتائج وتعزيز الثقة بصحتها.
- **سهولة الوصول إلى المعدات** المراد تركيب أجهزة المراقبة عليها، وخصوصاً في حالات تركيب المجسات أو كوبونات التآكل.
- **زمن الحصول على نتائج الاختبار،** حيث أن بعض الاختبارات تحتاج إلى توقيف الوحدة لتركيب وفك مجسات القياس، وبالتالي قد تستغرق فترة زمنية طويلة للحصول على نتائج الاختبار، بينما يمكن الحصول على نتائج فورية من أجهزة القياس المستمرة، ولكنها لا تعطي قراءات دقيقة مقارنة بالطرق الأخرى.
- **اعتبارات السلامة،** فمن الأهمية بمكان مراعاة طبيعة المادة الموجودة في المعدات التي ستركب عليها أجهزة المراقبة، حيث أن تسرب المواد السريعة الاشتعال أو السامة من جهاز الاختبار قد ينتج عنه حرائق وكوارث خطرة.

- **تكاليف تطبيق طرق الاختبار**، واختيار الأكثر فعالية بأقل التكاليف، فقد تكون إحدى الطرق منخفضة التكاليف ولكن ينتج عنها خسائر ناجمة عن توقف الإنتاج وتقصير زمن دورة حياة المعدات، بينما تكون الطريقة العالية التكاليف أفضل لأنها تساهم في إطالة زمن دورة حياة المعدات، وتفادي الأعطال التي تؤدي إلى توقف الإنتاج. أما في حالات المعدات المؤقتة التي لا تحتاج إلى دورة حياة طويلة فيفضل تطبيق نظام المعالجة المنخفض التكاليف. يبين الشكل 2-27 مقارنة بين طريقتين للتحكم بالتآكل منخفضة ومرتفعة التكاليف.

الشكل 2-27: مقارنة بين طريقتين للتحكم بالتآكل منخفضة ومرتفعة التكاليف



المصدر: Craig, B., et al, 2006

2-5-3: المراقبة المحوسبة للتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

على الرغم من كثرة البيانات والمعلومات الخاصة بالتجارب العملية، وتطور طرق مراقبة وقياس معدلات التآكل، يلاحظ وجود قصور في العودة إلى هذه البيانات للتعرف على الدروس المستفادة من الخبرات السابقة، نظراً لطول المدة الزمنية التي تستغرقها عملية تجميع البيانات وتحليلها بما يمكن المشغل من اتخاذ الإجراءات التصحيحية في الوقت المناسب.

في بعض وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات التي يكون فيها معدل التآكل منخفضاً وثابتاً يمكن تطبيق عمليات القياس والمراقبة التي تحتاج فترة زمنية طويلة وقد تكون كافية، إلا أن بعض الوحدات قد تتعرض لتغير سريع ومفاجئ في معدلات التآكل، كالوحدات التي تستعمل

مواد مانعة للتآكل لحماية المعادن ذات المقاومة الضعيفة للتآكل. فعلى سبيل المثال، يمكن أن يؤدي توقف حقن مانع التآكل في وحدة معالجة هيدروجينية للنافثا إلى حدوث تآكل شديد ينتج عنه تسرب المواد الهيدروكربونية من المعدات خلال أيام معدودة.

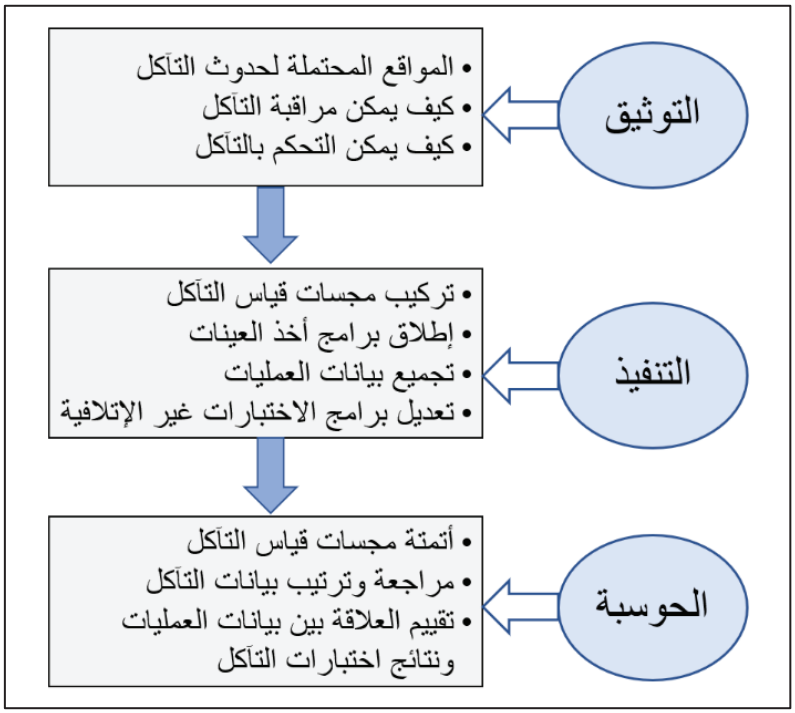
من العوامل الأخرى التي يمكن أن تؤدي إلى حدوث تآكل سريع وبمعدلات عالية، تغير خصائص النفط المكرر، وخصوصاً بالنسبة للمصافي التي تستورد النفط من مصادر مجهولة المصدر، وتكون رخيصة الثمن وتحتوي على أملاح ومواد أكالة بمعدلات تفوق القيم التي صممت عليها معدات المصفاة، وبما أن الشحنة قد تكفي لمصفاة كبيرة الحجم يومين أو ثلاثة أيام فإن هذه الفترة غير كافية لإجراء التحاليل واتخاذ الإجراءات الوقائية المناسبة.

وللتغلب على مشكلة التأخر في الحصول على نتائج المراقبة والقياس بالطريقة اليدوية ظهرت الحاجة إلى ضرورة تطبيق نظام حوسبة عمليات معالجة بيانات التآكل لتسريع وتيرة استقراء النتائج واتخاذ الإجراءات التصحيحية في الوقت المناسب. (Gregory, R., 2012)

2-5-3-1: مراحل تطبيق المراقبة المحوسبة للتآكل

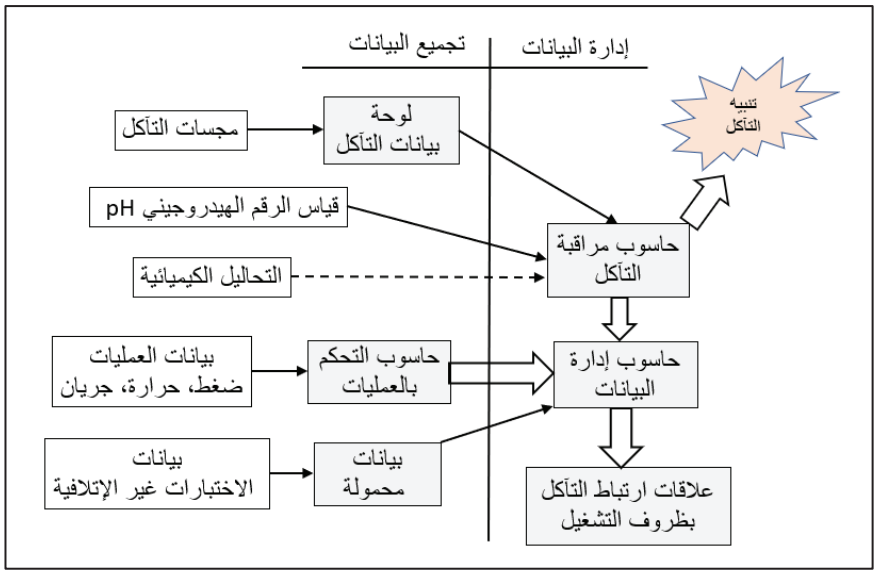
تطبق عملية المراقبة المحوسبة للتآكل من خلال ثلاث مراحل أساسية، هي التوثيق، والتنفيذ، والحوسبة. يبين الشكل 2-28 مراحل تطبيق برنامج المراقبة المحوسبة للتآكل.

الشكل 2-28: مراحل تطبيق برنامج المراقبة المحوسبة للتآكل



- **مرحلة التوثيق:** تبدأ الخطوة الأول لعملية المراقبة المحوسبة بإجراء تقييم لكل وحدة من وحدات المصفاة لتقصي مواقع حدوث التآكل وأشكاله والمشكلات المحتمل أن تنتج عنه. تهدف هذه الخطوة إلى تحديد طرق المراقبة الواجب تطبيقها، وبالتالي يتم تحديد عدد ونوع وموقع مجسات قياس التآكل، ومعدل تواتر إجراء عمليات القياس. كما يتم في هذه المرحلة إجراء تحاليل كيميائية تفصيلية لكافة خطوط العمليات، كالرقم الهيدروجيني ومحتوى الأملاح والشوائب. بعد ذلك توثق كافة البيانات وينتج عنها ما يسمى ببرنامج التحكم بالتآكل.
- **مرحلة التنفيذ:** يتم فيها تركيب مجسات قياس التآكل في المواقع المقترحة، وإطلاق عمليات القياس والمراقبة حسب ما جاء في برنامج التحكم بالتآكل.
- **مرحلة الحوسبة:** تتضمن تقييم علاقة الارتباط بين بيانات التآكل وظروف تشغيل العمليات وربطها بالحاسوب. كما يتم في هذه المرحلة تحديد الفترة الزمنية الفاصلة بين عمليتي قراءة لبيانات التآكل المباشرة التي تصدر عن أجهزة القياس المستمرة كجهاز قياس معدلات التآكل بالطريقة الكهربائية، وغير المباشرة كجهاز قياس الرقم الهيدروجيني لوسط التآكل. كما يتم تحديد القيم الحرجة التي يجب أن تظهر عندها إشارات تنبيه المشغل عن وجود مشكلة تستوجب التدخل لاتخاذ الإجراءات الوقائية المناسبة. فعلى سبيل المثال، يستفاد من مراقبة درجة الحرارة في تحديد نقطة الندى التي يتكاثف فيها بخار الماء في المواد الموجودة في الأنابيب أو المعدات، وهي النقطة التي تبدأ فيها تفاعلات التآكل. وبالتالي يمكن تفادي حدوث التآكل من خلال تنبيه المشغل عند اقتراب درجة الحرارة إلى النقطة التي يبدأ فيها بخار الماء بالتكاثف. يبين الشكل 2-29 عملية حوسبة مراقبة التآكل.

الشكل 2-29: عملية حوسبة مراقبة التآكل



2-3-5-2: فوائد تطبيق برنامج المراقبة المحوسبة للتآكل

بدأ تطبيق برامج المراقبة المحوسبة للتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات منذ ثمانينيات القرن الماضي، وحققت نتائجاً ملموسة في خفض معدلات حوادث تسرب المواد الخطرة إلى البيئة، وتحسين مستويات الصحة والسلامة المهنية، علاوة على فوائد عديدة، أهمها: (Gregory, R., 2012)

- تحسين قدرة المصافي على الاستجابة لحوادث التآكل
- تحسين فرص التنبؤ المبكر بحدوث مشكلات التآكل قبل تفاقمها
- تحسين كفاءة العاملين في تحقيق نتائج أفضل، ومستوى أعلى من المراقبة المستمرة.

2-6: خلاصة الفصل الثاني

تعد ظاهرة تآكل المعادن من أخطر المشكلات التي تتعرض لها المنشآت الصناعية، وإذا ما ترك لها العنان فإنها بالتأكيد ستؤدي الى خسائر كبيرة، ناتجة عن تلف المعدات واستهلاك الطاقات وهدر الجهد والوقت. ورغم الاجراءات الكثيرة المتبعة في منع حدوث هذه الظاهرة أو الحد منها، إلا أن الخسائر الناجمة عنها لاتزال كبيرة.

من المؤكد أنه لا يمكن منع حدوث التآكل بشكل كامل، لكن يمكن تخفيفه إلى الحدود الدنيا. والتحدي الأكبر في عملية التحكم بالتآكل هو إمكانية تحقيق أدنى مستويات تآكل مع إجراء عمليات صيانة بسيطة بأقل التكاليف الممكنة.

وللحد من ظاهرة التآكل تلجأ صناعة التكرير والبتروكيماويات إلى كثير من الوسائل عبر الاختيار الأمثل للمعادن أو السبائك الأكثر مقاومة للتآكل، والأخذ بالاعتبار بعض القضايا التي يمكن من خلالها تفادي حدوث التآكل في مرحلة التصميم. وتغيير الخصائص الأكالة لوسط التآكل باستخدام موانع تآكل مناسبة، أو استخدام دهانات وطلاءات لعزل الهياكل المعدنية عن الأوساط الأكالة.

تندرج معظم مواد إنشاء المعدات الخاصة بمصافي تكرير النفط والبتروكيماويات في الفئات الرئيسية التالية: الفولاذ الكربوني، والموليبديوم الكربوني، وسبائك الكروم-الموليبديوم، وسبائك الفولاذ المقاوم للصدأ المارتنزايتي والفرايتي، وسبائك الفولاذ الأوستنايتي المكونة من الكروم-النيكل، وسبائك النحاس (النحاس، والبرونز، والنحاس-النيكل)، وسبائك النيكل (النيكل، والمونيل، الإنكونيل Inconel، والإنكولوي Incolloy)، وسبائك الألمنيوم، والتيتانيوم، والهاستولوي Hastelloy، إلخ.

من فوائد إجراء عملية قياس معدلات التآكل بشكل دوري أثناء وجود الوحدات في دارة العمل أنها توفر بيانات مستمرة، ومراقبة دائمة لتطور مشكلات التآكل، وبالتالي يمكن معالجتها قبل تفاقمها، باستثناء بعض المعدات التي لا يمكن الوصول إليها كحزم أنابيب المبادلات الحرارية.

الفصل الثالث

نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

مقدمة

شهدت صناعة التكرير والبتروكيماويات تطورات تكنولوجية هائلة في العقود الأخيرة الماضية، إلا أنها لاتزال تعاني من وقوع حوادث كارثية ناتجة عن التآكل موقعة خسائر فادحة في الأرواح والممتلكات.

وفي صناعة التكرير والبتروكيماويات ساهمت التحديات التي تعترضها، كانخفاض الربحية، وتنامي المنافسة في الأسواق العالمية، وتشدد متطلبات التشريعات البيئية، وتغيرات الطلب على المنتجات البترولية، في دفع القائمين على هذه الصناعة إلى البحث عن استراتيجيات فعالة للحد من مشكلات التآكل، وخفض تكاليف صيانة المعدات، وتفادي الخسائر المحتملة من توقف الإنتاج. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 2010)

وعلى الرغم من أهمية إجراءات التحكم والمراقبة وقياس معدل التآكل وتحديد نوعه وأسبابه، ومعالجة المشكلات الناتجة عنه، إلا أنها تبقى غير كافية ما لم تترافق مع تطبيق نظام إدارة للتآكل يساهم في اكتشاف المشكلات والأخطار قبل وقوعها بطريقة منهجية. (Bhowmik, P., et al, 2012)

3-1: نظام إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

يعرف نظام إدارة التآكل بأنه جزء من نظام الإدارة الشامل، يهتم بتطوير وتنفيذ ومراجعة وتحسين سياسة التحكم بالتآكل.(HSE, 2001) كما يعرف نظام إدارة التآكل بأنه الإطار الهيكلي الذي يمكن من خلاله تحديد الأخطار الناتجة عن التآكل، وتطوير وتنفيذ الإجراءات المناسبة للسيطرة على تلك الأخطار خلال دورة حياة الأصول. (Morshed, A., 2008)

يتكون نظام إدارة التآكل من إجراءات التخطيط لتحديد الأخطار المحتملة وتقييمها حسب درجة تعقيدها وأهميتها، وتحديد طرق المراقبة، ومتطلبات الأداء التي تفرضها المعايير، وتحديد أفضل الممارسات الممكنة في اختيار المواد الإنشائية

المناسبة لبيئة عمل المعدات المحتمل تعرضها للتآكل. وهذه الإجراءات يجب أن تتم في مرحلة إعداد التصاميم الهندسية للمصفاة، تتبعها إجراءات متابعة مستمرة بعد تشغيل المصفاة، وتحليل كل مشكلة تحدث في المعدات، ودراسة أسبابها، وذلك خلال كامل دورة حياة المعدات. (Njomane, L., 2018)

يختلف نظام إدارة التآكل Corrosion Management أو برنامج المراقبة الاستباقية للتآكل Proactive Corrosion Monitoring Program عن عملية المراقبة التي تعتبر جزءاً من برنامج إدارة السلامة Integrity Management، حيث أن الهدف الرئيسي لإدارة السلامة يتركز في تدقيق ومراجعة ظروف معدات العمليات والأنابيب التابعة لها للتأكد من أنها تعمل بشكل آمن، وإعداد خطط الصيانات الدورية والإصلاحات، وعمليات التفتيش الدورية، والمراقبة الدائمة لظروف عمل المعدات لتقييم وضعها الحالي، ثم اتخاذ الإجراءات التصحيحية المناسبة. أما مراقبة التآكل الاستباقية فتهدف إلى الكشف عن التغيرات في معدلات التآكل قبل أن تتفاقم المشكلة إلى مستوى حدوث خسارة كبيرة في سماكة المعدن. من الأمثلة على التغيرات التي تسبب زيادة معدلات التآكل ارتفاع الرقم الحامضي الإجمالي للنفط المكرر، أو تغير في معدلات حقن مانع التآكل. (Pierucci, S., et al., 2017)

2-3: أهمية دور برامج إدارة التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تلعب الصناعة البترولية دوراً أساسياً في الاقتصاد العالمي، وخصوصاً بالنسبة للدول العربية المصدرة للبترول، حيث تعتمد الحكومات بشكل كبير على البترول لدعم الدخل القومي. وحسب بعض التقييمات تشكل تكاليف التآكل حوالي 25% من إجمالي تكاليف الأعطال التي تحدث في الصناعة البترولية في العالم، وإذا تركت دون إدارة فمن المؤكد أن الخسائر ستتفاقم أكثر وتؤدي إلى خسائر باهظة للصناعة والاقتصاد القومي. ومع انخفاض أسعار النفط وتراجع الواردات البترولية ازداد اهتمام القائمين على الصناعة البترولية بشكل عام، وصناعة التكرير والبتروكيماويات بشكل خاص بخفض التكاليف من خلال تحسين الأداء، والحد من الأسباب التي تؤدي إلى انقطاع الإنتاج والتي تأتي في مقدمتها مشكلات التآكل. (Wold, K., 2016)

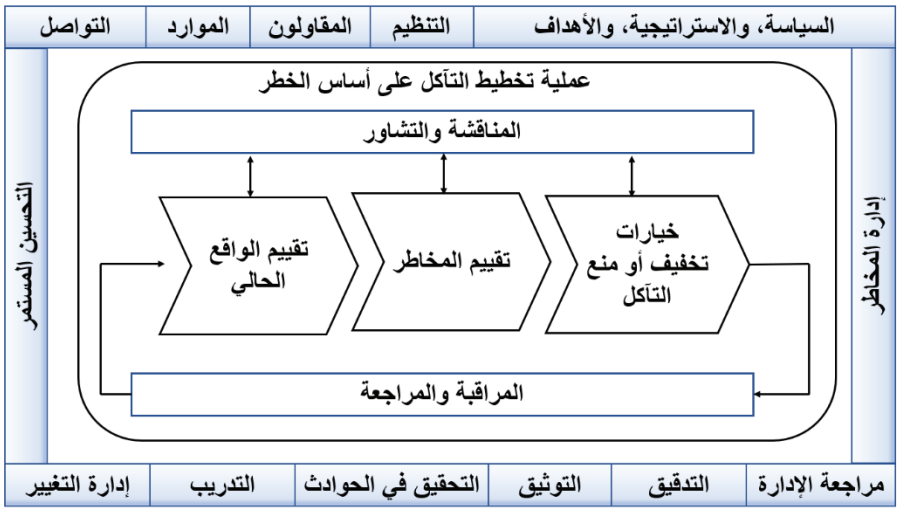
لا يعني تطبيق برنامج إدارة التآكل بالضرورة منع حدوث التآكل بشكل كامل، إنما الوصول إلى معدلات تآكل مقبولة، تضمن سلامة التشغيل دون تكبد تكاليف باهظة،

وذلك من خلال إعداد خطط تفتيش فني منتظم لمعدات المصفاة، واختيار طرق مناسبة لعمليات مراقبة وقياس معدلات التآكل.

3-3: عناصر نظام إدارة التآكل

يعتمد نظام إدارة التآكل على مجموعة من العناصر الضرورية لضمان فعالية وتناسق إجراءات التحكم بالتآكل وتوصيلها إلى المعنيين بقضايا التآكل. وفيما يلي أهم العناصر اللازمة لتطوير وتنفيذ نظام إدارة التآكل بالشكل الأمثل. يبين الشكل 3-1 عناصر نظام إدارة التآكل.

الشكل 3-1: عناصر نظام إدارة التآكل



المصدر: Wood, K., 2016

3-3-1: السياسة، والاستراتيجية، والأهداف Policy, Strategy, Objectives

تتضمن سياسة إدارة التآكل المبادئ والمتطلبات اللازمة لإدارة مشكلات التآكل خلال دورة حياة المعدات. يجب أن تكون سياسة إدارة التآكل متناسقة مع رسالة وقيم المصفاة المعتمدة في خطتها الاستراتيجية، وأن يؤخذ بالاعتبار التشريعات والمعايير الداخلية والخارجية التي تلتزم المصفاة بتلبية متطلباتها. كما تساهم السياسة في صياغة الخطة البعيدة الأجل لإدارة التآكل في كافة معدات ووحدات المصفاة بطرق محددة، وأهداف قابلة للقياس.

أثناء إعداد سياسة إدارة التآكل والإستراتيجيات والأهداف يجب الأخذ بالاعتبار كافة الظروف المحيطة بالمصفاة الداخلية والخارجية. من الأمثلة على الظروف الداخلية ثقافة

الشركة والمعايير التي تعتمدها المصفاة، وطريقة تنفيذ الأعمال. أما الظروف الخارجية فتتعلق بالتشريعات والقوانين الناظمة.

3-3-2: التنظيم Organization

يتطلب إعداد نظام إدارة التآكل تحديد أدوار ومسؤوليات الأشخاص القائمين بمهام تطوير وتنفيذ ومراجعة وتقييم وتحسين كافة الأمور المتعلقة بإدارة التآكل، وكافة الأنشطة المرتبطة بها وتوثيقها. ويتم تحديد المسؤوليات عادة من خلال الهياكل التنظيمية المعتمدة في الشركة، والتي يدرج فيها أيضاً كافة الأشخاص الخارجيين، كالمقاولين والموردين والاستشاريين.

3-3-3: المقاولون والموردون Contractors, Supliers

عند الاستعانة بخدمات المقاولين والموردين والمتعاقدين يجب على إدارة المصفاة أن تتحقق من أن الخدمات التي يقدمونها تلبي متطلبات نظام إدارة التآكل، وتحميلهم المسؤولية في حال مخالفتهم للمطلوب.

3-3-4: الموارد Resources

تلتزم إدارة المصفاة بتأمين الموارد اللازمة لتطوير وتنفيذ ومراجعة وتحسين نظام إدارة التآكل. تشتمل الموارد على اليد العاملة، والبنية التحتية، والمعدات، مثل أجهزة القياس والفحص الفني، أومعدات الإصلاح . كما يجب تخصيص ميزانية مناسبة لتأمين هذه الموارد.

3-3-5: التواصل Comunication

تقوم إدارة المصفاة بإعداد خطة لتبادل المعلومات مع الجهات الداخلية والخارجية المرتبطة بإدارة التآكل. تتضمن الخطة تحديد أسماء الأشخاص والجهات الواجب التواصل معهم وطبيعة المعلومات المطلوب إرسالها. كما يجب تحديد قنوات الاتصال التي ستوفر التواصل مع الجهات المعنية.

تساهم عملية التواصل الداخلي في تحسين الوعي بنظام إدارة التآكل وعمليات التآكل التي تحدث في كافة معدات ووحدات المصفاة، بما في ذلك فهم سياسة وأهداف وخطط وعمليات وإجراءات التحكم بالتآكل. كما تساهم في تمتين العلاقة بين إدارة المصفاة والعاملين، وفتح قنوات التشاور في قضايا تحسين إجراءات التحكم بالتآكل، واقتراح الحلول للمشكلات التي تعترضها.

أهم المعلومات التي يمكن تبادلها داخلياً هي الأدوار والمسؤوليات والصلاحيات، وأفضل الممارسات، ونتائج التحقيق في حوادث التآكل، والدروس المستفادة منها.

أما المعلومات التي يمكن تبادلها مع الجهات الخارجية فهي أنشطة نظام إدارة التآكل، والعمليات التي يجب تنفيذها أو مراجعتها من قبل جهات خارجية، والمعايير ، وعمليات تصديق العقود الخارجية أو تعديلها، والدروس المستفادة من الحوادث الماضية في منشآت مماثلة.

3-3-6: إدارة المخاطر Risk management

تهدف إدارة المخاطر إلى إعداد وتنفيذ وتطوير عمليات تقييم وتحديد الأخطار المحتملة من التآكل، وتحديد وتنفيذ إجراءات التحكم بالتآكل خلال دورة حياة الأصول.

3-3-7: إدارة التغيير Management of change

تطبق عملية إدارة التغيير لضبط وتقييم التغيرات الفنية وغير الفنية المرتبطة بنظام إدارة التآكل. وتتولى لجنة من الخبراء المتخصصين بقضايا التآكل مراجعة طلبات التغيير، وتحديد أهميتها ومدى الحاجة إليها، وتقييم المخاطر المرتبطة بها، ثم تخلص اللجنة إلى قرار بالموافقة على المضي بالمشروع أو رفضه. (OSHA, 2017)

3-3-8: التدريب وتحسين الكفاءات Training & Competences

تقع على إدارة المصفاة مسؤولية ضمان توفر المستوى المناسب من كفاءة العاملين في نظام إدارة التآكل، وتنمية خبراتهم من خلال الدورات التدريبية المستمرة، وعمليات تقييم أداء الأفراد، وتأمين المعرفة والمعلومات اللازمة.

3-3-9: التحقيق في الحوادث Incident investigation

تساهم عملية التحقيق في الحوادث في التحسين المستمر لنظام إدارة التآكل من خلال استخلاص الدروس المستفادة من المشكلات التي تحدث داخلياً أو خارجياً. وعلى إدارة المصفاة إعداد خطط للتحقيق في الحوادث المتعلقة بالتآكل يمكن من خلالها تقييم الأخطاء وأسبابها واتخاذ الإجراءات التصحيحية اللازمة لتفادي تكرارها. (NACE, 2018)

10-3-3: التوثيق Documantation

يتطلب نظام إدارة التآكل أن تقوم إدارة المصفاة بتجميع وتصنيف وتنظيم الوثائق والسجلات اللازمة لتحسين نظام إدارة التآكل بشكل مستمر. وتتضمن الوثائق كافة الخطط، وتعليمات تنفيذ العمليات، ونماذج إجراءات التفتيش الفني للمعدات في نظام إدارة التآكل، والأهداف والسياسات. أما السجلات فتشير إلى الالتزام بمتطلبات التوثيق خلال فترة زمنية محددة، وتتضمن سجلات الدورات التدريبية، وتقارير عمليات تفتيش المعدات للكشف عن معدلات التآكل، وتقارير الاجتماعات.

11-3-3: التدقيق Auditing

تهدف عملية التدقيق إلى التأكد من أن خطط إدارة التآكل وإجراءات العمل تطبق حسب المتطلبات، وأنها لا تزال صالحة ومتوافقة مع استراتيجية وأهداف نظام إدارة التآكل.

12-3-3: مراجعة الإدارة Management review

إن قيام إدارة المصفاة بمراجعة نظام إدارة التآكل يظهر مدى الالتزام بتنفيذ وتطوير وتحسين نظام الإدارة بشكل مستمر. وذلك بهدف الحصول على المعلومات التالية:

- مواطن القصور في تنفيذ النظام، من خلال الوقوف على الأعطال والمشكلات التي حدثت في الفترة التي تمت فيها المراجعة
- مدى صلاحية الإجراءات الوقائية والتصحيحية، ودراسة إمكانية تطويرها
- التعديلات المطلوبة في ظروف التشغيل التي تؤثر في نجاح تطبيق نظام إدارة التآكل
- مستوى الأداء بدلالة مؤشرات قياس الأداء الرئيسية
- فرص تحسين الأداء ودراسة إمكانية تنفيذها.

13-3-3: التحسين المستمر Continuous improvement

تطبق عملية التحسين المستمر لنظام إدارة التآكل بهدف الكشف عن مواطن الخلل، والتأكد من صلاحية الإجراءات الوقائية بما يتوافق مع التطورات التي واجهت المصفاة. وقد تتناول عملية التحسين كافة عناصر النظام بدءاً من السياسات والاستراتيجيات والأهداف وحتى الإجراءات وممارسات تنفيذ العمل.

تتكون عملية التحسين من أربعة مراحل، تبدأ المرحلة الأولى بتحديد مؤشرات القياس الرئيسية التي لم يتم تحقيقها خلال الفترة السابقة، ثم مرحلة تحديد أسباب الفشل في تحقيق قيم الأداء المطلوبة. وفي المرحلة الثالثة يتم تحديد الإجراءات التصحيحية المطلوب تنفيذها لمعالجة أسباب الخلل، وفي المرحلة الأخيرة يتم تنفيذ التعديلات والإجراءات التصحيحية لتفادي تكرار حدوث الثغرات التي واجهت عملية التنفيذ.

3-4: مراحل تنفيذ نظام إدارة التآكل

يتولى تنفيذ نظام إدارة التآكل فريق عمل يمثل فيه كافة الدوائر والأقسام المعنية بقضايا التآكل في المصفاة، ويقوم بتنفيذ المهام التالية:

- تعزيز الإلتزام بمكافحة التآكل من خلال السياسات والاستراتيجيات وصياغة الأهداف
- توصيف الأدوار والمسؤوليات بشكل واضح
- موازنة الصلاحية الممنوحة لأخصائي التآكل مع مستوى المخاطر المحددة
- تطوير ومتابعة الأهداف القابلة للقياس المتعلقة بمخاطر التآكل
- تأمين المخصصات المالية المناسبة لتنفيذ الخطط المتعلقة بمكافحة التآكل.

تحتاج عملية تنفيذ برنامج إدارة التآكل إلى اهتمام كبير من إدارة المصفاة وتضافر جهود كافة العاملين فيها، وذلك نظراً لتعقيد العملية. وفيما يلي مراحل تنفيذ نظام إدارة التآكل: (Eskandarzade, M., et al., 2018)

3-4-1: مراجعة النظام الحالي لإدارة سلامة المعدات

تهدف هذه المرحلة إلى إعداد قائمة بكافة الموجودات التي تقع ضمن نظام إدارة التآكل في وحدات المصفاة والوحدات المساندة من أنابيب ومعدات وخزانات. وتحتوي القائمة على معلومات أساسية حول خصائص الموجودات. يبين الشكل 3-2 نموذج المعلومات المطلوب إدراجها في قائمة الموجودات.

الشكل 3-2: نموذج المعلومات المطلوب إدراجها في قائمة الموجودات

المصدر: Eskandarzade, M., et al., 2018

3-4-2: مراقبة أداء المعدات

يتم في هذه المرحلة تقييم ودراسة الوضع الحالي للمعدات بهدف فهم آلية حدوث الأعطال المتوقعة خلال دورة حياة المعدات، وتحديد فيما إذا كانت بحالة جيدة أم أنها بحاجة إلى تعديل أو تطوير.

3-4-3: تقييم فعالية إجراءات التحكم بالتآكل

يتم تقييم مدى فعالية إجراءات وطرق التحكم المتبعة اعتماداً على مؤشرات القياس الرئيسية التي أعدها فريق إدارة التآكل. تهدف هذه المرحلة إلى دراسة مدى الحاجة إلى تعديل إجراءات التحكم بالتآكل أو تحسينها.

من أكثر مؤشرات الأداء الرئيسية المستخدمة لتقييم فعالية إجراءات التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات ما يلي:

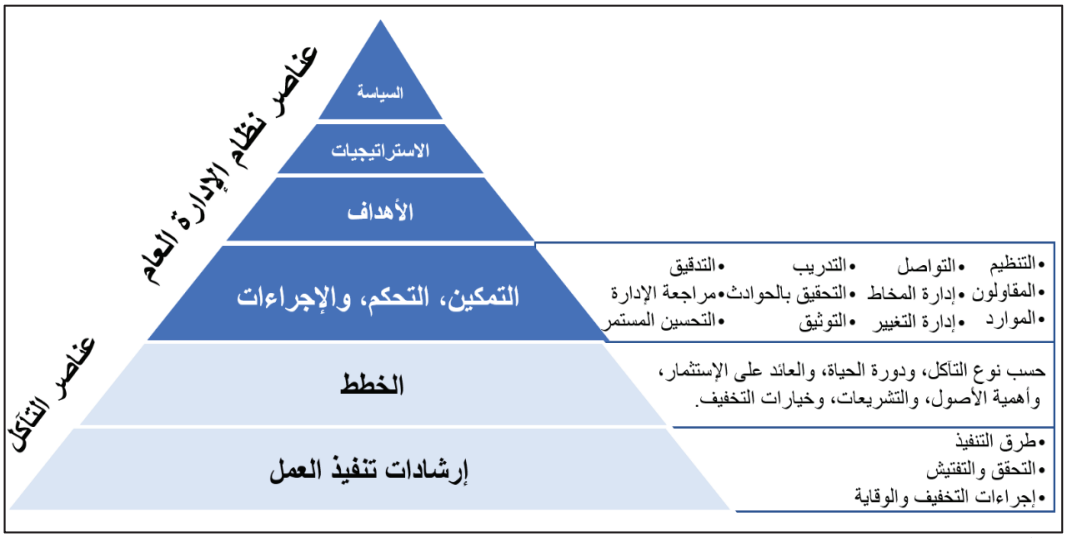
- عدد حالات تسرب المواد الهيدروكربونية
- كمية ونسبة المواد الهيدروكربونية المسربة
- عدد الحوادث الكبيرة والصغيرة
- عدد التوقفات غير المبرمجة

- عدد مخالفات متطلبات نظم الإدارة
- مراقبة أداء المجموعات أو الأفراد العاملين في النظام
- معدل التآكل المسموح في السنة
- مستوى أداء تقنيات التفتيش الفيزيائي المطبقة لتقييم أداء المعدات
- تطور تقنيات التفتيش على أساس الخطر وعمليات الصيانة مقارنة بالمخرجات المتوقعة
- نتائج إجراءات التحكم بالتآكل المطبقة ومدى فعاليتها
- نتائج تقنيات مراقبة التآكل المطبقة للتحكم بالتآكل.

3-5: تكامل نظام إدارة التآكل مع نظم الإدارة الأخرى

نظراً للحاجة إلى إدارة مشكلات التآكل خلال كامل دورة حياة معدات وأصول المصفاة، وتعدد مجموعات العمل التي تتولى عملية التطبيق، فإن نظام إدارة التآكل لا يمكن أن يحقق الأهداف المرجوة منه دون أن تتكامل عناصره مع نظم الإدارة الأخرى المطبقة في المصفاة. وبالتالي فإن نظام إدارة التآكل يجب أن يكون جزءاً من نظام إدارة سلامة الأصول المصمم لإدارة كافة المشكلات سواء الناتجة عن التآكل أوعن الأنشطة الأخرى التي لا ترتبط بالتآكل. أما المصافي التي لم يسبق لها أن طبقت أي نظام إدارة فإن البدء بتطبيق نظام إدارة التآكل لن يحقق النتائج المرجوة بدون تطبيق برامج الإدارة الأخرى، كنظام إدارة الجودة، ونظام إدارة السلامة المهنية، وإدارة البيئة وغيرها.(Koch, G., 2016) يبين الشكل 3-3 العلاقة التبادلية بين نظام إدارة التآكل ونظام الإدارة العام من حيث العناصر الأساسية. كما يظهر المخطط مجموعتين رئيسيتين، الأولى مجموعة العناصر التي تتناول كافة المشكلات التي تعترض المصفاة، والتي من ضمنها مشكلات التآكل، والثانية مجموعة العناصر الخاصة بنظام إدارة التآكل.

الشكل 3-3: العلاقة التبادلية بين نظام إدارة التآكل ونظام الإدارة العام



المصدر: Koch, G., 2016

تتكون عناصر نظم الإدارة في قمة المثلث من السياسة والاستراتيجيات، والأهداف وعوامل التمكين، وطرق التحكم، والإجراءات. كما تتضمن قمة المثلث العناصر المتفرعة من العناصر الأساسية التي تنطبق على كافة نظم الإدارة، بما في ذلك نظام إدارة التآكل، مثل التنظيم، والموارد، وإدارة المخاطر، والتدريب، والمهارات والكفاءة، ومراجعة الإدارة والتحسين المستمر. أما العناصر الخاصة بنظام إدارة التآكل فتتناول عملية التنفيذ من خلال الخطط والإجراءات وممارسات العمل التي نتجت عن خطط التآكل، والتي تتضمن أسلوب التنفيذ، والتحقق، والتفتيش الفني، وإجراءات التخفيف. فعلى سبيل المثال، في حال اختيار عملية إعادة الطلاء كخيار لتخفيف شدة التآكل أثناء عملية التخطيط لبرامج التحكم بالتآكل فإن ممارسات العمل والإجراءات المرتبطة بهذا الخيار تتضمن تحضير السطوح المراد حمايتها من التآكل، وتطبيق الطلاء، ثم فحص سلامة الطلاء. (Koch, G., 2016)

تعتمد تفاصيل تنفيذ عناصر نظام إدارة التآكل على عدة عوامل، أهمها:

- نوع التآكل الملاحظ أو المتوقع
- دورة حياة الأصول أو نظم الأصول Asset systems.
- العائد على الاستثمار.
- أهمية المعدات والأصول أو نظم الأصول.
- متطلبات التشريعات النافذة.
- الخيارات المتاحة للوقاية من التآكل وتخفيف آثاره.

3-6: تقنيات إدارة التآكل

تعرف تقنيات إدارة التآكل بأنها عمليات أساسية لتحديد الأخطار الناتجة عن التآكل، والإجراءات الممكنة لمواجهتها، وذلك بهدف تحسين اعتمادية المعدات، وخفض حالات التوقف الطارئة وعمليات الصيانة غير المبرمجة، وبالتالي تخفيض فرص تسرب المواد الهيدروكربونية الخطرة إلى البيئة. وفيما يلي أهم هذه التقنيات:

3-6-1: التحقيق في أعطال التآكل

تكتسب عملية التحقيق في الأعطال الناتجة عن التآكل أهمية بالغة من خلال الاستفادة من دروس الماضي في تعزيز خبرة العاملين في مجال التحكم بالتآكل، وتسهيل عملية نقل الخبرات إلى الكوادر الأخرى القادمة والشركات الأخرى المماثلة. (Roberge, P., 1999)

أصدرت بعض معاهد الأبحاث المتخصصة بالتآكل إرشادات تتضمن الخطوات الواجب اتباعها في عملية التحقيق بالأعطال الناتجة عن التآكل انطلاقاً من إعداد طلب إجراء التحقيق بالعطل ولغاية تسليم التقرير النهائي.

تتكون عملية التحقيق بالأعطال من مرحلتين رئيسيتين، تتضمن المرحلة الأولى خطوات التحقيق في موقع الحادث، والثانية تتضمن خطوات إجراء التحاليل في المخابر، وتحليل البيانات، ثم إعداد التقرير.

تبدأ الخطوة الأولى من مرحلة معاينة الموقع بتجميع المعلومات المتعلقة بالأجزاء والمعدات المتآكلة. أهمها:(During, E., 2011)

- نوع المعدات (وصفها، الرسوم الهندسية، مخطط الموقع) ووظيفتها
- مكونات مواد الإنشاء (الرمز التعريفي Code للمعدن أو السبيكة)
- نوع المعالجة الأولية للسطح، أو الطلاء، أو التصفيح
- التماس مع معادن أخرى.

- تجميع بيانات عمليات التفتيش تتعلق بالسطح المتآكل، وتتضمن ما يلي:

- المظهر (نقري، أو منتظم، أو تشقق)، والعمق، ونوع جريان السائل.....إلخ. وتسجيلها في تقرير الفحص العيني، والصور الفوتوغرافية، والرسومات، وأي وسيلة توضيحية أخرى.

- رواسب موجودة على السطح ناتجة عن التآكل.
- رواسب على السطح تكونت في مكان آخر.
- مظهر التغطية، أو الطلاء، أو التصفيح (انفصال، أو انتفاخ، أو نقر، أو صدأ)

- **تسجيل ظروف التشغيل**
  - طبيعة الوسط المحيط بالمعدن المتآكل (غاز، سائل، صلب، أو مزيج)
  - مكونات الوسط المحيط بالمعدن، وتأثيرها الأكال (تحليل كيميائي)
  - البيانات الفيزيائية (درجة حرارة، وضغط، وسرعة جريان)
  - النواحي الميكانيكية، مثل الحمل (ثابت/متحرك)، وقوى الشد، ومعدل تغير القوى.
  - العمليات (مستمرة، متقطعة، ظروف معيارية، أو غير معيارية، إصلاح، صيانة، تفتيش).
- بيانات مكملة (العمر، وقت حدوث العطل)
  - الإجراءات المتخذة سابقاً
  - هل العطل خاص، أو أنه عام في الوحدة أو في المنظومة.
- **تحديد نوع الاختبارات**
  - **تحديد خصائص المعدن:** بالتحليل الكيميائي، والاختبار الميكانيكي، والاختبارات غير الإتلافية NDT.
  - **مظهر التآكل:** الاختبارات المجهرية البسيطة.
  - **سبب التآكل:** اختبارات تصوير المعدن، المسح بالمجهر الإلكتروني SME، التصوير بأشعة إكس، وغيرها.
  - **قياس معدل التآكل:** في الموقع، أو القياس على المدى البعيد، أو التحليل المخبري.
- **إعداد التقرير**
  - تحليلات النتائج وتشخيص العطل.
  - الاستنتاجات والتوصيات الخاصة بالمديين القصير والبعيد.

كما ترتبط كل خطوة من الخطوات بجداول توضيحية تتضمن وصفاً للاستنتاجات والتفاصيل والشروحات، مرفقة بالصور والمخططات التوضيحية. (Roberge, P., 1999)

3-6-2: تقييم خطر التآكل Corrosion Risk Assessment

تتكون تقنية تقييم خطر التآكل من توصيف الطبيعة الخطرة للأعطال الناتجة عن التآكل، والعواقب المحتملة من وقوعها، وتصنيفها إلى عالية أو منخفضة الخطورة. تهدف عملية تقييم المخاطر إلى تحديد الإجراءات الوقائية، وطرق القياس والمراقبة والتفتيش، وتقييم نتائج تطبيقها، وحساب العائد على الاستثمار من هذه الإجراءات.

(Njomane, L., 2018)

يمكن تنفيذ عملية تقييم خطر التآكل على مستويين، يعتمد المستوى الأول على تقييم المعدات على شكل مجموعات تتشابه في مواد الإنشاء، وتتواجد في نفس العملية وظروف التشغيل. أما المستوى الثاني فيعتمد على البحث في قابلية بعض المكونات الخاصة للتعرض للتآكل. وفي كل حالة يجب تقييم المخاطر على أساس ما يلي:

- الظروف الداخلية والخارجية المسببة للتآكل
- المخاطر المحتملة على الصحة والسلامة المهنية والبيئة
- المخاطر التشغيلية.

البيانات التي يتم الحصول عليها من تقييم مخاطر كل مكون من مكونات الوحدة تخزن في قاعدة بيانات لتستخدم في تحديد أولويات عملية التفتيش القادمة، أو تستخدم كبيانات أولية في تقنية التفتيش على أساس الخطر. (HSE, 2001)

يجب أن تخضع عملية تقييم المخاطر لمراجعة مستمرة، مع الأخذ بالاعتبار التغيرات التي يمكن أن تكون قد طرأت على ظروف التشغيل، أو الظروف المحيطة بالمعدات.

3-6-3: التفتيش على أساس الخطر

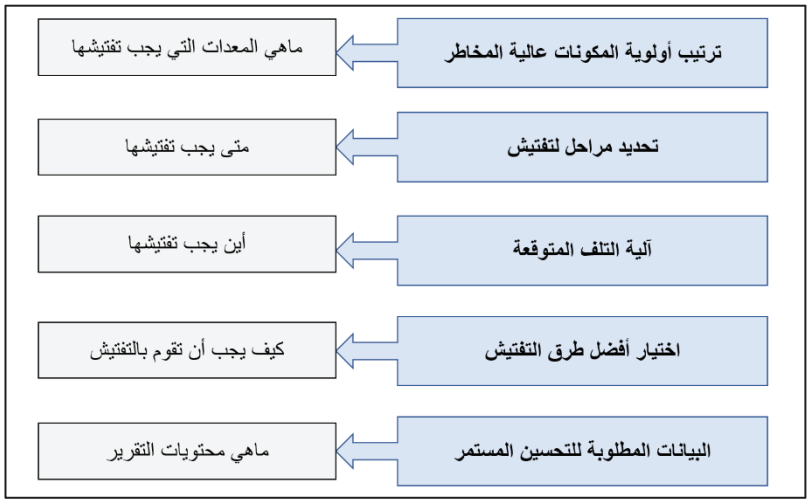
في الحالات المثالية يجب تفتيش ومراقبة كافة المعدات في صناعة التكرير والبتروكيماويات لضمان سلامتها من العيوب التي قد تسبب الأعطال والتوقفات. إلا أن تطبيق ذلك غير ممكن من الناحية العملية. ولهذا جاءت فكرة التركيز نحو المعدات والمواقع الحرجة والأكثر خطورة، أو ما يسمى بتقنية التفتيش على أساس الخطر.

تعرف تقنية التفتيش على أساس الخطر Risk Based Inspection (RBI) بأنها طريقة تستخدم لتحديد وإدارة المخاطر المتعلقة بسلامة المعدات، بهدف منع وقوعها كلياً أو

تخفيضها إلى الحد الأدنى. تهدف هذه التقنية إلى تخطيط جهود برنامج التفتيش حسب الأولوية والأهمية لضمان تنفيذ الأعمال بأقل التكاليف الممكنة وأعلى كفاءة، وبما يتوافق مع التشريعات والمعايير التي تتبعها المصفاة. (Harston, J., and Ropital, F., 2007)

يشارك في تنفيذ هذه التقنية مجموعة من مهندسي التفتيش، ومهندسي المواد، ومستشاري تحليل المخاطر، وممثلين عن إدارة العمليات والتشغيل. يبين الشكل 3-4 مخرجات وأهداف عملية التفتيش على أساس الخطر.

الشكل 3-4: مخرجات وأهداف عملية التفتيش على أساس الخطر



المصدر: Miller, P., 2015

تطبق إجراءات التفتيش على أساس الخطر في صناعة التكرير والبتروكيماويات من خلال إجراء التحليلات النوعية للوحدات الإنتاجية، حيث تعتبر هذه التحليلات نقطة البداية لدراسة التفتيش على أساس الخطر في أي مصفاة أو منشأة كيميائية. ويمكن إجراؤها أثناء وجود المعدات في دارة العمل. وتتكون من أربع خطوات رئيسية.

تبدأ الخطوة الأولى لعملية تحليل نوعية الأخطار بمراجعة ظروف الوحدة الإنتاجية، وتجميع البيانات الضرورية. أما الخطوة الثانية فتتكون من تحديد كل من احتمالية وعواقب التلف المتوقع حدوثه.

تصنف الاحتمالية إلى فئات باستعمال معادلة تعتمد على التصميم وجودة مواد الإنشاء، وعمر الوحدة الإنتاجية، وتاريخ عمليات التفتيش والتشغيل وعمليات الإصلاح، والتعديلات التي أدخلت على معدات الوحدة، والاستعمال المستقبلي، والخبرة التراكمية حول آليات التلف المتوقع حدوثها.

وبنفس الطريقة تصنف العواقب حسب الأهمية باستعمال معادلة تعتمد على تأثير التلف على الإنسان (الحريق، والانفجار، والسمية)، والتأثير على البيئة، والتأثير الاقتصادي على المعدات (تكاليف الإصلاح، أو الاستبدال)، والخسارة الناتجة عن توقف الإنتاج.

أما الخطوة الأخيرة فتتضمن استعمال المعلومات التي تم الحصول عليها في تقييم وتحديد الخطر المتوقع من التلف باستعمال المصفوفة المبينة في الشكل 3-5.

الشكل 3-5: مصفوفة تقييم مستوى الخطر واحتمالية وقوعه

مستوى الخطر

فئة العواقب					
عالي جداً	عالي جداً	عالي جداً	عالي	عالي	عالي
عالي جداً	عالي	عالي	معتدل	معتدل	معتدل
عالي	عالي	معتدل	معتدل	معتدل	معتدل
عالي	معتدل	منخفض	منخفض	منخفض	منخفض
عالي	معتدل	منخفض	منخفض جداً	منخفض جداً	منخفض جداً

فئة احتمال وقوع العطل

المصدر: Aguilar-Otero, J., & Ovalle-Turrubiartes, J., 2003

تجدر الإشارة إلى أن معظم مصافي النفط تستخدم المعايير التي تصدرها الهيئات الدولية، والتي تتضمن إرشادات حول المتطلبات والعناصر الأساسية لتطبيق برنامج التفتيش على أساس الخطر، وطريقة تقييم وحساب المخاطر، مثل المعيارين RP 580 و RP 581، من إصدارات معهد البترول الأمريكي. (API, 2019)

لتقنية التفتيش على أساس الخطر فوائد عديدة، فهي إضافة إلى توجيه جهود عمليات التفتيش نحو المعدات الأكثر أهمية، فإنها تساهم في تحسين المردود الاقتصادي للمصفاة من خلال تخفيض تكاليف الصيانة وتحسين كفاءة الإنتاج من خلال الحد من التوقفات غير المبرمجة. على فعلى سبيل المثال، قامت إحدى مصافي تكرير النفط، التي أنشئت في أربعينيات القرن الماضي في الولايات المتحدة الأمريكية، بتطبيق برنامج تفتيش على أساس الخطر نتج عنها تحسين عدد ساعات الخدمة للمعدات الأساسية إلى 50000، و250000 ساعة، مع تحقيق معدل إنتاج سنوي (115%) من القيمة التصميمية.

3-6-4: تقدير العمر المتبقي للأنابيب والمعدات

يحسب العمر المتبقي لأنابيب ومعدات صناعة التكرير والبتروكيماويات اعتماداً على معدلات التآكل التي يمكن أن تتطور مع الزمن، حسب نوع السائل الملامس لسطح المعدن، وظروف التشغيل، والتغيرات أو التعديلات التي تطرأ على عمليات التكرير. فعلى سبيل المثال، ينتج عن تغيير نوع النفط الخام تأثير ملموس على معدل التآكل في وحدات التقطير الجوي والوحدات اللاحقة لها.

وبأخذ تلك التغيرات بالاعتبار فإنه لا يمكن حساب العمر المتبقي لكافة الأنابيب في الوحدة الإنتاجية اعتماداً على قيمة ثابتة لمعدل التآكل، إنما قد يختلف من مقطع لآخر، حسب ظروف التشغيل (درجة حرارة، وضغط...إلخ)، وطبيعة المواد المارة عبر الأنابيب، أو نوع الجريان. وبالتالي فإنه من الممكن أن يتم استبدال الجزء التالف من الأنبوب، أو إجراء إصلاح موضعي للجزء المعرض للتآكل، لضمان إمكانية الاستمرار بعمل كامل الأنبوب لأطول فترة زمنية ممكنة. (Dolladille, O., 2010)

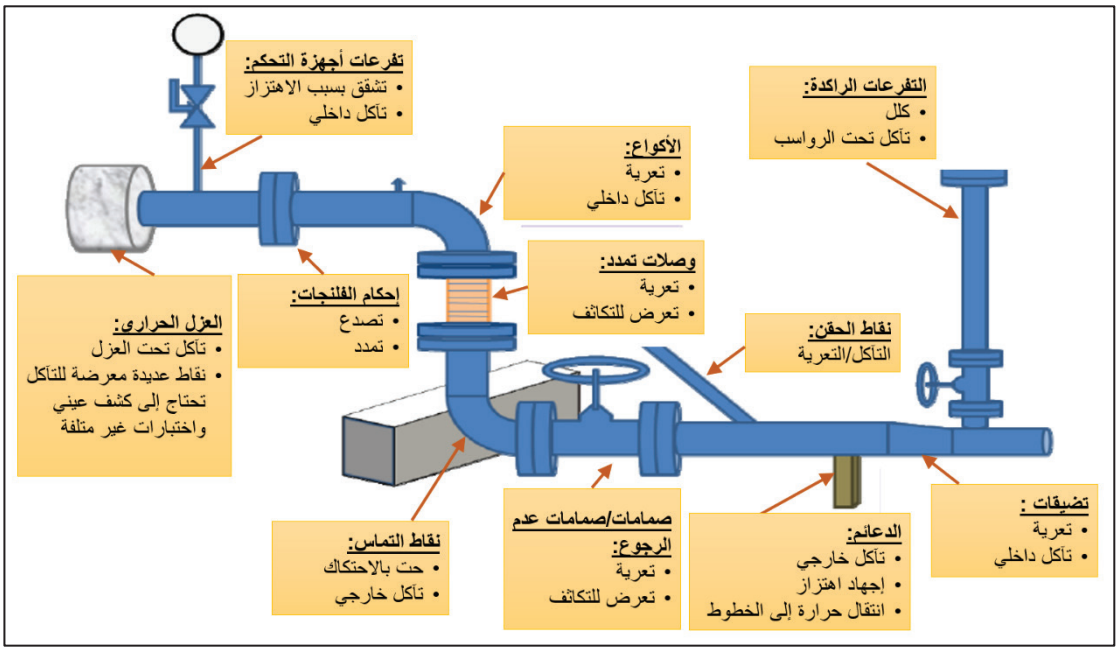
يعتمد حساب العمر المتبقي للأنبوب على تقدير معدل التآكل المتوقع إما من الجداول التي تصدرها هيئات التقييس والمعايير الدولية، مثل معيار معهد البترول الأمريكي API-581، أو من خلال قياسات السماكة التي يتم إجراؤها في فترات سابقة، وتدون في سجلات خاصة تتضمن التطورات التي مرت على المعدات والأنابيب منذ دخولها في الخدمة، والتي تعتبر جزءاً من خطة التفتيش الشاملة لمعدات الوحدة.

تبدأ الخطوة الأولى لتقييم العمر المتبقي للأنابيب بتحديد النقاط الأكثر أهمية لقياس السماكة. ويعتمد تحديد موقع نقاط القياس على **نوع التآكل المتوقع**، فعندما يكون التآكل من الأنواع التي لا تؤدي إلى حدوث نقص في سماكة المعدن مثل، الكلل الناتج عن الاهتزاز، أو التآكل الإجهادي التشققي الناتج عن وجود الكلوريدات، فتقنية قياس السماكة غير كافية لتحديد العمر المتبقي للأنبوب، ويجب تطبيق تقنيات أخرى تعتمد على تقييم الظروف المؤدية إلى حدوث هذا الأنواع من التلف، مثل الضغط، ودرجة الحرارة، والرقم الهيدروجيني pH، ونوع ومعدل الجريان، إلخ.... أو من خلال إجراء كشف بالتصوير الإشعاعي، أو المراقبة العينية للكشف عن وجود مؤشرات لبداية تهالك الأنبوب، مثل النقاط الملتهبة Hot spots في أنابيب الأفران التي تشير إلى بداية مشكلة فرط الإحماء والتمزق.

فعلى سبيل المثال، يوجد نقاط تعتبر أكثر قابلية لحدوث التآكل بالتعرية مثل الأكواع والأجزاء القريبة من نقاط الحقن، أو مناطق الجريان المضطرب التي تأتي بعد صمامات تنظيم كمية تدفق السائل. أما وصلات التنفيس والتصفية، ونقاط الاستناد، والتفريعات T-Joints، والنقاط المنخفضة من مقاطع الأنابيب العمودية.

كما يعتمد عدد النقاط التي يجب قياسها في الأنبوب على درجة الخطورة التي يتم تحديدها في عملية التفتيش على أساس الخطر RBI، أو من خلال الاستعانة بالإرشادات التي تحددها الهيئات المتخصصة، المتعلقة بتحديد نقاط المراقبة بعمليات التفتيش لتقييم العمر المتبقي مثل إرشادات معهد البترول الأمريكي (API 570)، و(API 571)، والتي قام بإعدادها مجموعة من مهندسي التآكل وخبراء تفتيش معدات وأنابيب مصافي تكرير النفط اعتماداً على الخبرة العملية. يبين الشكل 3-6 أمثلة لأماكن نقاط تفتيش أنابيب صناعة التكرير والبتروكيماويات.

الشكل 3-6: أمثلة لأماكن نقاط تفتيش أنابيب صناعة التكرير والبتروكيماويات



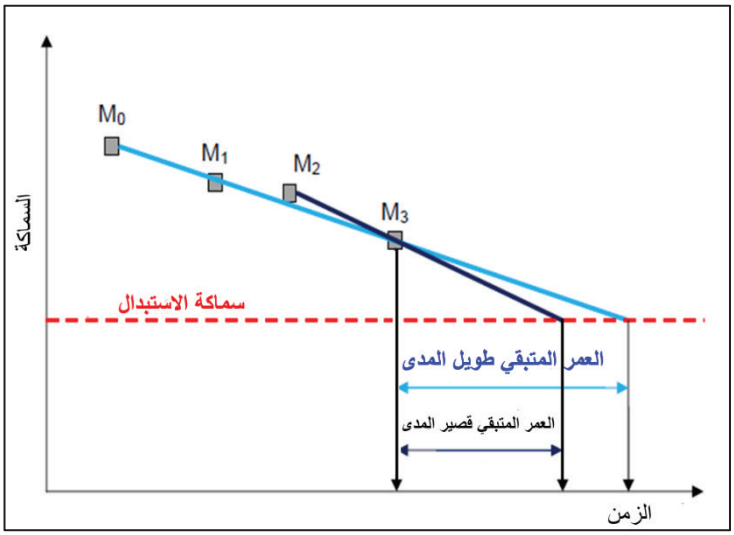
تحسب معدلات التآكل من قياسات السماكة التي تؤخذ في نفس النقطة خلال مراحل زمنية محددة. فإذا كانت المرحلة تفصل بين عمليتي قياس فيسمى الحساب عندئذ **بمعدل التآكل قصير المدى.** أما إذا كانت المرحلة تفصل بين أول وآخر قياس سماكة فيسمى الحساب **بمعدل التآكل طويل المدى.** وكلا الطريقتين مفيدتان، حيث تستخدم الأولى لمراقبة التغيرات الطفيفة في معدل التآكل بين المراحل الزمنية القصيرة، من حيث الزيادة أو النقص، وبالتالي

يمكن الحصول على رؤية دقيقة حول تطور معدل التآكل الذي حصل في المرحلة الزمنية الأخيرة، إلا أن هذه القيمة من جهة أخرى غير دقيقة. أما الطريقة الثانية فتتميز بإمكانية الحصول على مسار تطور معدل التآكل منذ إدخال الأنبوب في الخدمة، وبالتالي يمكن اتخاذ القرار فيما إذا كان من الواجب استبدال الأنبوب أو أنه يمكن الاستمرار حتى موعد التوقف القادم قبل وصول السماكة إلى القيمة الدنيا الحرجة التي يجب عندها استبدال الأنبوب.

عندما تصمم الأنابيب تحسب سماكتها بحيث يمكنها تحمل الضغط الداخلي، إضافة إلى وزنها وقوة الرياح والإجهادات الأخرى المحتملة، ثم تضاف إليها السماكة المقابلة لمعدل التآكل المتوقع.

يتحدد العمر المتبقي لبقاء الأنبوب في الخدمة قبل وصول السماكة إلى القيمة الدنيا اعتماداً على معدل التآكل المحسوب من قياسات التآكل. كما يطلق على القيمة الدنيا للسماكة بسماكة الاستبدال. يبين الشكل 3-7 مفهوم العمر المتبقي للأنابيب، حيث تمثل النقاط Mx قياسات السماكة. ولضمان درجة حماية أعلى يلجأ بعض المصممين في صناعة التكرير والبتروكيماويات إلى إضافة عامل أمان واستخدام قيمتين للسماكة الدنيا الحرجة، الأولى القيمة الصغرى والثانية تسمى القيمة العظمى، أو سماكة التنبيه Alert thickness. في هذه الحالة يقدر العمر المتبقي للأنبوب اعتماداً على قيمة سماكة التنبيه.

الشكل 3-7: مفهوم العمر المتبقي للأنابيب، حيث تمثل النقاط Mx قياسات السماكة



إذا لم تظهر نتائج عملية قياس السماكة أية تشوهات فإن موعد التغيير القادم للأنبوب يحدد اعتماداً العمر المتبقي. وتختلف المصافي فيما بينها من حيث أسلوب حساب موعد

التغيير أو إجراء قياس السماكة القادم للأنبوب، حيث أن بعض المصافي تطبق معامل ثابت على العمر المتبقي لتحديد الموعد النظري القادم لإجراء قياسات السماكة يتراوح بين (0.5-0.8)، وهناك مصاف أخرى تستخدم معاملات تتدرج قيمتها من 0.1 إلى 1 حسب درجة الخطورة المقررة للأنبوب في عمليات التفتيش على أساس الخطر RBI. وكلما ارتفعت درجة الخطر تنخفض قيمة المعامل الثابت. فعلى سبيل المثال، إذا كان العمر المتبقي المقدر (15 سنة) يكون الموعد النظري لإجراء قياسات السماكة بعد 18 شهراً، بفرض أن قيمة المعامل 0.1 (أي أن درجة خطورة الأنبوب عالية جداً) أما إذا كانت قيمة المعامل 1 (أي أن درجة الخطورة منخفضة جداً) فإن الموعد النظري القادم لإجراء قياس السماكة سيكون بعد 15 سنة.

وفي حال أظهرت عملية قياس السماكة وجود تشوهات في بعض أجزاء من الأنبوب، فيمكن عندئذ اتخاذ أحد القرارات التالية:

- اصلاح الجزء الذي ظهرت فيه نقاط نقص سماكة موضعية شديدة.
- إبقاء الأنبوب في الخدمة وتأجيل الإصلاح إلى موعد التوقف المبرمج القادم مع تشديد المراقبة.
- تخفيف الإجهادات المطبقة على الأنبوب من خلال تعديل ظروف التشغيل، كالضغط ودرجة الحرارة، بهدف إطالة زمن صلاحيته إلى التوقف المبرمج القادم.
- إعداد خطة لإصلاح الخط أثناء وجود الوحدة الإنتاجية في دارة العمل، إذا كانت الظروف تسمح بذلك.

أما إذا كانت العيوب من نوع التشققات العميقة، أو التي يمكن أن تؤدي إلى حدوث تمزق مفاجئ، ينتج عنه تسرب المواد الخطرة إلى البيئة المحيطة، فعندئذ تصبح الخيارات أصعب، حيث يجب بحث إمكانية استبدال الأنبوب أو تأجيله إلى التوقف المبرمج القادم، مع التخطيط لتركيب حلقات مانعة للتسرب في حالة حدوث التمزق أو التشقق أثناء وجود الوحدة الإنتاجية في دارة العمل.

من **فوائد تحديد العمر المتبقي والموعد القادم لإجراء قياس السماكة** للأنابيب والمعدات في صناعة التكرير والبتروكيماويات أنها تساعد في تحديد مواعيد إجراء الصيانات الدورية اللازمة لإجراء الاستبدال أو عمليات الإصلاح اللازمة. كما يساهم في خفض نفقات الصيانة وتوفير الوقت والجهد، من خلال التركيز على المعدات الخطرة، واستبعاد المعدات التي

تظهر نتائج قياس السماكة أنها بحالة جيدة، ويمكن تأجيل استبدالها إلى التوقف المبرمج الثاني، أو عند انتهاء الزمن التصميمي لبقائها في الخدمة.

3-6-5: إدارة وثائق التآكل Corrosion Document Management

تتطلب فعاليات التحكم بالتآكل كمية كبيرة ومتنوعة من البيانات، كما ينتج عنها بيانات أخرى تختلف في حجمها باختلاف حجم المصفاة وعمرها ونوع التقنيات المستخدمة فيها. ولتعظيم الاستفادة من هذه البيانات لابد من إدارتها بالشكل الذي يضمن نوع وماهية البيانات اللازمة، ومكان تخزينها، وتواتر عملية التجميع، ومدى إمكانية تكاملها مع البيانات الأخرى المهمة في المصفاة.(Hendrix, D., 2011)

من أهم فوائد إدارة وثائق التآكل تقييم مدى فعالية إجراءات التحكم بالتآكل، وتنبيه المشغل إلى الأماكن التي يحتمل أن تتعرض لمشكلات التآكل، وإلقاء الضوء على الأماكن التي تحتاج إلى عمليات صيانة، وتحسين اعتمادية المعدات وتحديد العمر المتبقي لها، وتخفيض الخسائر المحتملة من خلال تفادي عمليات الصيانة غير المبرمجة أو توقف الإنتاج في الفترات الحرجة.(Kane, R., et al., 2007)

3-6-5-1: محتويات وثائق التحكم بالتآكل

تشتمل وثائق التحكم بالتآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات على معلومات شاملة حول التصاميم الأساسية وأسباب وآليات حدوث التآكل، وسجلات السنوات السابقة، والإرشادات المتعلقة بإجراءات الحد من التآكل، كما يجب أن تتضمن وثائق التآكل البيانات الأساسية التالية:

- شرح عن الوضع الحالي للوحدات الإنتاجية
- ظروف عمليات التوقيف والتشغيل العادية وفي حالات حدوث التآكل
- مخطط سير العملية، والمواد الإنشائية، ومخطط التآكل
- الأماكن المحتمل تعرضها لمشكلات التآكل في الوحدات
- عوامل ومؤشرات تناقص كفاءة المعدات نتيجة التآكل
- إجراءات التحكم بالتآكل، حقن المواد الكيماوية، فحص موانع التآكل، مراقبة التآكل، إرشادات استبدال المواد الإنشائية

- عمليات اختبار سلامة المعدات.(Lim, W., et al., 2016)

كما يشير الدليل الاسترشادي إلى الحد الأدنى الواجب توفره في محتويات وثائق وسجلات نظام إدارة التحكم بالتآكل في منشآت صناعة التكرير والبتروكيماويات. يبين الجدول 3-1 الحد الأدنى لمحتويات وثائق وسجلات نظام إدارة التآكل.

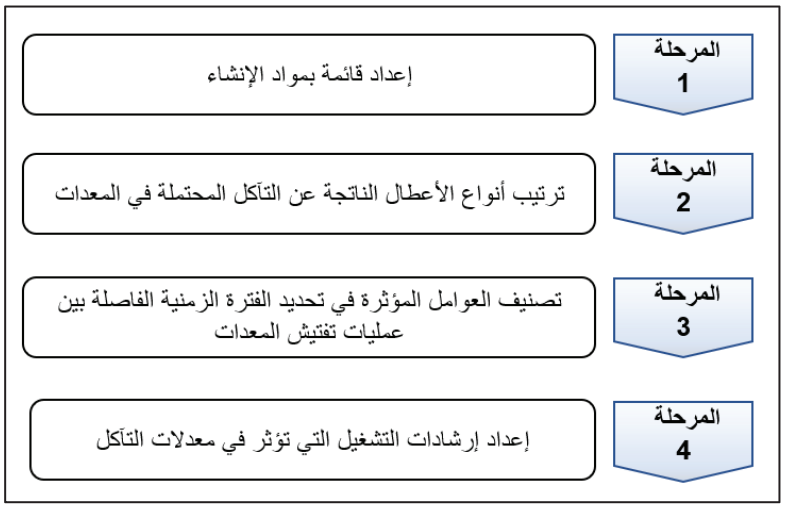
الجدول 3-1 الحد الأدنى لمحتويات وثائق وسجلات نظام إدارة التآكل

العناصر	محتويات الوثائق
حدود نظام إدارة التآكل	• تقييم إمكانية تطبيق نظام إدارة التآكل لمعدات المصفاة، وتحديد نوع المعدات التي يشملها النظام والتي لا يشملها. • تحديد نقاط ارتباط نظام إدارة التآكل مع النظم الأخرى المطبقة.
السياسة والأهداف	• سياسة المصفاة في إدارة مخاطر التآكل خلال دورة حياة المعدات. • الأهداف التي تسعى المصفاة لتحقيقها من تطبيق نظام إدارة التآكل.
السجلات والوثائق	• الطرق المتبعة في إدارة سجلات ووثائق نظام إدارة التآكل. • إعداد قائمة بمحتويات السجلات والوثائق المتعلقة بنظام إدارة التآكل. • تحديد الشخص المسؤول عن حفظ الوثائق واعتمادها. • تصميم عملية مراجعة دورية للوثائق والسجلات للتأكد من مطابقتها لمتطلبات النظام.
إدارة التغيير	• إعداد وتنفيذ عملية إدارة للتغيرات التي يمكن أن يكون لها انعكاسات على تآكل المعدات أو التي تؤثر على تطبيق نظام إدارة التآكل في المصفاة. • التأكد من أن إجراءات عملية إدارة التغيير مناسبة لتوصيف وتوثيق التغيرات المرتبطة بالتآكل. • إعداد مؤشرات أداء لقياس إدارة التغيير. • توثيق المخاطر المرتبطة بالتغيرات التي سيتم إدارتها، وطريقة تأثير هذهاعلى المصفاة.
مسؤولية الإدارة	• توثيق مسؤوليات إدارة المصفاة المتعلقة برعاية ودعم نظام إدارة التآكل.
مسؤوليات المتعاقدين والموردين	• توثيق مسؤوليات المتعاقدين والموردين. • تحديد توقعات المصفاة لما سيقدمه المتعاقدون والموردون في أنشطة نظام إدارة التآكل والتأكد من أن هذه التوقعات قد تم تبليغها لهم خطياً.
التحسين المستمر	**تدقيق نظام إدارة التآكل:** • توثيق المتطلبات حول كيفية ومكان والفترة الزمنية لحفظ تقارير التدقيق. • حفظ التقارير بطريقة تمكن الأشخاص المخولين من استخراجها بسهولة. • التأكد من أن نتائج وتوصيات عمليات التدقيق ومراجعة الإدارة قد تم إبلاغها إلى الأشخاص المعنيين بعملية التدقيق.
	النتائج والتوصيات: • توثيق طرق متابعة تنفيذ نتائج وتوصيات عمليات التدقيق. • حفظ تقارير متابعة نتائج وتوصيات وإجراءات التأكد من تنفيذها. • توثيق طرق إبلاغ نتائج وتوصيات عمليات التدقيق ومراجعة الإدارة إلى الأشخاص المعنيين.
	الدروس المستفادة: • إعداد إرشادات التحقيق بالحوادث الصغيرة والكبيرة. • توثيق نتائج التحقيق طرق التواصل مع الأشخاص المعنيين بالحوادث. • توثيق متطلبات محتويات تقارير التحقيق بالحوادث. • الإجراءات التصحيحية اللازم تنفيذها لتفادي تكرار وقوع الحادث.
	المراقبة والقياس: • إعداد وتوثيق ومراجعة مؤشرات قياس الأداء لنظام إدارة التآكل والأنشطة المرتبطة به.

3-6-5-2: مراحل إعداد وثائق التحكم بالتآكل

تتكون عملية إعداد وثائق التحكم بالتآكل من أربع مراحل، يتم في المرحلة الأولى إعداد قائمة بمواد الإنشاء المستخدمة في معدات المصفاة وترتيبها حسب الجودة، اعتماداً على بيانات مخططات سير العملية Process Flow Diagram. وفي المرحلة الثانية يتم إعداد وصف للأليات الأعطال التي تؤثر على المعدات في كل عملية من عمليات المصفاة. وفي المرحلة الثالث يتم تحديد العوامل المؤثرة في حدوث التآكل في المعدات والتي تحدد على أساسها الفترات الزمنية الفاصلة بين عمليات التفتيش للمعدات الهامة في الوحدة. أما المرحلة الأخيرة فيتم تحديد إرشادات التشغيل التي تضمن سلامة عمل المعدات والحد من حوادث وأعطال التآكل في أدى مستوى ممكن. يبين الشكل 3-8 مراحل إعداد وثائق التحكم بالتآكل.

الشكل 3-8: مراحل إعداد وثائق التحكم بالتآكل



المصدر: Kim, J., et al., 2011

3-7: فوائد تطبيق نظام إدارة التآكل

تشير نتائج الخبرة العملية إلى أن المصافي التي طبقت تقنيات نظام إدارة التآكل، كالمراقبة وعمليات التفتيش الدورية، قد تمكنت من التحكم بمشكلات التآكل في المعدات والأنابيب من خلال ما يلي: (Guma, T., and Olukemi, A., 2018)

- قياس معدلات التآكل، وتحديد الظروف الخطرة المحتملة، ومواقع حدوث التشوهات، واكتشاف المواد المخالفة لمعايير اختيار مواد الإنشاء المناسبة
- الحصول على تنبيه مبكر عن وجود ظروف تهدد بوقوع مشكلة تآكل خطرة
- تشخيص المشكلات الناتجة عن التآكل وتحديد أسباب حدوثها

- تقييم فعالية برنامج إدارة التحكم بالتآكل، أو تقنيات الوقاية من التآكل المطبقة في المصفاة
- اختيار تقنيات إدارة التآكل الأنسب لظروف المصفاة
- تزويد إدارة المصفاة بالمعلومات المتعلقة بمتطلبات الصيانة، والظروف السائدة في الوحدات
- تقديم معلومات عن الأداء الحالي للمعدات، وأسس يمكن الاعتماد عليها للتنبؤ بالعمر المتبقي لها
- خفض تكاليف الصيانة من خلال الحصول على المعلومات المتعلقة بمتطلبات الصيانة، وتنفيذ الأعمال الأكثر أهمية بفعالية أعلى وبأقل التكاليف الممكنة.
- تعزيز الانتقال من أسلوب الصيانة التفاعلية إلى الصيانة التنبؤية Predictive maintenance
- توفير البيانات اللازمة لتطبيق تقنيات التفتيش المتطورة مثل التفتيش الرقمي Digital inspection الذي يساهم في تحليل البيانات بشكل آني، وتنبيه المشغل إلى وجود مؤشرات عن احتمال وقوع مشكلة تآكل تستوجب اتخاذ الإجراءات التصحيحية قبل تفاقم المشكلة.
- تحسين التزام المصفاة بمتطلبات الصحة والسلامة المهنية ونظام إدارة البيئة.

3-8: معوقات تطبيق نظام إدارة التآكل

على الرغم من الفوائد العديد لتطبيق نظام إدارة التآكل إلا أن له بعض المساوئ التي تعيق تنفيذه في صناعة التكرير والبتروكيماويات، حيث أن برنامج إدارة التآكل هو عملية مستمرة ومعقدة تتناول كافة الأنشطة المرتبطة بالتآكل، وتحتاج إلى فترة زمنية طويلة وجهود مضنية، وبالتالي تتطلب وجود إدارة قوية وإمكانيات مناسبة.

ولضمان نجاح إدارة التآكل لابد من تضافر جهود كافة الجهات المرتبطة بالتآكل، كخبراء التفتيش على المعدات، ومهندسي الصيانة والتشغيل والعمليات. (Williamson, K., & White, J., 2019)

أشـارت دراسـة تحليلية لحوادث التآكل التي وقعت في مصـافي النفط القائمة في دول الإتحاد الأوروبي خلال فترة زمنية تمتد لخمسين عاماً من عام 1965 إلى 2012، إلى أن فشل الشركات في إدارة أخطار ومشكلات التآكل يعود إلى عدة أسباب، أهمها:(Wood, M., 2013)

- ضـعف الوعي أو الاهتمام بمعرفة أخطار مشـكلات التآكل التي تمثل نسـبة (23%) من إجمالي الحوادث التي تقع في صناعة التكرير والبتروكيماويات
- أخطاء في عملية تحليل الأخطار أثناء مرحلة إعداد التصاميم الهندسية والإنشاء.
- قصور في تحليل الأخطار قبل إجراء تغيير أو تعديل على بعض المعدات.
- خلل في تحـديد أو تقييم الأخطـار المحتملة قبل البدء بعملية التخطيط لعمليات التفتيش الفني للمعدات.
- قصور في تحديد الأخطار المحتملة من العمليات الأخرى، كعمليات الصيانة وغيرها.

ولضـمان اسـتمرار الفائدة من تطبيق نظام إدارة التآكل يجب على إدارة المصـفاة أن تقوم بمراجعته وتحسـينه باسـتمرار. كما يجب أن يحتوي النظام على المتطلبات التي تسـاعد على التأكد من التزام الموردين والمقاولين الرئيسـيين والفرعيين بمتطلبات إدارة التآكل خلال كامل دورة حياة الأصـول، حيث أن ضـعف برامج إدارة التآكل يمكن أن ينتج عنه إطلاق مواد خطرة إلى البيئة، علاوة على إضـعاف كفاءة المعدات واعتماديتها إلى أن تصـل إلى درجة التوقف عن العمل، وقد يؤدي ذلك إلى حدوث أضرار جسـيمة على سـلامة كل من المعدات والعاملين. (Morshed, A., 2008)

3-9: دور البحث والتطوير في إدارة التآكل

لعبت أبحاث التآكل دوراً مهماً في تطوير أنشطة وإجراءات الوقاية من التآكل والحد من آثاره. كما ساهمت فعاليات البحث العلمي في الكشف عن تحديات جديدة لم تكن واضحة في الخبرات التشغيلية القديمة. وتتعاظم أهمية أبحاث التآكل والنتائج التي يمكن الحصول عليها عندما تتناسق مع استراتيجيات وأنشطة البحث العلمي للمصفاة. وبدون هذا التناسق فإن أنشطة البحث العلمي إما أن يتوجه تركيزها نحو القضايا التشغيلية أو أنها تفقد دورها في إضافة القيمة للمصفاة. (Koch, G., 2016)

على الرغم من التطورات التي حققتها أنشطة البحث العلمي في مجال الوقاية من التآكل إلا أن صناعة التكرير والبتروكيماويات لا تزال تواجه العديد من المشكلات التي تحتاج لمزيد من البحث والتطوير، منها على سبيل المثال لا الحصر: (John, C., et al., 2004)

- تحليل أسباب الأعطال لتخفيض تكاليف الصيانة وتحسين الصحة والسلامة المهنية.
- تقييم كفاءة السبائك المستخدمة لاختيار الأنسب منها لمقاومة ظروف التآكل.
- البحث عن أنواع متطورة من السبائك يمكنها مقاومة التآكل بأقل التكاليف الممكنة.
- دراسة التصاميم الهندسية لمعدات المصافي واختيار الظروف الملائمة لمقاومة التآكل.
- إدارة بيانات التآكل لتعظيم الاستفادة منها في تحديد العمر المتبقي للمعدات، واستقراء الدروس المستفادة من نتائج عمليات التفتيش السابقة.
- تحديد تكاليف التآكل من خلال مراجعة كافة العمليات والمعدات، لتقييم الانعكاسات الاقتصادية للمشكلات المحتملة.
- تطوير مواد تغطية للمعادن يمكنها مقاومة تأثير درجات الحرارة العالية والمواد الأكالة.

3-10: دراسة حالة: مشروع تطوير نظام إدارة التآكل في مجموعة مصافي

تتناول هذه الحالة مراحل وأهداف مشروع تطوير تطبيق نظام إدارة التآكل في مجموعة مصافي MOL. (Isaak, G., et al., 2013)

بدأت الخطوة الأولى بتشكيل فريق إدارة التآكل الذي تولى مسؤولية تنفيذ المهام التالية:

- إعداد هيكل تنظيمي لإدارة التآكل تضم كافة المصافي التابعة لمجموعة MOL.
- دعم أعمال الصيانة بواسطة نظام موحد لإعداد تقارير أعطال التآكل، وقاعدة بيانات مركزية، وتطبيق تقنيات متطورة لمراقبة التآكل وطرق التفتيش الفني.
- اعتماد منهجية لحساب تكاليف تطبيق إجراءات الوقاية من التآكل.
- نشر معلومات التآكل وأفضل الممارسات التي تقوم بها المصافي، وتنمية مستوى المعرفة لدى العاملين من خلال دمجهم في دورات تدريبية وتعليمية دورية.

1-10-3: أهداف المشروع

واجهت مصافي المجموعة في العقدين الماضيين توقفات متكررة غير مخططة ناتجة بشكل رئيسي عن مشكلات التآكل، ولأسباب عديدة أهمها:

- قدم المصافي وتجاوز العمر التشغيلي التصميمي لمعظم المعدات والأنابيب
- توجه العديد من المصافي إلى تكرير أنواع رخيصة الثمن من النفط الخام أدت إلى حدوث تغيرات غير متوقعة في طبيعة المواد الأكالة التي تواجه معدات المصفاة.
- تعظيم طاقة الوحدات التحويلية ووحدات المعالجة الهيدروجينية لتلبية متطلبات التشريعات البيئية الخاصة بجودة مواصفات المنتجات النفطية. وهذه الوحدات تتميز بارتفاع محتوى المواد الأكالة وشدة تأثيرها على المعادن والسبائك.
- تكرار عمليات التوقيف والتشغيل لأسباب اقتصادية تفرضها متطلبات العرض والطلب في الأسواق المحلية والعالمية.
- عدم تخصيص شخص مسؤول عن إدارة أنشطة مكافحة التآكل، لا في مصفاة التكرير ولا على مستوى المجموعة. حتى في حالة وجود بعض الخبراء إلا أنهم يعملون بشكل منعزل دون تأثير ملحوظ على إدارة التآكل.
- على الرغم من أن كافة المصافي تكرر نفس النفط الخام تقريباً، إلا أن طرق معالجة التآكل (اختيار المواد، برامج المعالجة الكيميائية) مختلفة جداً فيما بينها.
- من الناحية العملية لا يوجد أي نوع من تبادل للمعلومات في الموضوعات المتعلقة بالتآكل، وبالتالي لا تتعلم المصافي من الدروس المستفادة من المشكلات التي تعترضها.
- عدم وجود نظام موحد لحساب تكاليف التآكل بشكل منفصل عن تكاليف الصيانة، ولا يتم إجراء حسابات تكاليف الحلول المتخذة لمشكلات التآكل.
- غياب برامج تعليم أو تدريب منتظم على التآكل، وعدم وجود قاعدة بيانات مركزية يمكن الوصول إليها بسهولة لكافة المصافي.

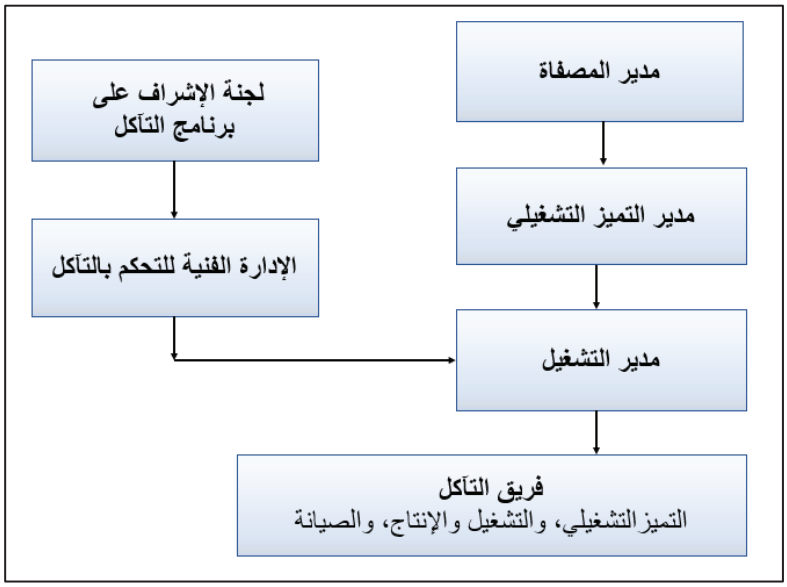
3-10-2: إجراءات تحسين نظام إدارة التآكل في مصافي المجموعة

لمواجهة مشكلات التآكل التي تواجه المصافي، والعمل على تحقيق الأهداف الاستراتيجية لنظام إدارة التآكل تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- **إعداد هيكل تنظيمي لبرنامج إدارة التآكل**

تم تطوير هيكل تنظيمي جديد ليكون قادرًا على إدارة الأهداف الاستراتيجية بنجاح في كل مصفاة من مصافي المجموعة. يوضح الشكل 3-9 الهيكل التنظيمي الجديد لبرنامج إدارة التآكل.

الشكل 3-9: الهيكل التنظيمي لبرنامج إدارة التآكل



تتركز المسؤوليات الرئيسية لمدير الإدارة الفنية للتحكم بالتآكل ومدير التميز التشغيلي، في تنسيق العمل بين الإدارات المعنية، وتأمين المعلومات الحديثة المتعلقة بطرق التحكم بالتآكل، واعتماد أفضل الخبرات العملية المطبقة في المصافي الأخرى. يجب أن يمتلك مسؤول التآكل خبرات تشغيلية بتقنيات الوقاية من التآكل. يدير مسؤول حماية التآكل أيضًا عمل فريق التآكل ويوفر المعلومات اللازمة لعمل الفريق.

يتكون فريق التآكل من مندوبين من إدارة الصيانة، وإدارة التميز التشغيلي، والوحدات الإنتاجية، وإدارة البحث والتطوير.

تتركز المهام الرئيسية لفريق التآكل في الأمور التالية:

- حساب تكاليف التآكل وميزانية نفقات الحماية من التآكل
- مراقبة تنفيذ المشاريع للتأكد من مطابقتها للمواصفات الخاصة بالحماية من التآكل.
- تطوير وإدارة قاعدة بيانات تآكل موحدة لمصافي المجموعة
- التحقيق في حوادث التآكل، وتوثيق الأضرار والأسباب والدروس المستفادة..... إلخ.

- **تقييم الوضع الحالي لنظام إدارة التآكل في المصافي**

في أحد اجتماعات مجموعة المصافي، قدمت كل مصفاة تقييمها الذاتي بشأن نظام إدارة التآكل المطبق لديها. أظهرت العروض التقديمية نقاط القوة والضعف في كل مصفاة، لكن التصنيف العام كان معتدلاً. بناءً على حالة التآكل المعروضة، تم الاتفاق على إجراء مناقشات في كل مصفاة من مصافي المجموعة من أجل إعداد خطة عمل لتطوير نظام إدارة للتآكل خاص

بمجموعة المصافي. كما تم الاتفاق على إجراء استبيان في مصفاة الدانوب يتكون من سبعة أسئلة، وتم طرحها على ما يقرب من 400 موظف، بما في ذلك القادة وخبراء التكنولوجيا ومشغلي الوحدات على مستويات مختلفة. وطلب منهم أن تكون الإجابة وفق المقياس 1 إلى 7 على الأسئلة التالية:

- ما مدى ملاءمة إجراءات التحكم بالتآكل في المصفاة؟
- هل تتوفر كفاءات مناسبة لمعالجة التآكل في المصفاة؟
- ما تقييمكم لمستوى الخبرة في عملية اختيار مواد الإنشاء في المصفاة؟
- ما هو مستوى مراقبة التآكل في المصفاة؟
- ما مدى فعالية متابعة تكلفة التآكل؟
- ما مدى جودة وثائق التآكل في المصفاة؟
- ما مدى فعالية نظام تبادل نتائج التحقيق في الحوادث الناتجة عن التآكل ومدى الاستفادة من التوصيات والاستنتاجات وتطبيقها؟

ولتقييم الإجابات تم عقد اجتماعات لتحديد الإجراءات الواجب اتباعها لتحسين أداء نظام التحكم بالتآكل، وترتيبها حسب الأهمية.

- **تطوير تقنيات التآكل**

باستخدام المعلومات الناتجة عن مخرجات اجتماعات تقييم الوضع الحالي لكل مصفاة وتقييم الخطوات اللاحقة لتحقيق الأهداف الاستراتيجية لنظام إدارة التآكل، قامت اللجان بإعداد خطة عمل لتنفيذ المشروع، بعد ذلك تم إعداد خطة عمل تنفيذية لكل مصفاة وتحديد إطار زمني قصير ومتوسط الأجل. ونظراً لتباين الوضع الحالي لنظام إدارة التآكل بين المصافي فقد تقرر تخصيص فترات زمنية لكل مصفاة تتناسب مع ظروفها الخاصة، ومدى تطبيقها لنظام إدارة التآكل.

- **تطوير نظام إدارة التآكل**

تضمنت الخطة التنفيذية المتوسطة المدى لبرنامج تطوير إدارة التآكل في إحدى مصافي المجموعة أهم المهام العاجلة التي صممت من قبل فريق التآكل. وقدرت التكاليف الإجمالية للخطة بحوالي (5.5 مليون يورو) للسنوات الخمس القادمة. وقد تم تصنيف المهام كما يلي:

- **تطوير مهارات العاملين في نظام إدارة التآكل،** وذلك بتحضير خطة تحسين مهارة العاملين في إدارة التآكل اعتماداً على التقييمات الحالية لمستوى التعامل مع قضايا التآكل، ومعالجة الثغرات من خلال دمج العاملين في دورات تدريبية مستمرة.
- **تطبيق برنامج تفتيش لمعدات المصافي،** ويتضمن مراجعة برنامج التفتيش على أساس الخطر المطبق حالياً وإدخال التحسينات الممكنة عليه، وتقييم البيانات الإحصائية حول معدلات التآكل وحساب العمر المتبقي للمعدات، وتوفير أجهزة جديدة متطورة لتفتيش وقياس سماكة المعادن في المعدات.
- **إعداد قاعدة بيانات التآكل،** تتضمن كافة البيانات المتعلقة بالتآكل في المصافي الخمس، بما في ذلك التقارير التفصيلية للتحقيق بحوادث التآكل، والتوصيات والدروس المستفادة التي توصلت إليها لجان التحقيق.
- **تحسين كفاءة طرق التحكم بالتآكل وتطوير نظام المراقبة،** وتعديل النظام الحالي وفق أحدث التقنيات التي يمكن من خلالها مراقبة معدلات التآكل أثناء وجود المعدات في دارة العمل، واستخدام أجهزة المراقبة اللاسلكية أو أجهزة القياس المستمرة.

11-3: دراسة حالة إعداد دليل ارشادي لنظام إدارة التآكل في مصفاة مينا عبد الله- دولة الكويت

يأتي مشروع إعداد دليل ارشادي لنظام إدارة التآكل في إطار الجهود المستمرة لتحسين الأداء التشغيلي لمصافي تكرير النفط في دولة الكويت وتطبيق أحدث التطورات في مجال الصحة والسلامة المهنية وحماية البيئة. (KPC, 2014)

يهدف إعداد الدليل الارشادي لنظام إدارة التآكل إلى تحقيق ما يلي:

- تعزيز الوعي العام لدى العاملين في المصفاة بقضايا التآكل، وتحسين التزامهم بإجراء الصيانة الدورية للمعدات بهدف تحقيق أعلى مستويات السلامة الممكنة المتبعة في مصافي النفط العالمية.
- متابعة حوادث التآكل التي تجري في مصافي العالم وتقييم الدروس المستفادة من تلك الحوادث وتطبيق الإجراءات الكفيلة بتفادي حدوثها في مصافي دولة الكويت.

- دمج كافة أقسام المصفاة بمناحي التآكل بحيث لا تقصر جهود حماية معدات المصفاة من التآكل على فريق إدارة التآكل والتفتيش الفني فقط.
- تسهيل عملية تحديد المواقع التي يتوقع حدوث التآكل فيها، وبالتالي تسريع اتخاذ الإجراءات التصحيحية في الوقت المناسب قبل تفاقم المشكلة.

يذكر أن مصافي تكرير النفط في دولة الكويت قد أعدت برنامجاً لتطبيق الدليل الارشادي لإدارة التآكل يتكون من الإجراءات التالية:

- تخصيص مرجعية شاملة لدليل إدارة التآكل واعتماده من الإدارة العليا للمصفاة.
- تشكيل فريق عمل تمثل فيه كافة دوائر المصفاة يتولى متابعة تنفيذ النظام.
- تشكيل لجان تتولى مراجعة نظام التفتيش وإدارة التآكل للتأكد من استمرار فعاليته.
- التعاقد مع شركة تقديم خدمات الجودة في المملكة المتحدة المتخصصة بنظام الأيزو 1720 الصادر عن منظمة التقييس العالمية ISO، بهدف تحسين كفاءة العاملين في قسم التفتيش الفني وإدارة التآكل.
- تطوير نظم التفتيش الفني وإدارة التآكل بالتعاون مع دائرة تكنولوجيا المعلومات في الشركة للحصول على أفضل وأحدث الطرق الممكنة لتحقيق نتائج موثوقة.
- تحسين كفاءة العاملين في مجال التحكم بالتآكل، من خلال دمجهم في دورات تدريبية مستمرة.

3-11-1: محتويات الدليل الارشادي لنظام إدارة التآكل

يحتوي الدليل الارشادي لنظام إدارة التآكل في مصفاة عبد الله على العناصر الرئيسية التالية:

- **السياسة**: تعتمد سياسة إدارة التآكل على مبدأ تأسيس إطار هيكلي لتحديد المخاطر المتعلقة بالتآكل ثم تحديث الإجراءات المناسبة للتحكم بها.
- **القياس المراقبة**: يتضمن الدليل خطة شاملة لمراقبة المعدات والأنابيب، وقياس معدل التآكل، بهدف رصد التغيرات المحتملة، واتخاذ الإجراءات التصحيحية قبل تفاقم المشكلة.
- **تحديد المسؤوليات والأدوار**، لكافة الأطراف العاملين والمشاركين في فعاليات وأنشطة التفتيش وإدارة التآكل، بما في ذلك المقاولين والشركات الاستشارية الخارجية.

- **التدقيق والمراجعة:** لضمان استمرار صلاحية إجراءات التحكم بالتآكل وتحديثها تقوم إدارة المصفاة بإجراء مراجعة دورية لنظام إدارة التآكل، وتقييم الأداء، وتحديد نقاط القصور وأسبابها وتصحيحها.

3-11-2: فوائد تطبيق الدليل الإرشادي لإدارة التآكل

ساهم تطبيق متطلبات دليل التعليمات الاسترشادية لنظام إدارة التآكل في الحصول على فوائد عديدة في مجال تحسين كفاءة التحكم بالتآكل، أهمها:

- تحسين التزام المصفاة بمتطلبات التشريعات الخاصة بالصحة والسلامة والبيئة.
- خفض عدد حالات تسرب المواد الهيدروكربونية إلى البيئة.
- رفع نسبة جاهزية الوحدات الإنتاجية وزيادة عدد أيام التشغيل الفعلية في المصفاة.
- خفض تكاليف الصيانة الدورية وعمليات الصيانة غير المبرمجة.

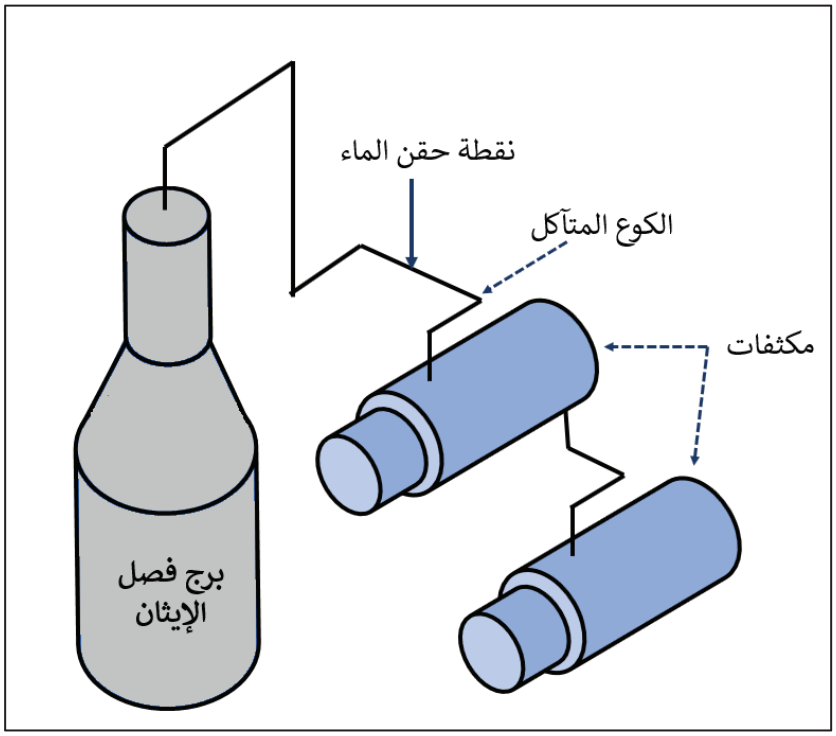
3-12: دراسة حالة: الدروس المستفادة من حادث تآكل أنبوب مدخل مكثف برج فصل الإيثيلين

تشير هذه الحالة إلى الدروس المستفادة من حادث انفجار حصل في مصفاة همبر Humber المملوكة لشركة كونوكو فيليبس Conoco Philips في المملكة المتحدة، طاقتها التكريرية 225 ألف ب/ي. كما تتناول ثغرات نظام إدارة التآكل المطبق في الشركة، والإجراءات المتخذة لتفادي تكرار الحادث. (Carter, J., et al., 2006)

3-12-1: وصف الحادث

في وحدة فصل الغازات Gas Recovery Plant حدث تسرب غاز في الخط الخارج من أعلى برج فصل الإيثان قبل دخوله إلى المكثف أدى إلى حدوث انفجار وحريق استمر لمدة ساعة وتسع دقائق نتجت عنه أضرار بالغة. يبين الشكل 3-10 مخطط موقع التسرب في الخط الخارج من برج فصل الإيثان.

الشكل 3-10: موقع التسرب في الخط الخارج من برج فصل الإيثان



3-12-2: أسباب الحادث

الشكل 3-11: سماكة الأنبوب مكان التسرب

أشارت التحقيقات إلى أن تسرب الغاز حدث في منطقة الكوع بعد 67 سم من نقطة حقن مياه الغسيل، نتيجة انخفاض السماكة من 7.1 ملم إلى 0.3 ملم، وهي قيمة لا يمكن للخط أن يتحمل ضغط المواد الجارية داخله البالغ 400 رطل/بوصة المربعة (27.6 بار). يبين الشكل 3-11 سماكة الأنبوب مكان التسرب.

ولتحديد أسباب التآكل أجريت بعض التحاليل وعمليات التفتيش العيني، والقياس بالأجهزة الفوق صوتية والتصوير الإشعاعي، وسجلت الملاحظات التالية:

- تآكل شديد في هيكل وحواجز المبردين الواقعين بعد الخط الذي حدث فيه التسرب، والمصنوع من الفولاذ الكربوني.
- تآكل شديد في نقطة حقن مياه الغسيل ونقطة دخول الخط إلى المبرد.

- انخفاض سماكة خط الغاز بالقرب من نقطة حقن مياه الغسيل.
- انخفاض الرقم الهيدروجيني في وعاء راجع أعلى البرج الواقع بعد المبردين إلى (4.4).

3-12-3: نظام إدارة وثائق التآكل

أثناء عملية التحقيق بأسباب الحادث قام مفتشو الصحة والسلامة المهنية والبيئية بتجميع معلومات حول نظم إدارة البيانات الفنية المطبقة في الشركة للتأكد من مدى الالتزام بمتطلبات التشريعات الخاصة بسلامة تشغيل المصفاة. وقد تبين أن الشركة تتبع كافة إجراءات واستراتيجيات التفتيش والمعايير الهندسية الخاصة بتفتيش معدات وشبكات الأنابيب في صناعة التكرير والبتروكيماويات.

4-12-3: نظام التفتيش على أساس الخطر Risk Based Inspection

في عام 1999 بدأت الشركة بتطبيق نظام التفتيش على أساس الخطر RBI بهدف تحسين كفاءة عمليات تفتيش الأوعية والأنابيب في وحدات المصفاة، وتعظيم الاستفادة من الموارد المتاحة. وفي عام 2000 أثناء تطبيق هذا النظام في وحدة فصل الغازات أشار تقرير التفتيش إلى وجود بؤرة عالية الخطورة في الخط بجوار نقطة حقن ماء الغسيل، وأوصى بضرورة الاهتمام بهذه المنطقة ومراقبتها وإجراء تفتيش دقيق عليها في التوقف القادم، إلا أن الحادث وقع قبل موعد التوقف المقرر لإجراء الصيانة الدورية.

5-12-3: نظام إدارة التغيير Management of Change

تطبق الشركة نظام إدارة التغيير بطريقتين، الأولى ورقية بدأت منذ عام 1982 تسمى نظام المذكرة الفنية Memoranda Technical System، والثانية طريقة حاسوبية تسمى النموذج الإلكتروني Electronic form. تشتمل المذكرة الفنية أو النموذج الإلكتروني على وصف التغيير المقترح أو التعديل أو الإضافة على عمليات أو معدات المصفاة، ويقوم بإعدادها مهندسو العمليات ثم تمرر إلى عدة أقسام لمراجعتها والموافقة عليها.

6-12-3: الاستنتاجات والدروس المستفادة

أشارت نتائج التحقيق بالحادث إلى وجود بعض الثغرات في نظام إدارة التآكل ونظام إدارة التغيير وسجلت الملاحظات التالية:

- عدم قيام الشركة بتفتيش شامل على أنابيب وحدة فصل الغازات بمستوى يوازي جودة عملية تفتيش المعدات، علاوة على عدم الاستفادة من نتائج تفتيش الأنابيب السابقة من خلال إدراجها في قاعدة بيانات إدارة التآكل.
- عندما تم إعداد مذكرة تعديل نقطة حقن ماء الغسيل وتحديد المبررات والانعكاسات المحتملة للعملية على سلامة الوحدة في عام 2000 تم التأكيد على أن سجلات تحاليل المياه في الفترة السابقة لم تكن دقيقة، إلا أن هذه الملاحظة لم تحظ بالاهتمام الكافي.
- قصور في عملية توصيل المعلومات والبيانات بين الدوائر المعنية بالتآكل.
- فقدان العديد من البيانات المهمة حول نتائج عمليات تفتيش المعدات، على الرغم من وجود نظام إدارة لوثائق التآكل بالطريقتين الورقية والحاسوبية.

لمعالجة القصور في نظام إدارة التآكل قامت الشركة بإجراء عدة خطوات إيجابية كالتعاقد من شركة استشارية قامت بإعداد خطة لتركيب مجسات قياس ومراقبة في أماكن مختلفة من الوحدة. كما سجلت الدروس المستفادة التالية:

- يعتبر تطبيق نظم تفتيش الأنابيب المتوافقة مع المعايير الدولية المتبعة من الإجراءات المهمة في تفادي الحوادث الخطيرة التي تنتج عن تسرب المواد من الأنابيب المتآكلة.
- القرارات المتعلقة بخطوات التفتيش اللاحقة يجب أن تتضمن معلومات كافية وشاملة حول ظروف تشغيل العملية، ونتائج التفتيش السابقة.
- لنظام إدارة التغيير الخاص بتعديلات معدات وعمليات الوحدات دور أساسي في تفادي وقوع الحوادث الخطرة.
- يعتبر تطبيق نظام إدارة التآكل على المعدات والوحدات الخطرة ضروري ومفيد جداً إلا أن أي قصور في عملية التطبيق، كغياب نظام توصيل المعلومات يمكن أن يؤدي إلى حدوث كوارث.

13-3: خلاصة الفصل الثالث

على الرغم من أهمية إجراءات التحكم والمراقبة وقياس معدل التآكل وتحديد نوعه وأسبابه، ومعالجة المشكلات الناتجة عنه، إلا أنها تبقى غير كافية ما لم تترافق مع تطبيق نظام إدارة للتآكل يساهم في اكتشاف المشكلات والأخطار قبل وقوعها بطريقة منهجية.

يعرف نظام إدارة التآكل بأنه جزء من نظام الإدارة الشامل، يهتم بتطوير وتنفيذ ومراجعة وتحسين سياسة التحكم بالتآكل.

لا يعني تطبيق برنامج إدارة التآكل بالضرورة منع حدوث التآكل بشكل كامل، إنما الوصول إلى معدلات تآكل مقبولة، تضمن سلامة التشغيل دون تكبد تكاليف باهظة، وذلك من خلال إعداد خطط تفتيش فني منتظم لمعدات المصفاة، واختيار طرق مناسبة لعمليات مراقبة وقياس معدلات التآكل.

تتكون العناصر الرئيسية لنظام إدارة التآكل من السياسة والاستراتيجية والأهداف، والتنظيم، وتحديد مسؤوليات الموردين والمقاولين، وإعداد خطة لإدارة الموارد، وصياغة أسس تضبط عملية تبادل المعلومات مع الجهات الداخلية والخارجية المرتبطة بإدارة التآكل، وإعداد مراحل عملية التحقيق بحوادث التآكل وتصميم الدورات التدريبية التي تضمن تحسين كفاءة العاملين، وعمليات التوثيق والمراجعة والتحسين المستمر.

تتضمن مراحل تنفيذ نظام إدارة التآكل عمليات مراجعة النظام الحالي لإدارة سلامة المعدات، ومراقبة أدائها لتقييم فعالية إجراءات التحكم بالتآكل.

كما يتضمن نظام إدارة التآكل تنفيذ مجموعة من التقنيات التي تهدف إلى تحسين اعتمادية المعدات، وخفض التوقفات الطارئة وعمليات الصيانة غير المبرمجة الناتجة عن التآكل، أهم هذه التقنيات، عملية التحقيق بالأعطال، والتفتيش على أساس الخطر، وتقدير العمر المتبقي للمعدات، وإدارة وثائق التآكل.

على الرغم من التطورات التي حققتها أنشطة البحث العلمي في مجال الوقاية من التآكل إلا أن صناعة التكرير والبتروكيماويات لا تزال تواجه العديد من المشكلات التي تحتاج لمزيد من البحث والتطوير.

الفصل الرابع

مشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات

مقدمة

تتميز الصناعة البترولية بكافة مراحلها بوجود مواد ذات خصائص أكالة شديدة، تؤدي إلى حدوث خسائر باهظة التكلفة. ولا تنحصر هذه الخسائر في تكلفة تغيير المعدات أو الأنابيب المتآكلة، بل قد تمتد إلى خسائر غير مباشرة ناتجة عن توقف الإنتاج أو هدر المواد، أو تلويث البيئة بالمواد الخطرة، أو خسارة الأرواح والممتلكات. (Lviv, 2007)

تحتوي مصفاة النفط العادية متوسطة الحجم على معدات يمكن أن يصل عددها إلى أكثر من ثلاثة آلاف قطعة بمختلف الأحجام والأشكال والوظائف. كما تحتوي المصفاة على شبكة أنابيب يصل طولها إلى أكثر من 3200 كلم، بأقطار مختلفة تصل حتى 30 بوصة، بعضها أفقي وبعضها الآخر عمودي، ومنها ما هو معلق على ارتفاعات تصل إلى 60 متراً، ومنها ما هو مدفون تحت التربة أو الخرسانة أو المياه. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 2010)

تصنف أشكال التآكل في عمليات تكرير النفط ضمن ثلاث مجموعات، وهي مجموعة أشكال التآكل الناتجة عن المكونات الموجودة في النفط الخام، والثانية مجموعة الأشكال الناتجة عن الكيماويات المستخدمة في عمليات التكرير، والثالثة مجموعة أشكال التآكل التي تحدث بسبب تأثير العوامل الجوية. (Bhowmik, P., et al,2012)

4-1: العوامل المؤثرة في تآكل معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات

تختلف العوامل التي تجعل بعض معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات أكثر عرضة لمشكلات التآكل من غيرها. وقد تتباين مشكلات وأشكال التآكل في وحدتين متماثلتين من حيث تقنية الإنتاج ونوعية اللقيم ومواصفات المنتجات، فعلى سبيل المثال، قد يستمر خط أنابيب فولاذي في دارة العمل لسنوات عديدة، ضمن ظروف معينة في إحدى الوحدات، بينما يمكن أن يتلف أنبوب مماثل له خلال بضعة أسابيع أو أشهر في وحدة أخرى، على الرغم من تطابق معظم ظروف العمل في الوحدتين.

من أهم العوامل التي تؤثر في تآكل معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات هي عمر الوحدات، ونوع عمليات التكرير، ومواصفات وخصائص تصميم المعدات، وترتيب موقعها الذي يمكن أن يساهم في تعزيز فرصة تراكم الرواسب الناتجة عن التآكل، وتغيرات ظروف تشغيل الوحدات من درجة حرارة وضغط وسرعة جريان، ونوع المواد الأكالة الموجودة في اللقيم (النفط الخام) كمحتوى الحموض ومركبات الكبريت والأملاح، أو المواد الأكالة الأخرى التي تنتج بسبب عمليات التكرير، أو التي تضاف لتحسين العمليات، علاوة على نوع التقنيات المطبقة للحد من مخاطر التآكل. يبين الجدول 4-1 العوامل المؤثرة في معدل التآكل في مصافي تكرير النفط. (Wold, K., and Jenssen, H., 2016)

الجدول 4-1: العوامل المؤثرة في معدل التآكل في مصافي تكرير النفط

العوامل المؤثرة	أمثلة
المواد الأكالة في اللقيم، أو المضافة، أو المنتجة في العمليات.	كلوريد الهيدروجين، حمض الفلوريك، أمينات، حمض الكبريتيك، الحموض البوليثيونية، مركبات الكبريت، مركبات الأوكسجين، مركبات النيتروجين، آثار المعادن، أملاح، ثاني أوكسيد الكربون، حموض نافثينية....
نوع عمليات التكرير	تقطير، معالجة هيدروجينية، تهذيب بالعامل الحفاز، تكسير بالعامل الحفاز المائع، التكسير الهيدروجيني، الألكلة...
الظروف المحلية	عمر المعدات، حجم الإنتاج، الظروف الجوية، التوقفات المبرمجة والطارئة.
إجراءات إدارة المخاطر	عدد مرات التفتيش، عمليات تقييم المخاطر وتصنيفها، إدارة مخزون المعدات، التدقيق والمراجعة، استعمال مؤشرات قياس أداء الصحة والسلامة المهنية.....

المصدر: Wood, M., 2013

4-1-1: جودة النفط الخام المكرر

يتكون النفط الخام من مزيج من الهيدروكربونات السائلة التي تحتوي على غازات منحلة، وماء، وأملاح. وتوجد أنواع مختلفة وعديدة جداً من النفوط الخام منها ما هو شبه صلب وثقيل تزيد درجة كثافته عن كثافة الماء، ومنها ماهي خفيفة تطفو على سطح الماء. تتواجد الأملاح في النفط الخام منحلة في قطرات المياه، ويختلف تركيز الأملاح في قطرات المياه، فقد تكون هذه القطرات خالية تقريباً من الأملاح، وتشبه المحلول المائي الطازج، أو على شكل محلول مائي مشبع بالأملاح. بالإضافة إلى الهيدروكربونات تحتوي النفوط الخام على مركبات تتكون من الكبريت، والنيتروجين، والأكسجين، والمعادن. يبين الجدول 4-2 المكونات الأساسية للنفط الخام.

الجدول 4-2: المكونات الأساسية للنفط الخام

المكونات	الأنواع الكيميائية
هيدروكربونات:	
بارافينية	سلاسل مستقيمة، وسلاسل متفرعة
نافثينية	سيكلوبنتانات الألكيل، سيكلوهكسانات الألكيل
عطرية	بنزينات الألكيل، فلورينات نافثينية عطرية، عطريات متعددة النوى.
غازات مذابة	نيتروجين N_2، ثاني أوكسيد الكربون CO_2
مركبات الكبريت	كبريت عنصري S_8، كبريتيد الهيدروجين H_2S، مركبتانات، كبريتيدات عضوية، ثنائي كبريتيدات، بولي كبريتيدات، ثيوفينات، بنزوثيوفينات، سلفونات.
مركبات نتروجينية عضوية	بيريدين، كوينولين.
مركبات أوكسجينية عضوية	حموض كربوكسيلية (منها حموض نافثينية)، كحولات، فينولات، ألدهيدات، كيتونات، إستيرات، حموض أوكسجينية.
مركبات معدنية عضوية	بورفيرينات Porphyrins
جسيمات معلقة Colloidal particles	أسفلتينات، راتنجات، شموع بارافينية
مخفضات التوتر السطحي Surfactant	حمض السلفونيك sulfonic acids، سلفونات، نافثينات الصوديوم
معادن	فناديوم، نيكل، حديد، ألمنيوم، صوديوم، بوتاسيوم، كالسيوم، نحاس.
مياه ورواسب	مياه مالحة أو عذبة
مواد صلبة	رمل، تربة، طمى، نواتج تآكل (معادن، أكاسيد، سلفيدات، أملاح)

المصدر: Groysman, 2017

تقاس الخصـــائص الأكالة للنفط الخام بمحتوى كل من المياه، والأملاح، ومركبات الكبريت، والعضـــويات المجهرية Microorganisms، والرقم الحامضي ـــ الإجمالي Total Acid Number. إضـــافة إلى الشـــروط الفيزيائية كدرجة الحرارة، وسرعة وشـــكل الجريان وغيرها. (Hatcher, N., et al., 2014)

يشير مصطلح "النفط الحامضي" Sour crude إلى الأنواع التي تحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S، ولكن غالباً ما يتم تطبيقه على النفط الخام استناداً إلى محتوى الكبريت. فالنفط الذي يحتوي على كبريت بنسبة أدنى من (0.5% وزناً) يسمى "حلواً". أما إذا كانت النسبة أعلى من (1% وزناً) فيسمى النفط حامضياً. ويسمى النفط معتدلاً إذا كانت النسبة ضمن المجال (0.5-1% وزناً) (Bagdasarian, A., et al., 2010)

كما يصنف النفط الخام بأنه ذو خصائص أكالة عندما يزيد الرقم الحامضي الإجمالي عن (1.5 إلى 1.8 ملغ KOH/غ). وقد تحدث مشكلات التآكل في النفط الخام الذي يقل رقمه

الحامضي الإجمالي عن (0.3) لعدة أسباب تعود إلى نوع الحموض الموجودة في النفط. (Ruschau, G., & AL-Anezi, M., 2010)[1]

كما لوجود الماء دور في تحديد درجة التأثير التآكلي للنفط الخام، وذلك من خلال اجتماع ثلاث خصائص، هي:

- **نوع المستحلب المكون من الزيت والماء،** حيث يمكن أن يتشكل نوعان من المستحلب. النوع الأول هو مستحلب الزيت في الماء، عندما تكون نسبة الزيت هي الأعلى تكون الناقلية الكهربائية للمستحلب مرتفعة، وبالتالي يمكن أن تكون خصائصه الأكالة شديدة. أما النوع الثاني فهو مستحلب الماء في الزيت، حيث نسبة الماء هي الغالبة، فتكون ناقليته الكهربائية منخفضة، وبالتالي تكون خصائصه الأكالة ضعيفة.
- **درجة قابلية الترطيب Wettability لسطح المعدن** الملامس للنفط، حيث تختلف شدة التآكل فيما إذا كان سطح المعدن طارداً للماء Hydrophobic، أو جاذباً للماء Hydrophilic. ونظراً للمقاومة الكهربائية العالية للسطح الطارد للماء فإن احتمال تعرضه للتآكل يكون ضعيفاً، وعكس ذلك بالنسبة للسطح الجاذب للماء فإن احتمال تعرضه للتآكل يكون كبيراً بسبب ارتفاع مقاومته الكهربائية. كما يؤثر الشكل الهندسي للسطح المعدني الذي تنساب عليه قطرات الماء المنفصلة من الزيت في شدة التآكل فيما إذا كان أفقياً أو عمودياً أو مائلاً، حيث أن السطح الأفقي يكون أكثر تعرضاً للتآكل من الأشكال الأخرى.
- **نسبة الشوائب الموجودة في الطور الزيتي** (النفط الخام)، فكلما ارتفع تركيز المواد الأكالة الموجودة في النفط، كغاز كبريتيد الهيدروجين، وأملاح الكلور، وحمض الهيدروكلوريك HCL، وغيرها.. تزداد درجة الخصائص الأكالة للطور المائي.

4-1-2: ظروف تشغيل عمليات التكرير

تؤثر ظروف تشغيل عمليات التكرير في شدة ومعدل التآكل في معدات المصفاة، وأهمها درجة حرارة وضغط وشكل وسرعة جريان المواد الجارية عبر الأنابيب والمعدات. وقد أظهرت نتائج دراسة استقصائية تناولت 53 حالة تآكل في مصافي أوروبية أن 46% من الحالات يعود

[1] تقاس درجة حموضة النفط الخام بالرقم الحامضي الإجمالي TAN، وهو مقياس لعدد ملليغرام من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) اللازمة لتعديل 1 غرام من العينة.

سببها إلى نوع المواد الأكالة الموجودة في النفط الخام واللقائم الأخرى، و10% منها يعود إلى شكل وسرعة الجريان في الأنابيب والمعدات، وأن 11% منها يعود إلى درجة الحرارة و7% إلى قيمة الضغط، و8% إلى ظروف أخرى ترتبط بتصميم العملية ومعداتها. (Wood, M., 2013)

4-1-3: كفاءة تقنيات الوقاية من التآكل

تلعب التقنيات الحديثة دوراً مهماً في الحد من مشكلات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات، وذلك من خلال استخدام نماذج متطورة للتنبؤ بالعمر المتبقي للمعدات، وبرامج تساعد في تحديد أثر التغيرات التي تحدث في مواصفات المواد الخام على تآكل الأوعية والمعدات في الوحدات اللاحقة، علاوة على تطبيق تقنيات الفحص والمراقبة للمعدات والأنابيب. (Ruschau, G., & AL-anezi, M., 2010)

من العوامل الأخرى المؤثرة في معدل التآكل توفر قاعدة بيانات لكافة المعلومات المتعلقة بالتآكل، مما يعزز فرص تبادل الخبرات بين مصافي النفط، وتقييم الدروس المستفادة من الحوادث والمشكلات التي تعترضها بسبب التآكل.

4-1-4: نوع المواد الأكالة

على الرغم من أن معظم الشوائب يتم فصلها في عمليات المعالجة الأولية في حقول الإنتاج إلا أنه في معظم الحالات تبقى نسبة من هذه الشوائب عالقة في النفط الخام الداخل إلى المصفاة، ومن هذه الشوائب ما ينشأ من تآكل أنابيب النقل، ومنها ما ينشأ أثناء عمليات التكرير في المصفاة، حيث أن بعض المكونات الموجودة فيه مثل الكبريت، والمياه، والأملاح، والحموض العضوية، والنتروجين العضوي، تتحد مع بعضها، أو تتفكك، أو تتحول إلى مكونات أخرى بأشكال عديدة من المركبات الأكالة. فعلى سبيل المثال، يتشكل حمض الهيدروكلوريك الأكال HCL في وحدات تقطير النفط الخام نتيجة تفكك كلوريدات الكالسيوم والمغنيزيوم التي تعتبر أملاح غير أكالة. (Garverick, L., 2011)

يتشكل حمض الهيدروكلوريك في مصافي تكرير النفط من مصدرين أساسيين، الأول من الأملاح الذائبة في المياه المرافقة للنفط الخام، والثاني من عمليات رفع الرقم الأوكتاني للغازولين.

تتكون الأملاح الذائبة في المياه المرافقة للنفط الخام من كلوريد الصوديوم NaCl، وكلوريد الكالسيوم $CaCl_2$ وكلوريد المغنيزيوم $MgCl_2$. وعندما يمرر النفط عبر فاصل الأملاح

الكهربائي في وحدة التقطير ينفصل كلوريد الصوديوم والجزء الأكبر من كلوريد الكالسيوم. أما كلوريد المغنيزيوم فيبقى حوالي (30-40%) منه في النفط الخارج من فاصل الأملاح بسبب ضعف قابلية انحلاله في مياه غسيل فاصل الأملاح. وبما أن درجة الحرارة التي يتفكك عندها كلوريد الصوديوم أعلى من (480 °م) فإنه يبقى ثابتاً في النفط الخارج من الفرن الذي تصل درجة حرارته إلى (360 -380 °م) ، بينما تتفكك معظم كمية كلوريد المغنيزيوم، ونسبة (20-50%) من كلوريد الكالسيوم.

وعندما ينتقل النفط الخام إلى برج التقطير تتفاعل الكلوريدات مع قطرات المياه في منظومة أعلى البرج لتشكل حمض الهيدروكلوريك.

$$CaCl_2 + H_2O \rightarrow \quad Ca(OH)_2 + 2\ HCl$$

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow \quad Mg\ (OH)_2 + 2\ HCl$$

يحتوي النفط الخام على أنواع مختلفة من المركبات الكبريتية بنسبة ضمن المجال (0.1 إلى 9.6 % وزناً). بعض هذه المركبات أكال وبعضها الآخر غير أكال.

يتحد الكبريت مع عناصر أخرى ليشكل مركبات أكالة مثل السلفيدات Sulfides، والكبريتات Sulfates، والكبريتيت Sulfurous، وحمض الكبريتيك Sulfuric acid، وحمض البوليثيونيك Polythionic acid.

ومن المواد الأخرى التي تؤدي إلى تآكل المعادن في وحدات صناعة التكرير والبتروكيماويات احتواء النفط على كبريتيد الهيدروجين ومركبات الكبريت العضوية، التي من الممكن أن تتحلل أثناء عمليات التكرير عند درجات الحرارة المرتفعة فينطلق منها كبريتيد الهيدروجين. ومن المعروف أن كبريتيد الهيدروجين يمكن أن يؤدي إلى الكثير من مشاكل التآكل في الفولاذ الكربوني المنتشر استعماله في مصافي النفط. كما يحتوي النفط على مركبات النيتروجين التي تسبب المعدات المصنّعة من سبائك النحاس، علاوة على الكلوريدات العضوية، وغاز ثاني أوكسيد الكربون، والأوكسجين المنحل، والماء. (KISR, 1994)

يمكن أن يكون لبعض المواد وجهان تجاه تآكل سطوح الفولاذ الكربوني، وذلك تبعاً للتركيز وشروط الوسط الذي تتواجد فيه أثناء تماسها مع المعدن. فعلى سبيل المثال، تستخدم الأمونيا NH_3 كمادة مانعة للتآكل بالنسبة للحديد، بينما تعتبر مادة أكالة جداً لمعدن النحاس.

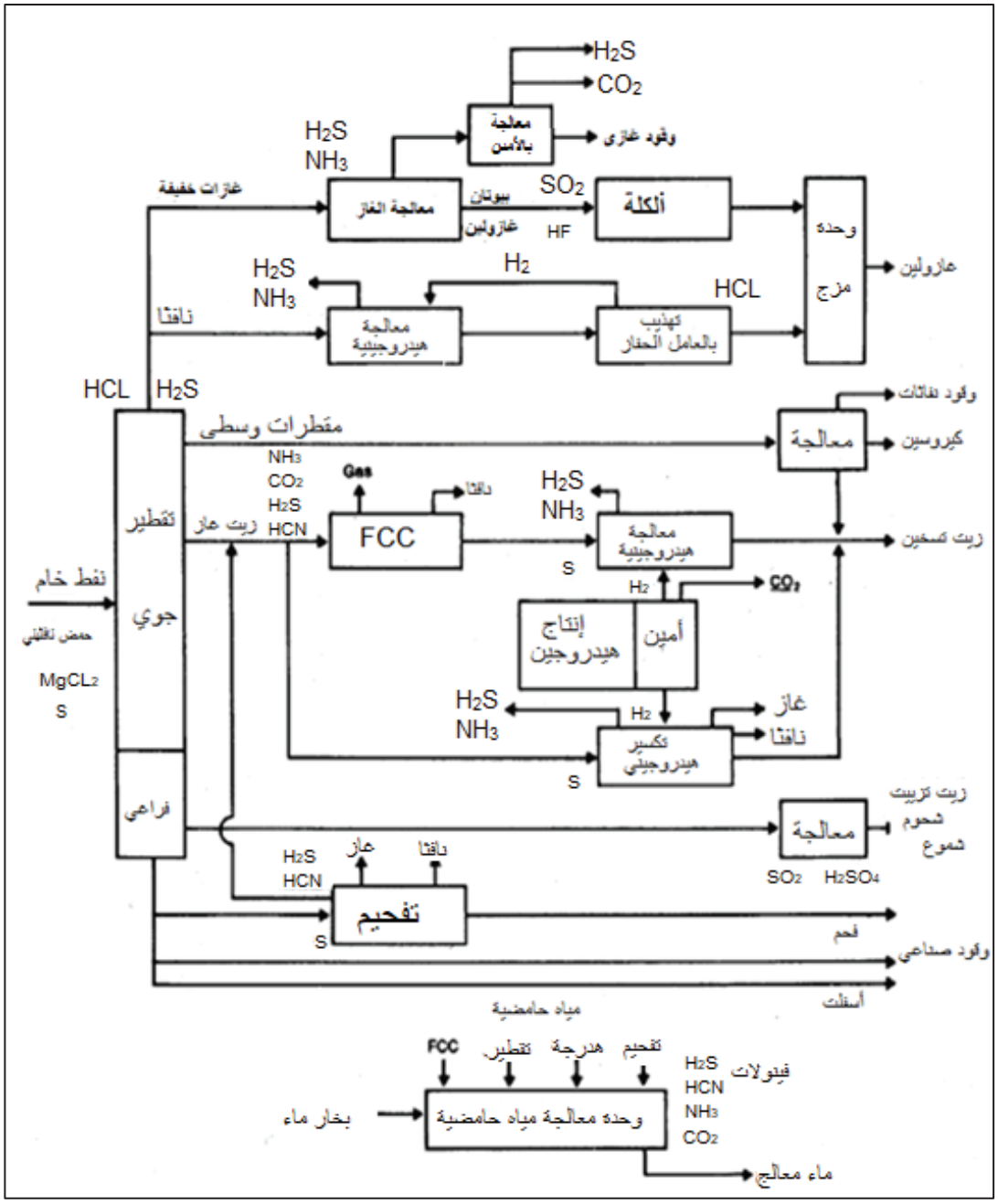
يبين الجدول 4-3 أهم المواد الأكالة الموجودة في عمليات التكرير في مصافي النفط. كما يبين الشكل 4-1 أماكن تواجد المواد الأكالة في عمليات التكرير في المصفاة. (API, 2010)

الجدول 4-3: أهم المواد الأكالة الموجودة في عمليات التكرير في مصافي النفط

كبريت Sulfur	يتواجد الكبريت في النفط الخام، ويسبب سلفدة المعادن في درجات الحرارة المرتفعة، ويتحد مع عناصر أخرى ليشكل مركبات أكالة مثل السلفيدات Sulfides، والكبريتات Sulfates، والكبريتيت Sulfurous، وحمض الكبريتيك Sulfuric acid، وحمض البوليثيونيك.
الحموض النافثينية	تتكون من مجموعة حموض عضوية تتواجد في معظم أنواع النفوط الخام.
الحمض البوليثيوني Polythionic acid	حموض الكبريتي Sulfurous acids تتشكل من تفاعل السلفيدات sulfides، والرطوبة، والأوكسجين، أثناء توقف المعدات عن العمل وتعرضها للعوامل الجوية.
كلوريدات Chlorides	تتواجد الكلوريدات على شكل أملاح، مثل كلوريد المغنيزيوم، وكلوريد الكالسيوم، في النفط الخام والعوامل الحفازة Catalysts، وفي مياه التبريد.
ثاني أوكسيد الكربون	يتشكل في وحدات التهذيب البخاري للهيدروكربونات في وحدات إنتاج الهيدروجين، وإلى حد ما في وحدات التكسير بالعامل الحفاز. يتحد غاز ثاني أوكسيد الكربون مع الرطوبة ليشكل حمض الكربون Carbonic acid.
أمونيا	تتشكل الأمونيا من اتحاد النتروجين الموجود في اللقائم مع الهيدروجين، كما تحقن الأمونيا لتعديل قلوية الوسط فتتحد مع عناصر أخرى لتشكل مواد أكالة مثل كلوريد الأمونيوم.
سيانيدات Cyanides	تتكون السيانيدات عادة نتيجة تكسير اللقائم ذات المحتوى العالي من النتروجين، ويسبب وجودها زيادة في معدل التآكل.
كلوريد الهيدروجين Hydrogen Chloride	يتشكل كلوريد الهيدروجين من التحلل المائي لكلوريد الكالسيوم وكلوريد المغنيزيوم، وتتواجد في الطور البخاري لخطوط منظومة أعلى أبراج التقطير، وعند تكاثفها تشكل حمض الهيدروكلوريك الشديد التآكلية.
حمض الكبريتيك Sulfuric acid	يستخدم حمض الكبريتيك كعامل حفاز في عمليات الألكلة، كما يتشكل في بعض خطوط العمليات التي تحتوي على ثلاثي أوكسيد الكبريت والماء والأوكسجين.
هيدروجين	غير أكال بذاته، ولكن يمكن أن يؤدي إلى تقرح Blistering أو تقصف embrittlement الفولاذ. ويتحد مع مكونات أخرى ليشكل مركبات أكالة.
فينولات Phenols	تتواجد في وحدات معالجة المياه الحامضية Sour Water Stripper
أوكسجين	يأتي الأوكسجين من النفط الخام والمياه المعرضة للهواء، كما يمزج الأوكسجين في الأفران لحرق الوقود ويسبب أكسدة السطوح المعدنية للمواد المكونة للسبائك.
كربون	الكربون غير أكال بذاته ولكن في درجات الحرارة المرتفعة يؤدي إلى الكربنة Carburization التي تسبب تقصف بعض السبائك وخفض مقاومتها للتآكل.

المصدر: AISI, 2000

الشكل 4-1: أماكن تواجد المواد الأكالة في عمليات التكرير في المصفاة



المصدر: AISI, 2000

2-4: أهمية مواجهة مشكلات التآكل في صناعة التكرير والبتروكيماويات

تشهد صناعة تكرير النفط منذ بداية تسعينيات القرن الماضي تنامي الاهتمام بأهمية مواجهة مشكلات التآكل، وذلك في إطار تعظيم الربحية، وخصوصاً بعد توجه العديد من المصافي نحو تكرير النفوط الثقيلة والحامضية ذات الطبيعة الأكالة. وعلى الرغم من أن هذه الأنواع تزيد من احتمال تآكل معدات المصافي، إلا أن دورها في تعظيم الربحية دفع القائمين على صناعة التكرير إلى البحث عن الطرق الممكنة للحد من انعكاساتها السلبية.

هناك العديد من العوامل الدافعة لدراسة التآكل، والحد من آثاره الضارة في مصافي النفط، ومن هذه العوامل، خفض تكاليف التشغيل، والوقاية من الأخطار، والمحافظة على الموارد الطبيعية.

4-2-1: خفض تكاليف التشغيل والصيانة

إن لظاهرة التآكل انعكاسات اقتصادية كبيرة على صناعة تكرير النفط، مع الأخذ بعين الاعتبار تكاليف صيانة المعدات وإصلاح الأعطال التي تنشأ عن التآكل، علاوة على خسارة الإنتاج نتيجة التوقفات الطارئة غير المخططة، والتي لها انعكاسات غير مباشرة على المديين القريب والبعيد.

تعتبر مشكلة التآكل إحدى أكثر المشكلات التي تؤدي إلى تدني مستوى الأداء التشغيلي والاقتصادي للمصفاة نتيجة تكاليف استبدال المعدات والأنابيب المتآكلة، علاوة على الخسائر الناتجة عن إعادة تكرير كميات كبيرة من المنتجات التي انحرفت مواصفاتها عن القيم النظامية بسبب التوقفات الطارئة. (Kolmetz, K., et al., 2015)

أشارت دراسة نشرتها الرابطة الوطنية لمهندسي التآكل العالمية NACE International[1] إلى أن حوالي (40%) من تكاليف صيانة مصافي النفط تخصص لإصلاح الأعطال الناتجة عن التآكل، كما تقدر تكاليف التآكل بحوالي (3-4%) من الناتج الوطني، حيث تنفق الشركات مئات الآلاف من الدولارات لتصنيع مواد جديدة أكثر مقاومة للتآكل. علاوة على التكاليف غير المباشرة التي تنتج عن الإجراءات التالية:

- تطبيق تقنيات الوقاية من التآكل، كالمراقبة والفحص الفني والمراقبة والقياس.
- إصلاح الخلل في مواصفات المنتجات التي تحل نتيجة تلوثه بنواتج التآكل التي تؤدي إلى تغيير الطبيعة الكيميائية للوسط، وفي الغالب يكون ذلك غير مرغوب فيه، حيث أن المتطلبات التجارية تستوجب الحصول على منتج نقي وخال من الملوثات.
- الحاجة إلى تخزين كميات أكبر من قطع الغيار مما يشكل عبئاً على رأس مال الدولة.
- تكاليف أبحاث ودراسات الكشف عن أسباب التآكل وطرق الحد من انعكاساته.
- تلبية متطلبات التشريعات البيئية الصارمة التي تساهم في الحد من مشكلات التآكل التي تسبب تسرب المواد السامة إلى البيئة. (Payer, J., et al., 1978)

[1] National Association of Corrosion Engineers

4-2-2: الوقاية من الأخطار

ينتج عن مشكلات التآكل أحياناً وقوع كوارث إذا لم تتخذ الإجراءات الوقائية الكفيلة بإيقافه والحد منه. فالتعامل مع المواد الخطرة كالغازات السامة، والمواد القابلة للاشتعال يتطلب استعمال مواد مقاومة لهذه الظروف، لحفظ هذه المواد، وضمان سلامة العاملين في المصفاة والقاطنين في المناطق المجاورة لها. (Wood, M., et al., 2013)

4-2-3: المحافظة على الموارد الطبيعية

إن التآكل يسبب هدراً للموارد الطبيعية، حيث أن تسرب النفط والمنتجات النفطية من المعدات والأنابيب المتآكلة يؤدي إلى فقد هذه الثروة وعدم الاستفادة منها، إضافة إلى الأضرار التي تؤدي إلى تلويث البيئة. (Ahmad, Z., 2006)

4-3: مشكلات التآكل في عملية تقطير النفط الخام

تتكون عملية تقطير النفط الخام من مرحلتين، الأولى مرحلة التقطير الجوي، والثانية مرحلة التقطير الفراغي. في مرحلة التقطير الجوي يدخل النفط الخام القادم من الخزانات الرئيسية عبر مبادلات حرارية لتسخينه بواسطة الحرارة المسترجعة من المنتجات الخارجة من الوحدة، ومن رواجع تبريد وسط برج التقطير الجوي، ثم يدخل إلى فاصل أملاح كهربائي لخفض نسبة المياه والرواسب (BS&W) والأملاح، ثم يمرر بعد ذلك إلى مبادل آخر لرفع درجة حرارته، ومنه إلى فرن يتم فيه تسخين النفط الخام إلى الدرجة (343-371 ْم).

يتكون النفط الخام الخارج من الفرن من سوائل وأبخرة هيدروكربونية تدخل إلى برج التقطير الجوي، حيث يتم فصل الأبخرة إلى غازات وغاز بترولي مسال LPG ونافثا تنطلق من أعلى البرج إلى وعاء الراجع العلوي، ويعاد جزء من النافثا المتجمعة إلى أعلى البرج لخفض درجة حرارة الصواني العلوية.

تسحب المنتجات الأخرى من جوانب برج التقطير الجوي إلى أبراج نزع Stripers لفصل المركبات الخفيفة منها بواسطة بخار الماء، وهي الكيروسين، وزيت الغاز الخفيف، وزيت الغاز الثقيل، ثم تبرد في مبادلات حرارية، ومبردات مائية لترحل بعدها إلى وحدات لاحقة، حيث تجرى عليها عمليات أخرى أو ترحل إلى الخزانات.

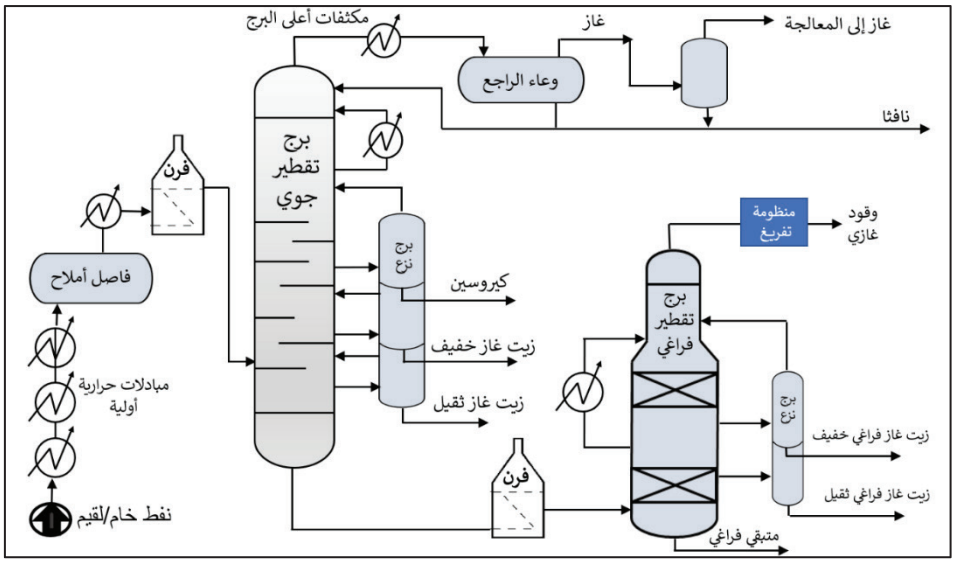
للمحافظة على تدرج درجات الحرارة عبر صواني برج التقطير يسحب منه بعض السوائل الساخنة إلى مبادل حراري لتبريدها، ثم تعاد بعد ذلك إلى البرج، ويسمى الراجع الجانبي Pump-around reflux.

تسحب النافثا المباشرة Straight-run Naphtha من أعلى برج التقطير إلى برج تثبيت Stabilizer لفصل غاز البترول المسال LPG والأمونيا وكبريتيد الهيدروجين من الأعلى، بينما تسحب النافثا المثبتة من أسفل البرج إلى برج فصل Splitter، حيث تفصل النافثا الخفيفة من الأعلى والثقيلة من الأسفل.

يكتسب كل من برجي تثبيت وفصل النافثا الحرارة اللازمة من الأسفل بواسطة مبادل حراري يمرر فيه المتبقي الساخن المنتج من أسفل برج التقطير الجوي، أو بواسطة بخار الماء، أو باستخدام فرن يعمل بحراقات ذات لهب مفتوح.

في وحدة التقطير الفراغي يسحب متبقي التقطير الجوي الثقيل من أسفل برج التقطير الجوي إلى فرن تسخين لرفع درجة حرارته إلى (399 -413 م°)، ومنه إلى برج تقطير فراغي، حيث يفصل منه زيت غاز فراغي ثقيل HVGO، ولقائم لوحدات إنتاج زيوت التزييت Lube oils، بينما يسحب المتبقي الفراغي من أسفل البرج إلى وحدات تحويلية لاحقة مثل التفحيم أو كسر اللزوجة، أو إلى فرن ليسخن ثم يرحل إلى وحدة إنتاج الأسفلت. (OAPEC, 2018) يبين الشكل 2-4 مخطط سير عمليتي التقطير الجوي والفراغي للنفط الخام

الشكل 4-2: مخطط سير عمليتي التقطير الجوي والفراغي للنفط الخام



المصدر: OAPEC, 2018

4-3-1: أنواع التآكل في عملية تقطير النفط الخام

تتركز مشكلات التآكل في وحدات تقطير النفط الخام في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وفي الأفران والمبادلات الحرارية. وفيما يلي أهم أنواع التآكل التي تحدث في وحدات تقطير النفط الخام.

4-3-1-1: تآكل منظومة أعلى برج التقطير الجوي

تتعرض منظومة أعلى برج التقطير الجوي إلى تآكل شديد بتأثير وجود حمض الهيدروكلوريك، وكبريتيد الهيدروجين، والحموض العضوية، وحمض الكبريتيك، والأوكسجين المذاب. وقد يحدث التآكل على شكل واحد أو أكثر من الأشكال التالية:

- تآكل غلفاني ناتج عن وجود معادن مختلفة.
- تآكل منتظم يؤدي إلى خفض سمك الأنابيب والمبادلات الحرارية، بتأثير المحلول المائي الحامضي الناتج عن انحلال حمض الهيدروكلوريك HCL في المياه المتكاثفة.
- تآكل تحت الرواسب، ومن هذه الرواسب أملاح كلوريد الأمونيوم الناتجة عن تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع الأمونيا NH_3، أو محاليل الأمين التي تحقن في المنظومة لتعديل حموضة الوسط. وقد تكون الرواسب ناتجة من تآكل المعادن في المنظومة. وحيث أن الأملاح المترسبة هي أملاح حامضية تقوم بامتصاص الماء من الأبخرة الموجودة، وهذا الماء يقوم بدور المحلول الناقل للإلكترونات Electrolyte الذي يساعد على تمكين الأملاح الحامضية من مهاجمة السطوح المعدنية، وتشكيل ما يشبه التآكل النقري Pitting corrosion.(Kolmetz, K., et al., 2015)

تزداد شدة التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي كلما ارتفعت نسبة انحلال الكلوريد مع قطرات الماء المتكاثفة من بخار الماء الموجود في المنظومة لتشكل حمض الهيدروكلوريك. ويمكن خفض فرص تشكل المياه في المنظومة بالمحافظة على درجة حرارة أعلى البرج عند قيمة أعلى من درجة تكاثف بخار الماء (100°م) بمعدل (10-20 °م) كحد أدنى. (Li, X., et al., 2018)

4-3-1-2: تآكل منظومة أعلى برج التقطير الفراغي

تتشابه مشكلة التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الفراغي مع منظومة برج التقطير الجوي من حيث وجود كبريتيد الهيدروجين وحمض الهيدروكلوريك HCl المذابة في الماء. حيث أن حوالي 90% من أملاح كلوريد المغنيزيوم $MgCL_2$، و10% من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$، الموجودة في النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح تتفكك في الطور المائي لمنظومة أعلى برج التقطير الجوي، والنسبة الباقية 10% $MgCL_2$، و90% $CaCL_2$ تبقى في منتج أسفل برج التقطير الجوي الذي يرحل إلى فرن تسخين اللقيم الداخل إلى وحدة التقطير الفراغي فيتفاعل مع بخار الماء ليشكل حمض الهيدروكلوريك الغازي ثم يدخل إلى منظومة أعلى البرج الفراغي.

كما يمكن لبعض مركبات النتروجين العضوية الموجودة في متبقي التقطير الفراغي أن تتحول إلى أمونيا في فرن التقطير الفراغي، وفي حالة وجود حمض الهيدروكلوريك HCL فإنه يشكل كلوريد الأمونيوم في منظومة أعلى البرج، وبالتالي تحدث مشكلات تآكل في المنظومة ولكن بدرجة أقل شدة من تآكل منظومة أعلى برج التقطير الجوي.

إضافة إلى التآكل الكيميائي تواجه وحدة التقطير الفراغي مشكلات تآكل بالتعرية Erosion داخل أجهزة تفريغ الضغط ببخار الماء Steam ejectors، وذلك عندما تكون سرعة بخار الماء زائدة، أو أن البخار يحتوي على قطرات ماء بسبب انخفاض درجة حرارته، لذلك يجب الحرص على أن تبقى درجة حرارة البخار الداخل إلى أجهزة تفريغ الضغط ضمن المجال (120-150 ْم). (Groysman, A., 2017)

4-3-1-3: التآكل بالحموض النافثينية

تحتوي بعض النفوط الخام على محتوى مرتفع من الحموض النافثينية وشوارد الكالسيوم، ونفثينات الكالسيوم. ونظراً لضعف قابلية نفثينات الكالسيوم للانحلال في النفط، أو في الماء، أو في المذيبات، فإنها تؤدي إلى حدوث مشكلات عديدة في وحدات تقطير النفط الخام، أهمها: (Kolmetz, K., 2015)

- انسداد في المبادلات الحرارية، وأبراج الفصل، ومعدات أخرى لاحقة.
- تعزيز إمكانية تشكيل مستحلب ثابت بين الماء والنفط الخام، وبالتالي صعوبة فصل الأملاح في فاصل الأملاح الكهربائي.

- ارتفاع محتوى الكالسيوم في متبقي برجي التقطير الجوي والفراغي.
- ارتفاع نسبة الحموض العضوية ذات الوزن الجزيئي المنخفض في منظومة أعلى برج التقطير الجوي.
- زيادة معدل التآكل بالحموض النافثينية في درجات الحرارة المرتفعة.

تشير الخبرة العملية إلى وجود علاقة بين قيمة الرقم الحامضي الإجمالي TAN في النفط الخام المكرر وشدة التآكل بالحموض النافثينية، حيث يكون التآكل في أدنى معدله عندما يكون الرقم الحامضي الإجمالي ضمن المجال (0.3-0.5 ملغ KOH/غ)، وتزداد شدة التآكل كلما ارتفعت القيمة عن (0.5 KOH/غ). كما تبلغ الحموض النافثينية ذروة تأثيرها الأكال عند درجة غليانها، لذلك فعند درجات الحرارة الأدنى من (200 °م) يكون التآكل في مستواه الأدنى، ويصل إلى ذروته ضمن المجال (260-350 °م)، ثم يعود للانخفاض عند درجات الحرارة الأعلى من (400 °م). (Nagi-Hanspal, I., et al., 2013)

وبما أن الحموض النافثينية تنحل في الزيت فإن تأثيرها الأكال يحدث في مناطق عديدة من وحدات تقطير النفط والوحدات اللاحقة في درجات الحرارة العالية، منها:

- شبكة المبادلات الحرارية لتسخين النفط الخام التي تعمل في درجات حرارة مرتفعة.
- الأنابيب الداخلية في أفران التسخين.
- الخط الواصل بين مخرج الفرن حتى نقطة دخول اللقيم إلى برج التقطير في وحدتي التقطير الجوي والفراغي.
- المنطقة السفلية في برجي التقطير الجوي والفراغي، والصواني والبطانة، وخطوط سحب الراجع الداخلي لزيت الغاز، وخط سحب منتج زيت الغاز والمضخات التابعة لها.
- خط منتج أسفل برجي التقطير الجوي والفراغي والمبادلات الحرارية وملحقاتها.

2-3-4: تقنيات التحكم بالتآكل في وحدات تقطير النفط الخام

تواجه وحدات التقطير صعوبات ناتجة عن التآكل، أهمها: (Kolmetz, K., 2015)

- تأرجح فرق الضغط عبر أبراج التقطير.
- ضعف كفاءة الفصل ينتج عنها انخفاض نقاوة وكمية المنتجات.

- تغير في التدرج الحراري للأبراج.
- انخفاض أو ازدياد كمية الراجع Reflux عن القيم التصميمية.
- تراجع كفاءة غلاية أسفل البرج بسبب توضع رواسب التآكل يؤدي إلى زيادة استهلاك بخار الماء.
- اضطراب في أجهزة التحكم بسبب انسداد خطوط نقل الإشارة برواسب التآكل.

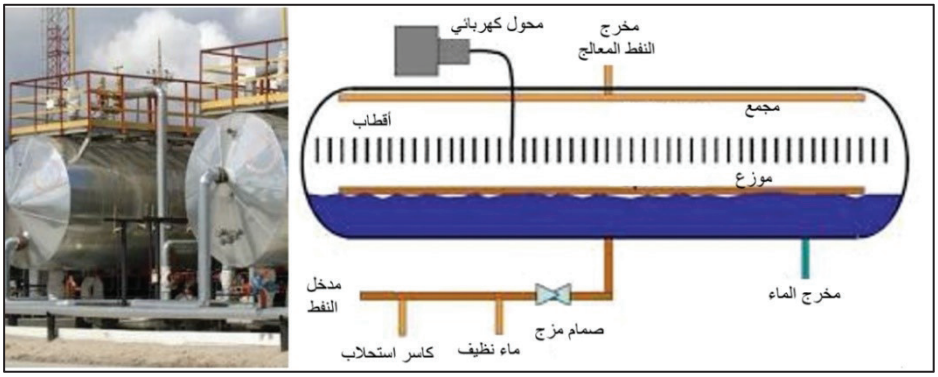
تبدأ إجراءات التحكم بالتآكل بالاهتمام بعملية ترقيد النفط الخام في الخزانات قبل دخوله إلى وحدات التقطير، ثم الاهتمام بظروف عمل فاصل الأملاح الكهربائي وحقن الصودا الكاوية في النفط الخارج من فاصل الأملاح.

تبلغ معظم مشكلات التآكل ذروتها في فترة بدء تشغيل الوحدات، وأثناء الحالات الطارئة الناتجة عن حدوث اضطراب في ظروف التشغيل. فعلى سبيل المثال، يحدث 90% من التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي خلال 10% فقط من إجمالي زمن عمل الوحدة، والتي تمثل فترة اضطراب ظروف التشغيل الناتجة عن عمليات تبديل خزانات النفط المغذية للوحدة أو عند تكرير المخلفات النفطية Slope oils، أو تكرير النفوط الحامضية الرخيصة الثمن. وفيما يلي أهم تقنيات التحكم بالتآكل في وحدات تقطير النفط الخام.

4-3-2-1: فصل الأملاح بالطريقة الكهربائية

لخفض تركيز الشوائب الموجودة في النفط الخام، وتخفيف دورها في تآكل المعدات، واتساخها، وتسميم العوامل الحفازة Catalysts المستخدمة في عمليات التكرير اللاحقة، يمرر النفط عبر فاصل أملاح كهربائي قبل دخوله إلى وحدة التقطير. يبين الشكل4-3 مخطط فاصل أملاح كهربائي.

الشكل 4-3: مخطط فاصل أملاح كهربائي



المصدر: Lieberman, N., 2019

يعتمد مبدأ عمل فاصل الأملاح بالطريقة الكهربائية على مزج النفط بماء نظيف بنسبة (3-7%) ثم يمرر المزيج عبر صمام مزج Mixing valve لخلط الماء النظيف مع الماء الحاوي على الأملاح في النفط، ثم يدخل المزيج إلى وعاء يحتوي على أقطاب كهربائية يمرر فيها تيار كهربائي بجهد يصل إلى (20 – 70 كيلو فولت) في درجة حرارة ضمن المجال (120-140 °م).

يهدف التيار الكهربائي عالي الجهد إلى كسر التوتر السطحي لقطرات المياه الموجودة في النفط، فتتحد مع بعضها وتتساقط بفعل الجاذبية إلى أسفل الوعاء لتسحب إلى وحدة معالجة المياه الملوثة، بينما يطفو النفط المنزوعة منه الأملاح في أعلى الوعاء ليسحب إلى وحدة التقطير. (McDaniels, J., & Olowu, W., 2016)

تشير التجربة العملية إلى أن ارتفاع نسبة الأملاح في النفط الخارج من فاصل الأملاح إلى أعلى من (20 ج.ف.م) يؤدي إلى حدوث مشكلات تآكل خطيرة في منظومة أعلى برج التقطير الجوي. علاوة على حدوث مشكلات عديدة في الوحدات الأخرى اللاحقة كوحدات التفحيم، وكسر اللزوجة، والمعالجة الهيدروجينية.

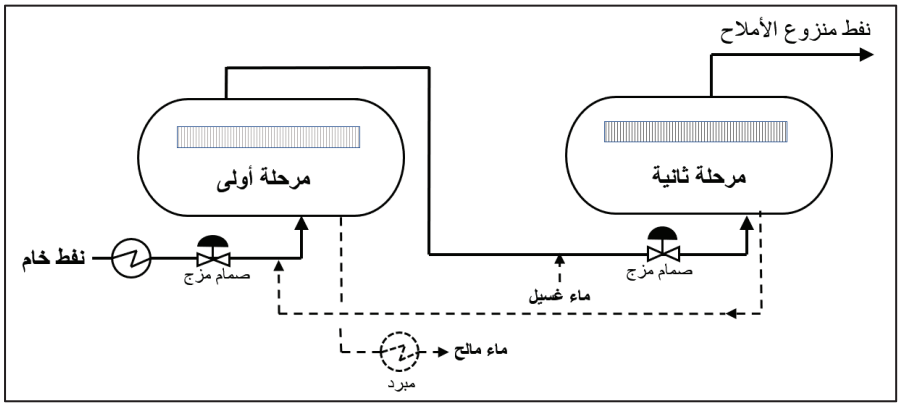
يعتمد أداء فاصل الأملاح بالطريقة الكهربائية على عدة عوامل، أهمها خصائص النفط الخام، ودرجة الحرارة والضغط وزمن بقاء النفط في فاصل الأملاح، وجودة مياه الغسيل ومعدل مزجها مع النفط، وقيمة فرق الضغط على صمام المزج. (Bhowmik, P., et al, 2012)

كما يجب مراقبة نسبة الأوكسجين المنحل في مياه الغسيل، وذلك لتفادي تفاعل الأوكسجين مع كبريتيد الهيدروجين H_2S في برج التقطير فتتشكل مركبات حامضية من أكاسيد الكبريت، حيث لوحظ في إحدى وحدات التقطير انخفاض في الرقم الهيدروجيني pH في المياه المتجمعة في وعاء الراجع العلوي لبرج التقطير إلى 2-3 على الرغم من انخفاض نسبة الأملاح الخارجة من فاصل الأملاح. وبعد التدقيق تبين أن السبب يعود إلى ارتفاع محتوى الأوكسجين في المياه المحقونة في فاصل الأملاح من (10 ج.ف.ب)[1] إلى (3.5 ج.ف.م).

ولرفع كفاءة فصل الأملاح تلجأ بعض المصافي إلى إضافة فاصل أملاح ثان على التسلسل بعد الفاصل الأول. يبين الشكل 4-4 مخطط فاصل أملاح بمرحلتين في وحدة تقطير جوي. (Lieberman, N., 2019)

[1] جزء في البليون PPB

الشكل 4-4: مخطط فاصل أملاح بمرحلتين في وحدة تقطير جوي



المصدر: Lieberman, N., 2019

4-3-2-2: مزج النفط المكرر بأنواع حلوة

تعتبر طريقة مزج النفط الخام اللقيم بأنواع حلوة تحتوي على نسب منخفضة من المواد الأكالة من أكثر الطرق الشائعة لتخفيف شدة التآكل في وحدات التقطير، إلا أنه في بعض الأحيان لا تتوفر المرونة الكافية في المصفاة لتكرير أنواع مختلفة من النفط، وبالتالي لابد في هذه الحالة من البحث عن طرق أخرى بديلة. (Li., X., et al., 2018)

4-3-2-3: المعالجة الكيميائية

يتكون برنامج المعالجة الكيميائية لتخفيف آثار التآكل في وحدة تقطير النفط من حقن كاسر استحلاب، وهيدروكسيد الصوديوم، ومعدلات حموضة عضوية، وحقن مياه غسيل، وذلك على النحو التالي: (Kolmetz, K., et al., 2015)

- **حقن كاسر الاستحلاب**

لتعزيز عملية نزع الأملاح من النفط الخام في فاصل الأملاح تحقن مواد كيميائية كاسرة للاستحلاب De-emulsifier، وذلك بغرض تحسين سرعة فصل المياه من النفط، وتقصير زمن البقاء اللازم للترقيد، علاوة على تحسين كفاءة فصل المواد الصلبة، وتقليل طبقة المستحلب داخل فاصل الأملاح. وللحصول على كفاءة فصل أفضل للأملاح قد يكون من المفيد حقن كاسر الاستحلاب مع الماء النظيف قبل نقطة دخول النفط إلى فاصل الأملاح، بدلاً من نقطة الحقن عند مضخة سحب النفط الخام من الخزانات الرئيسية قبل دخوله إلى المبادلات الحرارية الأولية. (McDaniels, J., & Olowu, W., 2016)

- حقن هيدروكسيد الصوديوم NaOH

يحتوي النفط الخام الداخل إلى المصفاة على نسبة من المياه والأملاح اللاعضوية (كلوريد الصوديوم والمغنيزيوم والكالسيوم).

عندما يسخن النفط الخام في المبادلات الحرارية الأولية وفي الفرن تتفكك الأملاح اللاعضوية NaCl و$MgCl_2$ و$CaCl_2$ بوجود الماء فينتج كلوريد الهيدروجين الغازي، كما هو موضح في التفاعل الكيميائي التالي:(Bhowmik, P., et al, 2012)

$$CaCl_2 + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2\ HCl \qquad >120\ ºC$$

$$MgCl_2 + H_2O \rightarrow Mg(OH)_2 + 2\ HCl \qquad >205\ ºC$$

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl \qquad >480\ ℃$$

وبما أن درجة حرارة النفط الخارج من الفرن تتراوح بين (360- 380 °م) فإن كلوريد الصوديوم يبقى ثابتاً، بينما تتفكك معظم كمية كلوريد المغنيزيوم $MgCl_2$، ونسبة (20 – 50%) من كلوريد الكالسيوم $CaCl_2$.

تضاف الصودا الكاوية إلى النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح لتحويل أملاح المغنيزيوم $MgCl_2$ والكالسيوم $CaCl_2$ إلى كلوريد الصوديوم NaCl الأكثر ثباتاً. كما تتفاعل الصودا الكاوية أيضاً مع أبخرة حمض الهيدروكلوريك لينتج كلوريد الصوديوم. ونظراً لثبات كلوريد الصوديوم حرارياً فإنه يتراكم في منتج قاع برج التقطير الجوي بدلاً من أن يتحلل في منظومة أعلى البرج. (Chambers, B., et al., 2011)

تحدد الجرعة المناسبة لمعدل حقن الصودا الكاوية ضمن المجال (5-10 ج.ف.م) من النفط الخام، أو ما يعادل (0.32 – 0.66 كغ NaOH لكل 1000 برميل من النفط الخام). كما يعتمد معدل الحقن على محتوى شوارد الكلوريد Cl في الماء المتجمع في وعاء الراجع العلوي لعمود التقطير، بحيث تكون ضمن المجال (10-20 ج.ف.م). ويجب تجنب الجرعة الزائدة تفادياً لحدوث التآكل العام، أو التشقق الناتج عن التآكل الإجهادي للفولاذ الكربوني المعالج حرارياً، وسبائك الفولاذ وسبائك النيكل.(McDaniels, J., & Olowu, W., 2016)

من أضرار زيادة حقن الصودا الكاوية أنها تؤدي إلى ارتفاع نسبة الصوديوم في المنتجات الثقيلة لبرج التقطير الجوي نتيجة تحويل أملاح المغنيزيوم $MgCl_2$ والكالسيوم $CaCl_2$ إلى

كلوريد الصوديوم NaCl، فتؤثر سلباً على أداء الوحدات اللاحقة مثل وحدات التفحيم، وكسر اللزوجة، والتكسير بالعامل الحفاز المائع FCC، التي تشترط عدم ارتفاع محتوى الصوديوم في اللقيم الداخل إليها عن (25 ج.ف.م).

- **حقن الأمونيا**

إضافة إلى الصودا الكاوية التي تحقن مع النفط الخام، تحقن الأمونيا NH_3 لتعديل المكونات الحامضية في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وتثبيت الرقم الهيدروجيني pH في المياه المتجمعة في وعاء راجع أعلى البرج عند القيمة (5.5-6.5). وقد ينتج عن توقيف حقن الأمونيا إلى انخفاض الرقم الهيدروجيني pH عند نقطة تكاثف بخار الماء إلى (1.5). (Bhowmik, P., et al, 2012)

من مشكلات زيادة حقن الأمونيا NH_3 أنها تؤثر على سبائك النحاس. فعندما يرتفع الرقم الهيدروجيني عن القيمة (8.0) تتعرض هذه السبائك إلى تآكل شديد على شكل تآكل عام، وتآكل إجهادي تشققي. علاوة على تشكل كميات كبيرة من رواسب كلور الأمونيوم وقشور التآكل التي تؤدي إلى انسداد أنابيب المبادلات الحرارية. (Bhowmik, P., et al, 2012)

- **حقن مياه الغسيل**

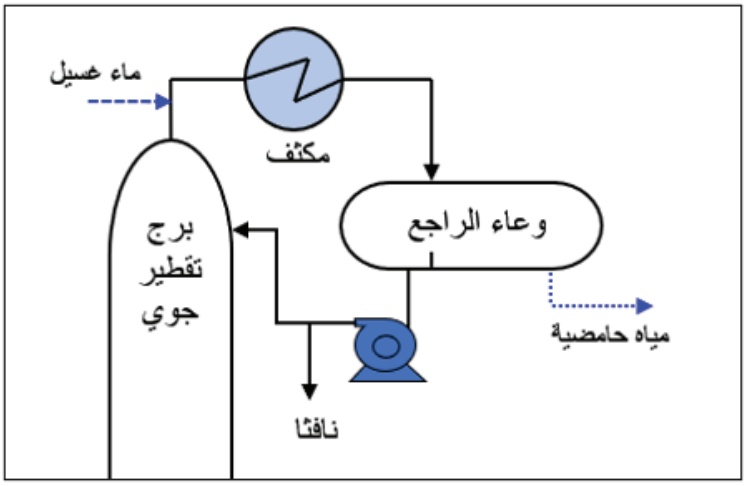
يحقن الماء الخالي من المعادن في منظومة أعلى برج التقطير بمعدل (5 - 10 %) من إجمالي منتج أعلى البرج، وذلك لتخفيف تركيز حمض الهيدروكلوريك، وتفادي تراكم رواسب كلوريد الأمونيوم NH_4Cl، التي تتشكل نتيجة تفاعل الأمونيا مع كلوريد الهيدروجين، على سطوح أنابيب المبادلات الحرارية حسب المعادلة التالية:

$$NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$$

يجب الاهتمام بمعدل حقن الماء في منظومة أعلى برج التقطير الجوي فالنسبة القليلة تؤدي إلى زيادة تركيز حمض الهيدروكلوريك، بينما زيادة النسبة قد تؤدي إلى ارتداد المياه التي تحتوي على الملح إلى عمود التقطير من وعاء الراجع الذي يتم فيه فصل الماء عن المواد الهيدروكربونية وبالتالي تحفيز عملية التآكل.

كما يجب الاهتمام بمواصفات مياه الحقن، وخاصة نسبة الأوكسجين المذاب حيث أنه يعزز التآكل النقري بالكلوريد، ويتفاعل مع شوارد ثاني كبريتيد Bisulfide فيشكل الكبريت العنصري Elementary sulfur. يبين الشكل 4-5 دارة حقن ماء غسيل منظومة أعلى برج التقطير الجوي. كما يبين الجدول 4-4 مواصفات مياه غسيل منظومة أعلى البرج.

الشكل 4-5: دارة حقن ماء غسيل منظومة أعلى برج التقطير الجوي



الجدول 4-4: مواصفات مياه غسيل منظومة أعلى البرج

المواصفات	وحدة القياس	القيمة القصوى	القيمة المطلوبة
أوكسجين	ج.ف.ب	50	15
الرقم الهيدروجيني pH		9.5	9 - 7.0
القساوة الإجمالية Total Hardness	ج.ف.م ($CaCO_3$)	2	أقل من 1
حديد منحل Dissolved Iron	ج.ف.م	1	0.1
كلوريدات Chlorides	ج.ف.م	100	5
كبريتيد الهيدروجين H_2S	ج.ف.م	1000	أقل من 1000
أمونيا NH_3	ج.ف.م	1000	أقل من 1000
سيانيد Cyanide	ج.ف.م	0	0
جسيمات صلبة معلقة Suspended solids	ج.ف.م	0.2	0

المصدر: Groysman, A., 2017

من المساوئ الأخرى لحقن الماء المستمر في منظومة أعلى البرج أنها تخفض من كفاءة المبادلات الحرارية لتبريد النافثا، علاوة على إمكانية حدوث تآكل بالتعرية نتيجة السرعة المرتفعة، لهذا يجب ضبط معدل حقن مياه الغسيل بما يتناسب مع القيم التصميمية للمعدات.

- **حقن مانع التآكل**

يحقن مانع التآكل في منظومة أعلى البرج بشكل مستمر لتشكيل طبقة رقيقة واقية تشكل حاجزاً بين المواد الأكالة وسطح المعدن. ولتفادي تخريب الطبقة الواقية والحصول على النتائج

المطلوبة يجب المحافظة على استقرار قيمة الرقم الهيدروجيني pH في الوسط الذي يحقن فيه مانع التآكل. (Bagdasarian, A., et al., 2016)

من العوامل الأخرى التي تؤثر على سلامة الطبقة الواقية ارتفاع درجات الحرارة عن القيم المحددة في مواصفات مانع التآكل. كما يمكن أن يكون لمانع التآكل دور في إزالة طبقة كبريتيد الحديد FeS الموجودة على سطح المعدن عند معدلات الحقن المرتفعة عن القيمة المثالية.

يختلف معدل حقن مانع التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي حسب الوقت، ومن مصفاة لأخرى. ويبلغ عادة ضمن المجال (3-5 ج.ف.م) من إجمالي حجم الأبخرة المنطلقة من أعلى البرج أثناء التشغيل النظامي للوحدة. أما أثناء بدء التشغيل أو حالات حدوث اضطراب في ظروف عمل الوحدة فيمكن زيادة معدل الحقن مؤقتاً إلى مستويات تصل إلى (12 ج.ف.م) للمساعدة في إنشاء الطبقة الواقية. (Bhowmik, P., et al, 2012)

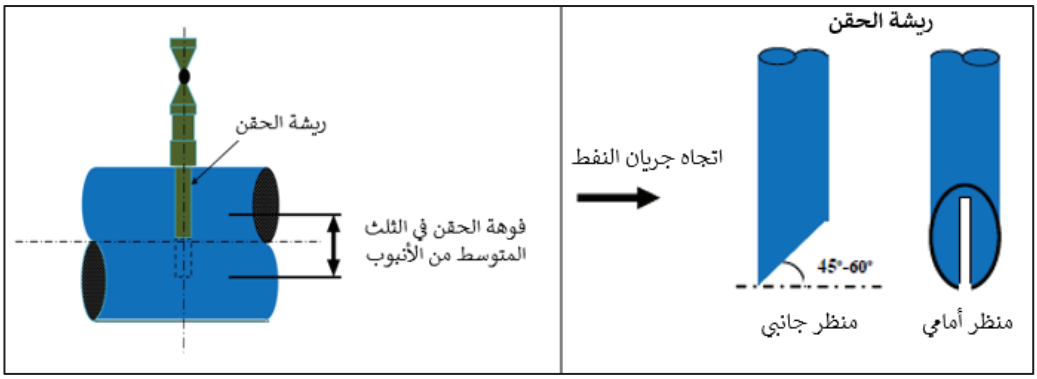
يجب عدم حقن مانع التآكل بحالته المركزة لأنه يسبب تآكل معدات وأنابيب الحقن، لذلك يجب تخفيف التركيز بمزج المادة مع النافثا قبل حقنها في منظومة البرج. (Bagdasarian, A., et al., 2016)

عند تكرير نفط خام يحتوي على نسب مرتفعة من الحموض النافثينية يجب استخدام موانع تآكل تبقى فعاليتها عند درجات حرارة تصل إلى (370 مْ). إلا أن التأكد من فعالية هذه الأنواع صعب التحقيق، علاوة على أن معظم المواد المانعة للتآكل تحتوي على مركبات الفوسفور التي تعتبر سامة لبعض العوامل الحفازة المستخدمة في وحدات المعالجة الهيدروجينية. كما أن ارتفاع تركيز نفثينات الكالسيوم يمكن أن يؤدي إلى ارتفاع تركيز كل من الحموض العضوية المنخفضة الوزن الجزيئي وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، مما يؤدي إلى رفع معدلات التآكل إلى أعلى من القيم المعتادة. وفي هذه الحالة يجب إعادة النظر في برنامج المعالجة الكيميائية لمنظومة أعلى البرج، كتعديل كمية مياه الغسيل، أو تغيير نوع مانع التآكل بآخر يتلاءم مع الظروف الجديدة. (Kolmetz, K., 2015)

ولتحديد نوع وكمية مانع التآكل المثالية يمكن تركيب أجهزة ثابتة لقياس معدلات التآكل في المواقع المناسبة بشكل مستمر، وتعديل النسبة وفقاً للنتائج التي تشير إليها هذه الأجهزة. (Bhowmik, P., et al, 2012)

كما لطريقة حقن المواد الكيماوية دور مهم في نجاح عملية المعالجة، فكلما كانت فوهة ريشة حقن المادة في مركز أنبوب النفط كانت فعالية مزج المادة مع النفط أفضل، وبالتالي يمكن تفادي تركيز المادة في المناطق التي تكون فيها سرعة جريان السائل منخفضة. فعلى سبيل المثال لوحظ في إحدى وحدات التقطير ارتفاع معدل ترسيب كلوريد الأمونيوم في الأجزاء الخلفية من حزم أنابيب المبادلات الحرارية لمنظومة أعلى البرج، وذلك بسبب سوء توزيع مياه الغسيل. (Chambers, B., et al., 2011) يبين الشكل 4-6 موقع فوهة محقن المواد الكيماوية في مركز أنبوب النفط.

الشكل 4-6: موقع فوهة محقن المواد الكيماوية في مركز أنبوب النفط



المصدر: Kolmetz, K., 2015

4-2-3-4: اختيار المواد الإنشائية المناسبة

تصنع معظم المعدات في وحدة تقطير النفط من الفولاذ الكربوني، بغض النظر فيما إذا كانت النفوط المكررة "حلوة" أو "حامضة". باستثناء معدات منظومة أعلى برج التقطير الجوي وبرج التبخير الأولي.

يستخدم الفولاذ المقاوم للصدأ في وحدات تقطير النفط للوقاية من مشكلة السلفدة Sulfidation في درجات الحرارة المرتفعة، ومن التآكل بالحموض النافثينية. وعلى الرغم من انخفاض معدل تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ عند درجات الحرارة الأعلى من (398 ْم)، إلا أن مقاومته للتشقق ضعيفة عند درجات الحرارة المرتفعة.(AISI, 2000)

- **منظومة تسخين النفط الخام اللقيم**

تتكون منظومة تسخين النفط في وحدة التقطير الجوي من مجموعة مبادلات حرارية، وفاصل أملاح ثم فرن تسخين لرفع درجة حرارة النفط قبل دخوله إلى برج التقطير.

تصنع أنابيب المبادل الأول من سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ نظراً لجودة نقلها للحرارة ومقاومتها للتآكل. يمكن استخدام الفولاذ الكرومي بشرط أن لا يكون التآكل شديداً، أما السبائك الأكثر استخداماً فهي الأنواع 304، 430، 410، 405، 26-1 و18-2.(AISI, 2000)

- أبراج التقطير

يصنع هيكل **برج التبخير الأولي** Pre-flash tower من الفولاذ الكربوني، ويتم تصفيح المنطقة العلوية بسبيكة (المونيل 400) التي تتكون من النيكل والنحاس، وذلك لمقاومة التآكل الناتج عن وجود الرطوبة، واحتمال تشكل حمض الهيدروكلوريك HCL. أما المنطقة السفلية من البرج فيتم تبطينها بسبيكة تحتوي على (12% وزناً كروم)، وذلك لمقاومة التآكل الناتج عن ارتفاع درجة حرارة النفط الخام الداخل إلى البرج التي تصل إلى حوالي (260 °م). أما خط نقل النفط الخام من الفرن إلى برج التقطير فيصنع من الفولاذ المقاوم للصدأ 304 أو 316.

في **برج التقطير الجوي** ترتفع كمية حمض الهيدروكلوريك HCL وكبريتيد الهيدروجين H_2S مقارنة بالبرج الأولي، لذلك يتم تصفيح منظومة أعلى برج التقطير الجوي بسبيكة (المونيل 400). كما يبطن الجزء الأوسط من البرج بصفائح الفولاذ المقاوم للصدأ نوع 329، وأنواع أخرى مثل (OX. 29-4) و (OX. 26-1) المقاومة للتآكل الناجم عن وجود حمض الهيدروكلوريك. (Bagdasarian, A., et al., 2016)

في الأوساط الحامضية التي يكون فيها الرقم الهيدروجيني pH منخفض تستخدم سبائك الفولاذ 304. أما في أوساط النفط الخام التي تحتوي على الحموض النافثينية والكبريت فتستخدم مجموعة سبائك الفولاذ 316 لمقاومتها الممتازة للتآكل في مثل هذه الظروف.

في **المبادلات الحرارية لمنظومة أعلى برج التقطير الجوي** حيث أن كلوريد الهيدروجين يتكاثف في هذه المنطقة ليشكل حمض الهيدروكلوريك الأكال تستخدم سبائك الفولاذ المقاوم العالية التسبيك مثل (6X)، و(4-29).(AISI, 2000)

يصنع **القسم السفلي لبرج التقطير الجوي** من الفولاذ من نوع 410، أو 304، أو 316. حتى المنطقة التي تصل فيها درجة الحرارة إلى (288°م)، وهي النقطة الفاصلة التي يسمح عندها باستخدام الفولاذ. وقد تلجأ بعض المصافي التي تواجه مشكلة تآكل في برج التقطير القديم المصنوع من الفولاذ الكربوني إلى تصفيح السطح الداخلي للبرج بصفائح من الفولاذ المقاوم.

كما تصنع **صواني برج التقطير الجوي** من الفولاذ المقاوم 304 أو 410، لغاية المنطقة التي تصل عندها درجة الحرارة (288 ْم)، حيث تصنع الصواني من المونيل لمقاومة التآكل بحمض الهيدروكلوريك.(AISI, 2000)

فوهات دخول النفط الخام إلى **منطقة الإفلات** Flash zone في برج التقطير الجوي تصنع من الفولاذ المقاوم للصدأ 316، حتى لو كانت معظم أجزاء البرج مصنوعة من الفولاذ الكربوني، وذلك نظراً للسرعة العالية لدخول السائل، وارتفاع درجة الحرارة إلى (317 ْم).

خطوط **سحب المنتجات من برج التقطير الجوي إلى أبراج نزع المكونات الخفيفة ببخار الماء** Strippers تصنع من الفولاذ المقاوم للصدأ.

تصنع الأبراج غالباً من الفولاذ الكربوني، ويمكن تصفيحها بشرائح من الفولاذ المقاوم تبعاً لظروف الوسط، واحتمال وجود الحمض النافثيني. أما القسم السفلي لبرج التقطير الجوي فيتعرض لمشكلات تآكل الحموض النافثينية والتآكل الكبريتيدي نظراً لارتفاع درجة الحرارة في هذه المنطقة. كما يصنع خط سحب منتج أسفل برج التقطير الجوي حتى نقطة دخوله إلى فرن التسخين من الفولاذ 400 أو 300 في حالات تكرير النفوط الحامضية، أما في حالات تكرير النفوط الحلوة فيمكن استخدام الفولاذ الكرومي الحاوي على نسبة كروم 5% أو 9% وزناً. أما المضخات فتصنع عادة من السبائك العالية. (AISI, 2000)

أما خطوط **نقل النفط الخارج من الفرن عبر المعدات، وأنابيب المبادلات الحرارية إلى برج التقطير الفراغي** فتصنع من مجموعة سبائك الفولاذ المقاوم نوع 304 و316 نظراً لارتفاع حرارة المادة حيث تصل إلى (371 ْم). وفي حالة تكرير نفوط غير أكالة فيمكن استخدام الفولاذ الكرومي. (AISI, 2000)

خطوط سحب منتجات زيوت التزييت من برج التقطير الفراغي، وأبراج نزع المركبات الخفيفة تصفح عادة بشرائح من سبائك الفولاذ نوع 405 و 410، أما في حال وجود الحموض النافثينية فيجب استخدام سبائك الفولاذ نوع 316، حيث أن الحموض النافثينية تتركز عند درجات الغليان (288-317 ْم)، لذلك يلاحظ أن التآكل يكون أشد في أبراج النزع Stripping towers، وفي مبردات الراجع الجانبي. علاوة على أن سرعة الجريان عالية في هذه المنطقة، مما يؤدي إلى زيادة معدل التآكل.

كافة الخطوط والأوعية التي تبلغ درجة حرارتها (371 °م) تصنع من سبائك الفولاذ نوع 304 و410، مثل خطوط سحب منتج أسفل برج التقطير الفراغي، وفرن تسخين المنتج الفراغي إلى برج التبخير الأولي الفراغي Pre-flash tower، وبرج التبخير الأولي الفراغي وحتى بداية تبريد المنتج في المبادلات الحرارية التي تبدأ بعد خروج المنتج من برج التبخير الأولي الفراغي قبل ترحيله إلى الوحدات اللاحقة.

في غلاية برج التثبيت تستخدم سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ لتصنيع الأنابيب وتبطين lining هيكل الغلاية. وحيث أن الرطوبة والكلوريدات المرافقة للنافثا ستتجمع في هيكل الغلاية فيجب اختيار سبائك مقاومة للتآكل النقري Pitting، والتآكل الإجهادي التشققي SCC مثل سبائك الفولاذ المقاوم 330، و 6X، و 4-29، و 2-4-29.

في برج تثبيت النافثا نصع الأجزاء الداخلية والصواني من سبائك الفولاذ نوع 410، 304، و316، أو 18-2، لتفادي حدوث التآكل وتجمع القشور الناتجة عنه scales. ويجب تجنب استخدام مجموعة الفولاذ من نوع 400 نظراً لاحتمال تعرضها للتآكل النقري الشديد بسبب وجود الرطوبة.(AISI, 2000)

- الأفران

تتعرض أفران وحدات التقطير الجوي والفراغي إلى مشكلات تآكل ناتجة عن ارتفاع درجة الحرارة إلى (300-400 °م)، وبما أن المادة التي تجري داخل أنابيب الأفران تحتوي على الكبريت والحموض النافثينية فإنها تتعرض لتآكل الأكسدة وتآكل السلفدة. ولحماية الأنابيب من تآكل السلفدة تستعمل سبائك الفولاذ الكرومي، إلا إذا كان النفط الخام المكرر في المصفاة من النوع الحامضي شديد التأثير الأكال فعندئذ يجب استخدام أنابيب من سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ 316، نظراً لخصائصها المقاومة لتشكيل رواسب الكبريتيد، وقابليتها المنخفضة لتشكيل فحم الكوك على سطوح الأنابيب.

وفي غرفة الاحتراق التي تصل فيها درجة الحرة إلى (815 °م) تتعرض دعامات وحوامل الأنابيب إلى مشكلات أكسدة وتلف مفاجئ إذا لم تكن مصنوعة من السبائك المناسبة. في هذه الحالة تستخدم سبائك الهاستولوي (25%كروم، 12% نيكل)، وقد يكون من الأنسب استعمال سبائك تحتوي على نسبة أعلى من النيكل مثل (25%كروم، 20% نيكل)، حيث أن النيكل يعزز مقاومة السبيكة للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة عند استخدام وقود يحتوي

على نسبة منخفضة من الكبريت، أما إذا كانت نسبة الكبريت مرتفعة في الوقود فتتعرض السبائك في هذه الحالة إلى تآكل السلفدة. ويمكن تغطية حوامل ومساند أنابيب الفرن بالقرميد لحمايتها من التآكل بتأثير رماد الوقود الحاوي على نسبة مرتفعة من الكبريت.

4-3-2-5: مراقبة التآكل في وحدات تقطير النفط الخام

لضمان ضبط معدلات التآكل ضمن الحدود المقبولة في وحدات تقطير النفط الخام يجب متابعة برامج حقن المواد الكيميائية والتأكد من استمرار عملها بالشكل الصحيح دون انقطاع، وتعديلها حسب الظروف. فعلى سبيل المثال، في حالات بدء التشغيل، أو عند حدوث اضطراب في ظروف تشغيل الوحدة، يجب زيادة معدل حقن مانع التآكل مؤقتاً إلى أن يتشكل الغشاء الواقي على سطح المعدن ومن ثم إعادته إلى القيم الطبيعية. (Atanasova, S., 2016)

تستخدم تقنيات التحليل أثناء وجود الوحدة في دارة العمل للحصول على قياسات آنية ومستمرة لقيم التشغيل الرئيسية التي تحفز التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي، وتعتبر هذه التقنيات إحدى الأدوات الفعالة في تحديد الأسباب الميكانيكية والتشغيلية والكيميائية التي تؤدي إلى حدوث التآكل. (NALCO, 2017)

لتقييم فعالية برامج التحكم بالتآكل يمكن تطبيق العديد من الطرق، منها ما يعتمد على تحليل المياه المتجمعة في وعاء الراجع العلوي لقياس الرقم الهيدروجيني pH، ونسبة المعادن، والكلوريدات، والقساوة، وتحليل الهيدروكربونات لتحديد محتوى مانع التآكل، والمعادن، وتحليل النفط الخام المكرر، وقياس معدلات التآكل. (Harston, J., 2017)

- **قياس الرقم الهيدروجيني**

من أهم المتغيرات التي يجب مراقبتها للوقاية من التآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي هي الرقم الهيدروجيني pH للمياه المتجمعة في وعاء الراجع العلوي، حيث أن انحراف هذه القيمة يمكن أن يؤدي إلى تحويل المنظومة من الوضع المستقر إلى الوضع الشديد الخطورة خلال مدة زمنية لا تتجاوز بضعة دقائق. لذلك يجب قياس الرقم الهيدروجين لهذه المياه بشكل دوري وعلى فترات متقاربة ما أمكن. أما في منظومة أعلى برج التقطير الفراغي، وبرج التبخير الأولي Pre-flash tower، فتغير الرقم الهيدروجيني ليس سريعاً.

(Harston, J., 2017)

تستخدم بعض المصافي أجهزة تحليل مستمرة لقياس الرقم الهيدروجيني في المياه المتجمعة في وعاء راجع منظومة أعلى برج التقطير الجوي، إلا أنها غير دقيقة نظراً لتأثر القراءات بتراكم الرواسب على سطح المجس، لهذا فإن معظم المصافي تعتمد على القياس اليدوي.

- محتوى المعادن

على الرغم من أهمية الحصول على قراءات متكررة للرقم الهيدروجيني وتثبيته عند القيمة المناسبة في الحد من التآكل في المنظومة، إلا أنها ليست كافية، ويجب أن تترافق مع تحليل نسبة المعادن في المياه كالحديد والنحاس والزنك، وقد تضاف تحاليل لكشف معادن أخرى حسب تركيب السبائك المستخدمة في إنشاء معدات المنظومة.

تشير التجربة العملية إلى أنه على الرغم من اعتماد المشغلين على محتوى الحديد في المياه إلا أن التحليل لا يعطي فكرة دقيقة عن وجود التآكل، وذلك بسبب أن انحلالية الحديد في الماء تعتمد بشكل كبير على قيمة الرقم الهيدروجيني، وفي هذه الحالة تكون القراءة مغايرة للواقع القائم في معدات المنظومة.

- محتوى الكلوريدات

لقياس محتوى الكلوريدات في المياه المتجمعة في وعاء راجع منظومة أعلى برج التقطير الجوي أهمية كبيرة في مراقبة معدلات التآكل، ورصد أي بوادر تشير إلى بدء حدوث التآكل، حيث أن التآكل في المحاليل المائية يرتبط غالباً بكمية أملاح الكلوريدات وحمض الهيدروكلوريك HCL. كما لقياس محتوى الكلوريدات دور في تحديد معدل حقن الصودا الكاوية المناسب، أو تحديد نسبة مزج أنواع النفط الخام المكرر في الوحدة للمحافظة على التآكل في أدنى مستوياته.

- قياس القساوة

يكتسب قياس قساوة المياه المتجمعة في وعاء راجع منظومة أعلى برج التقطير الجوي أهميته من خلال الحصول على إشارة لوجود تسرب مياه أبراج التبريد في مبردات منظومة أعلى البرج واختلاطها مع مياه الغسيل، مما يؤدي إلى دخول الأوكسجين المذاب في مياه التبريد إلى صواني البرج العلوية عبر الراجع، وبالتالي تحفيز تفاعلات التآكل. يجب الحرص على المراقبة المستمرة لقساوة المياه المتجمعة في وعاء الراجع وألا تزيد عن الصفر. (Harston, J., 2017)

- نسبة مانع التآكل

للتأكد من أن معدل حقن مانع التآكل يكفي لاستمرار ثبات فعالية الغشاء الواقي المكون على سطوح معادن المنظومة يقاس محتوى مانع التآكل المتبقي في الهيدروكربونات المنتجة من أعلى البرج، والتي يجب أن تكون ضمن المجال (3-5 ملغ/لتر). (Atanasova, S., 2016)

- تحليل النفط الخام اللقيم

يمكن إجراء مجموعة من التحاليل التي تشير إلى احتمال حدوث التآكل في معدات وحدات تقطير النفط، وتساعد المشغل على إعداد استراتيجية لإدارة التآكل، واتخاذ الإجراءات الوقائية قبل تفاقم المشكلة، وأهم هذه التحاليل، تقييم خصائص النفط الخام الداخل إلى المصفاة بقياس نسبة أملاح الكلوريد، ومحتوى الكبريت، والحموض النافثينية، والرقم الحامضي الإجمالي TAN، ومحتوى المياه والرواسب BS & W.

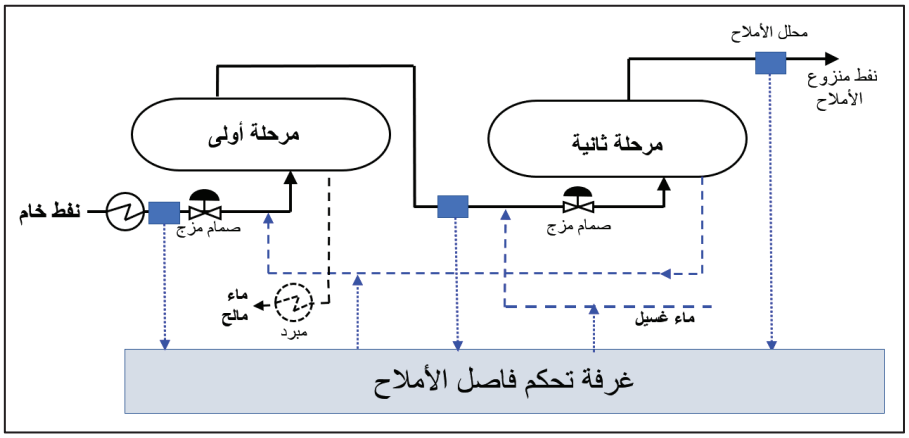
(Bhowmik, P., et al, 2012)

- قياس معدلات التآكل

إضافة إلى متابعة ظروف عملية التشغيل والحفاظ عليها عند قيم مناسبة، مثل درجة الحرارة والضغط، لابد من متابعة تطور معدلات التآكل في المعدات من خلال الإجراءات التالية:

- قياس معدل التآكل باستخدام كوبونات خسارة الوزن Weight loss coupon أو إجراء اختبارات غير إتلافيه أثناء وجود الوحدة في دارة العمل.
- تركيب أجهزة قياس نسبة الأملاح في النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح تعمل بشكل مستمر لمراقبة جودة عمل الفاصل والحصول على تنبيه عند حدوث إي اضطراب في ظروف التشغيل واتخاذ الإجراءات التصحيحية لضمان عدم دخول الأملاح إلى أوعية وحدة التقطير. يبين الشكل 4-7 منظومة القياس المستمر لكفاءة فاصل الأملاح.

الشكل 4-7: منظومة القياس المستمر لكفاءة فاصل الأملاح



المصدر: Shahnovsky, G., et al., 2018

- استخدام أجهزة القياس بالأمواج فوق الصوتية لقياس سماكة السطوح المعدنية التي يمكن الوصول إليها، وهذه الأجهزة سهلة الاستخدام وقراءاتها دقيقة، وخصوصاً عندما تؤخذ القراءة على سطح نظيف وأملس نسبياً. كما يمكن قياس سماكة سطوح المعدات أثناء وجودها في دارة العمل وبدرجة حرارة تصل حتى (400 °م).
- قياس درجات حرارة أنابيب الأفران، والأوعية، والمعدات الكهربائية، والمبادلات الحرارية، وكشف التلف في العزل الحراري باستخدام الأشعة تحت الحمراء Infrared.
- إجراء فحص عيني، بعد توقيف الوحدات وفتح المعدات، يتضمن الاطلاع على الوضع العام لسطح المعدن ومطابقته مع بيانات الاختبارات التي أمكن الحصول عليها أثناء وجود الوحدة في دارة العمل، إضافة إلى فحص عمق الثقوب التي نتجت عن التآكل النقري Pitting، وقياس القطر الداخلي والخارجي لأنابيب المبادلات الحرارية، وكشف التشققات باستخدام السائل النافذ Dye-penetrant، إضافة إلى إجراء مسح شامل ومكثف باستخدام جهاز قياس السماكة بالأمواج فوق الصوتية، وجهاز التصوير بالأشعة.(Bagdasarian, A., et al., 2016)

4-3-3: دراسة حالات تآكل في وحدات تقطير النفط الخام

فيما يلي بعض الأمثلة التي تشرح مشكلات تآكل وقعت في بعض وحدات تقطير النفط الخام في مناطق مختلفة من العالم، والحلول المتخذة لمعالجة المشكلة، حيث أن معظم هذه الحالات تؤكد على أهمية معالجة أسباب ومصدر التآكل، إضافة إلى معالجة النتائج.

4-3-3-1: دراسة حالة تآكل حواجز وصفائح ربط حزمة مكثف أعلى برج التقطير الفراغي

تتناول هذه الحالة أسباب حدوث التآكل الغلفاني، وتآكل السلفدة في حواجز وصفائح ربط حزمة أنابيب مكثف منظومة أعلى برج التقطير الفراغي. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

بعد مرور أربع سنوات من تركيبها لوحظ وجود تآكل موضعي على الحواجز Baffles، وصفائح ربط الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الكربوني عند أماكن التماس مع الأنابيب المصنوعة من النحاس الأصفر Admiralty brass CDA 443 (70Cu-30Zn) من جهة عبور الهيدروكربونات الخارجة من أعلى برج التقطير الفراغي. كما لوحظ أن السطح الخارجي للأنابيب النحاسية قد غطي برواسب كبريتيد النحاس السوداء Copper sulfide. يبين الشكل 4-8 تآكل صفائح ربط أنابيب حزمة مكثف أعلى برج التقطير الفراغي.

الشكل 4-8: تآكل صفائح ربط أنابيب حزمة مكثف أعلى برج التقطير الفراغي

يستخدم المكثف لتبريد الغازات الهيدروكربونية الخارجة من أعلى برج التقطير الفراغي إلى الدرجة (50 °م)، والتي تجري عبر هيكل المكثف وتلامس السطح الخارجي لحزمة الأنابيب، بينما تجري مياه التبريد داخل الأنابيب.

تحتوي الغازات الهيدروكربونية على كبريتيد الهيدروجين H_2S، وبخار الماء المتكاثف، مما أدى إلى انحلال كبريتيد الهيدروجين في الطور المائي، وبالتالي توفر البيئة الملائمة لحدوث تآكل سلفدة في درجات الحرارة المنخفضة في السطح الخارجي للأنابيب المصنوعة من النحاس الأصفر، حيث لوحظ وجود رواسب سوداء من كبريتيدات النحاس.

كما لوحظ وجود تآكل غلفاني على صفائح ربط الأنابيب Baffles المصنوعة من الفولاذ الكربوني في أماكن تماسها مع الأنابيب المصنوعة من النحاس الأصفر.

تجدر الإشارة إلى أن صفائح ربط الأنابيب مغلفة بالنحاس الأصفر من جهة عبور مياه التبريد، لكنها غير مغلفة من جهة عبور الغازات الهيدروكربونية.

- الحلول والتوصيات

لمعالجة المشكلة تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- استبدال نوع مواد إنشاء الأنابيب، وصفائح ربط حزمة المبادل الحراري بمعدن التيتانيوم من الدرجة الثانية (Ti Gr.2) الذي يتميز بمقاومة جيدة لظروف عمل منظومة أعلى برج التقطير الفراغي.
- تغليف صفائح ربط حزمة الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الكربوني بمعدن التيتانيوم من الدرجة الثانية (Ti Gr.2).
- تغيير معدن الحواجز إلى سبيكة الفولاذ (316 SS)، نظراً لتقارب الجهد الكهربائي لهذه السبيكة من التيتانيوم (Ti- gr.2)، وبالتالي أمكن تفادي حدوث تآكل غلفاني بينهما.
- في حال كانت حزمة أنابيب المبادل مصنوعة من النحاس الأصفر فيجب استعمال نفس المعدن لتصنيع صفائح ربط الأنابيب، أو تغليفها بنفس المعدن. وهذا ينطبق على الجهتين، جهة عبور الهيدروكربونات وجهة عبور مياه التبريد.

4-3-3-2: دراسة حالة تآكل صواني منطقة زيت الغاز الخفيف في برج التقطير الجوي

تبين هذه الحالة تأثير الحموض النافثينية الموجودة في النفط الخام على تآكل صواني الكيروسين في برج التقطير الجوي. (Groysman, A., 2017)

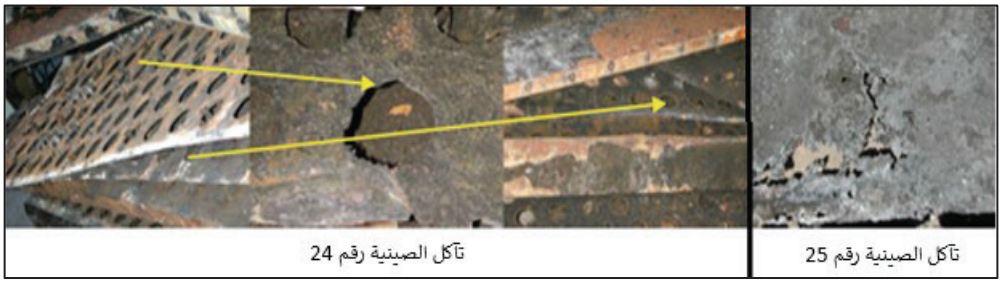
- وصف المشكلة

بعد مرور خمس سنوات من تركيب صواني برج التقطير الجوي أثناء عملية التفتيش الدورية سجلت الملاحظات التالي:

- تآكل منتظم General corrosion شديد في الصينيتين رقم 24، و25 (منطقة راجع زيت الغاز الخفيف LGO Reflux) المصنوعتين من الفولاذ الكربوني أدى إلى

انخفاض سماكتها في بعض الأجزاء من (3.5 مم) إلى الصفر، مع ملاحظة وجود ثقوب، وتوضع رواسب بيضاء وحمراء، وهي منتجات تآكل يتكون معظمها من كبريتيد الحديد وكبريتيد الكروم بنسبة ى (62-90% وزناً). يبين الشكل 4-9 التآكل في الصينيتين 24، و25 في برج التقطير الجوي. كما يبين الجدول 4-5 بيانات ظروف تشغيل الصواني المتآكلة في برج التقطير الجوي.

الشكل 4-9: التآكل في الصينيتين 24، و25 في برج التقطير الجوي



الجدول 4-5: بيانات ظروف تشغيل الصواني المتآكلة في برج التقطير الجوي

رقم الصينية	نوع المعدن	السماكة الأصلية ملم	القطفة	درجة الحرارة °م
24	فولاذ كربوني	3.5	زيت غاز خفيف	243-236
25	فولاذ كربوني	3.5	زيت غاز خفيف	250-244
33	SS 410 (12Cr)	1.88	زيت غاز ثقيل	260

- نقص في سماكة جدار برج التقطير الجوي في المنطقة الممتدة بين الصينيتين 24-33 (الترقيم من الأعلى إلى الأسفل) بمقدار 1 مم.
- تآكل شديد في الصينية رقم 35 الأغطية الفقاعية Bubble Caps المصنوعة من سبيكة الفولاذ المقاوم SS 410 (12Cr)

وبالعودة إلى بيانات ظروف التشغيل تم تسجيل الملاحظات التالية:

- تكرر المصفاة مزيج متنوع من النفط الخام، إلا أنها قبل عامين بدأت بتكرير نوع جديد من النفط "الأزري" على فترات متقطعة بالتناوب مع نوع آخر حامضي يحتوي على نسبة كبريت مرتفعة.
- تحاليل النفط الخام "الأزري" لا تشير إلى وجود قيم يمكن أن تسبب حدوث التآكل، حيث أن نسبة الكبريت 0.15% وزناً، والرقم الحامضي الإجمالي، (0.4 ملغ KOH/غ)، وهذه القيمة قريبة من الحد الأقصى المسموح (0.5 ملغ KOH/غ)، ونسبة الأملاح في النفط الخام منخفضة. يبين الجدول 4-6 نتائج تحاليل النفط الخام المكرر.

الجدول 4-6: نتائج تحاليل النفط الخام المكرر

الخصائص	وحدة القياس	القيمة
الرقم الحامضي الإجمالي TAN	ملغ KOH/غ	0.4
كبريت	% وزناً	0.15
الكثافة، 15 °م	كغ/لتر	0.8515
اللزوجة، 20 °م	سنتي ستوك cSt	15.62
أملاح	ج.ف.م PPM	4.2
ماء	% حجماً	أقل من 0.05

- تم اختبار التأثير الأكال للنفط الخام ومقطراته في وعاء مغلق Autoclave يحتوي على لتر واحد من مقطرات نفطية، ومجهز بمكثف للراجع وضع فيه كوبونات فولاذ كربوني، في درجة حرارة (300 °م)، وضغط (10 بار) بالنسبة للنفط الخام. أما المقطرات فقد تم اختبارها ضمن مجال درجات الحرارة (150-370 °م). وكانت النتائج على النحو المبين في الجدول 4-7.

الجدول 4-7: التأثير الأكال للنفط الخام ومقطراته

القطفات °م	الرقم الحامضي الإجمالي TANملغ KOH/غ	محتوى الكبريت %وزناً	معدل تآكل الفولاذ الكربوني مم/السنة
نفط خام أزري	0.40	0.15	0.1-0.02
270-150	0.72	0.025	0.66-0.26
260-230	0.76	0.032	~1
300-270	0.25	0.07	0.048
322-300	0.25	0.078	0.019
342-322	0.30	0.12	0.019
370-342	0.35	0.16	0.052

بالعودة إلى المخطط البياني لقراءة جهاز قياس التآكل بالمقاومة الكهربائية خلال الفترة السابقة لمدة 240 يوماً تبين وجود معدل تآكل مرتفع.

على الرغم من أن اختبارات الأثر الأكال للنفط الخام عند درجة الحرارة (300 °م) في المختبر قد أظهرت معدلات تآكل منخفضة (0.02 إلى 0.1 ملم/السنة)، إلا أن القيم الأعلى للتآكل كانت في قطفة الكيروسين ذات مجال الغليان (150-270 °م)، حيث وصل إلى (0.66 ملم/السنة). كما وصل في بعض المناطق إلى (1 ملم/السنة) في القطفة ذات مجال الغليان (230-260 °م)، وهذه القيم المخبرية جاءت متوافقة مع قيم معدلات التآكل الفعلية التي سجلت في البرج خلال السنوات الخمس الماضية، أي أن النفط "الأزري" يحتوي على حموض نافثينية، وحمض بنتان حلقي كربوكسيلي Cyclopentane carboxylic acid، وحمض

هكسان حلقي كربوكسيلي Cyclohexane carboxylic acid، درجة غليانها (216 °م) و(232°م) على التوالي. ولهذا فإنها تظهر في قطفة الكيروسين التي يبلغ مجال درجة غليانها (150-270 °م)، وتؤدي إلى رفع رقمها الحامضي الإجمالي إلى (0.76 ملغ KOH/غ)، وبالتالي تجعلها شديدة التأثير الأكال.

وبما أن الصواني مصنوعة من سبيكة الفولاذ المارتنزايتي (SS 410) التي تحتوي على الكروم بنسبة (12% وزناً) ولا تحتوي على الموليبديوم، وهي مصممة لمقاومة التآكل بكبريتيد الهيدروجين H_2S، ولا تقاوم الحموض النافثينية والحموض العضوية الأخرى. وبالتالي فإن تكرير النفط "الأزري" كان هو السبب في حدوث المشكلة.

وحيث أن المصفاة كانت تكرر نوع آخر من النفط الخام يحتوي على نسبة مرتفعة من الكبريت بالتناوب مع النفط "الأزري" فإن وجود كبريتيد الهيدروجين في القطفات أدى إلى حدوث تآكل شديد في سطوح الفولاذ الكربوني ترافق مع تشكيل طبقة من كبريتيد الحديد وكبريتيد الكروم. وعند التحويل إلى تكرير النفط "الأزري" الحامضي والمنخفض محتوى الكبريت تتفكك طبقات كبريتيد الكروم وكبريتيد الحديد الواقية، ويصبح سطح المعدن معرضاً للتماس من جديد مع الحموض العضوية التي من بينها الحموض النافثينية. وعند العودة إلى تكرير النفط الذي يحتوي على نسبة مرتفعة من الكبريت ورقمه الحامضي الإجمالي منخفض تعود حالة تعريض الفولاذ للتآكل بكبريتيد الهيدروجين وتشكيل طبقة رواسب كبريتيد الحديد والكروم الجديدة، وبسبب تكرار استبدال نوع النفط المكرر وصل تلف المعدن حده الأقصى.

- **الحلول والتوصيات**

لتفادي تكرار المشكلة تم التوصل إلى ضرورة إجراء التعديلات التالية:

- بما أن النفط "الأزري" يحتوي على نسبة عالية من الحموض العضوية النافثينية فيجب تغيير نوع سبيكة الصواني إلى النوع المقاوم للحموض النافثينية، مثل سبيكة الفولاذ (SS 316L) أو الأفضل منها (SS 317L).
- حقن مانع تآكل في خط راجع زيت الغاز الخفيف بمعدل (5-25 ج.ف.م) من نوع (حمض التنيك Tannic acid+ إيزو بروبانول IPA+ غليسرين) لحماية المعادن من الحموض النافثينية.

4-3-3-3: دراسة حالة تآكل حمض نافثيني في درجات حرارة عالية في برج وحدة تقطير فراغي

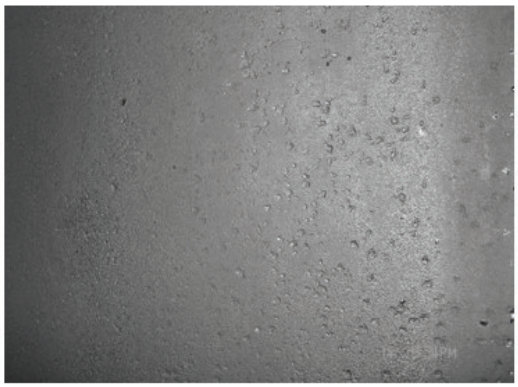
تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل حشوات Packing برج تقطير فراغي بسبب ارتفاع تركيز الحمض النافثيني في وحدة تقطير تكرر نفط خام ثقيل بدرجة كثافة (0.92 غ/سم^3)، ورقم حامضي إجمالي مرتفع (3 ملغ KOH/غ)، ومحتواه من الكبريت أدنى من (0.5% وزناً). (Gao, W., & Li, Z., 2008)

- وصف المشكلة

أثناء تفتيش وحدة تقطير النفط الخام في إحدى المصافي لوحظ وجود تآكل شديد في برج التقطير الفراغي على النحو التالي:

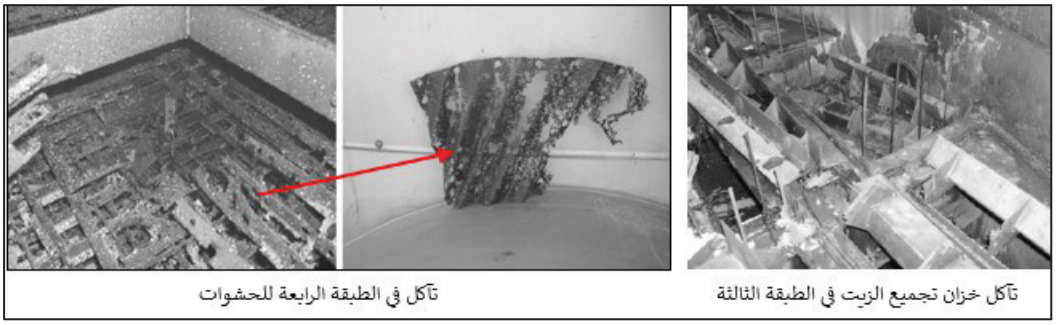
- تآكل نقري Pitting بجوار طبقتي الحشوات الثالثة والرابعة من الجدار الداخلي للبرج المصنوع من الفولاذ الكربوني وسبيكة الفولاذ المقاوم (316L). يبين الشكل 4-10 تآكل نقري في جدار برج التقطير الفراغي.

الشكل 4-10: تآكل نقري في جدار برج التقطير الفراغي



- انخفاض شديد في سماكة حشوات الطبقتين الثالثة والرابعة المصنوعة من سبيكة الفولاذ المقاوم (316L) أدى إلى حدوث فجوة قطرها (400 ملم) وعمقها (500 مم) في الطبقة الرابعة، ناتجة عن انهيار الحشوات. يبين الشكل 4-11 تآكل معدن حشوات برج التقطير الفراغي
- تآكل شديد في خزان تجميع الزيت.

الشكل 4-11: تآكل معدن حشوات برج التقطير الفراغي



تآكل خزان تجميع الزيت في الطبقة الثالثة — تآكل في الطبقة الرابعة للحشوات

بعد تفتيش كامل أجزاء برج التقطير الفراغي ومراجعة تحاليل النفط الخام المكرر، تبين أن أسباب المشكلة تعود إلى ما يلي:

- ارتفاع متوسط قيم الرقم الحامضي الإجمالي TAN للنفط الخام المكرر، وهذا يشير إلى ارتفاع في تركيز المواد الأكالة، وبالتالي ارتفاع معدل التآكل بالحمض النافثيني.
- انخفاض محتوى الكبريت في النفط الخام إلى أدنى من (0.5% وزناً)، مما أدى إلى عدم تشكيل طبقة الرواسب الواقية لسطح المعدن FeS، مما أدى إلى تسارع معدل التآكل.
- وجود خلل في عمل فاصل الأملاح الكهربائي وطريقة حقن القلويات، مما أدى إلى ارتفاع نسبة المواد الأكالة الداخلة إلى وحدة التقطير.

- **الحلول والتوصيات**

لمعالجة المشكلة تم التوصل إلى الحلول والتوصيات التالية:

- استبدال طبقتي الحشوات الثالثة والرابعة، وخزان تجميع الزيت التابع للطبقة الثالثة بشكل كامل.
- إجراء قياس دوري لسماكة جدار البرج في المنطقة المجاورة لطبقة الحشوات الرابعة باستخدام تقنية الأمواج فوق الصوتية Ultrasonic waves.
- مراجعة أداء فاصل الأملاح الكهربائي، والتأكد من عملية حقن القلويات لتخفيض تركيز المواد الأكالة في النفط الخام الداخل إلى وحدة التقطير.

4-3-3-4: دراسة حالة تآكل حزمة أنابيب مبادل حراري في وحدة تقطير جوي

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل حموض نافثينية في حزمة أنابيب مبادل حراري لتبريد متبقي برج التقطير الفراغي. (Groysman, A., 2017)

- **وصف المشكلة**

بعد مرور ثمان سنوات من إدخالها في دارة العمل لوحظ وجود تآكل شديد في السطح الداخلي لأنابيب حزمة المبادل الحراري، حيث تبدأ سماكة الأنابيب بالتناقص عند مدخل الحزمة حتى تصل إلى الصفر تقريباً في نهاية الحزمة. بمعدل تآكل (0.3 ملم/السنة)، في حين أن القيمة السموحة (0.11 ملم/السنة).

يدخل متبقي برج التقطير الفراغي عبر أنابيب المبادل بدرجة حرارة (340 °م)، وضغط (25 بار)، ويخرج بدرجة حرارة (310-320 °م)، بينما يدخل زيت الغاز الفراغي الثقيل عبر هيكل المبادل.

تتكون مواد إنشاء حزمة الأنابيب من سبيكة الفولاذ (A199 T5) بنسبة كروم (5% وزناً)، كما تكرر وحدة التقطير نفط خام مزيج مكون من ثلاثة أنواع، برقم حامضي إجمالي يتراوح بين (0.4-2.4 ملغ KOH/غ). وتصل نسبة الكبريت في متبقي برج التقطير الفراغي إلى (4.2-5.6%وزناً).

أظهرت نتائج الفحص العيني وجود قشور ورواسب على السطوح الداخلية والخارجية لحزمة الأنابيب. تحتوي القشور الخارجية على كبريتيد الحديد Iron sulfide بنسبة 86%، والكلور Chlorine بنسبة (13% وزناً) والكروم بنسبة (1% وزناً). أما الرواسب الداخلية فتتكون من (97.1% وزناً) كبريتيد الحديد، و(2.4% وزناً) من الكروم، و(0.5% وزناً) من الكلور. يبين الشكل 4-12 توضع قشور التآكل والرواسب في مبادل حراري متبقي برج التقطير الفراغي.

الشكل 4-12: توضع قشور التآكل والرواسب في مبادل حراري متبقي برج التقطير الفراغي

وبما أن الرقم الحامضي الإجمالي للنفط الخام المكرر أعلى من (0.5 ملغ KOH/غ) فإنه يحتوي على نسبة عالية من الحموض النافثينية، وبالتالي تتعرض سبيكة الفولاذ الخفيف الحاوي على نسبة منخفضة من الكروم (5% وزناً) لتآكل شديد في درجات الحرارة الأعلى من (230 °م).

- **الحلول والتوصيات**

لمعالجة المشكلة تم استبدال معدن حزمة الأنابيب من الفولاذ منخفض التسبيك الحاوي على نسبة كروم (5% وزناً) بسبيكة الفولاذ المقاوم (316L SS) نظراً لمقاومتها الجيدة لتآكل الحموض النافثينية.

4-3-3-5: دراسة حالة برنامج إدارة التآكل في مصفاة الخرطوم

تتناول هذه الحالة برنامج إدارة التآكل في مصفاة الخرطوم في جمهورية السودان، والإجراءات المتخذة لمواجهة المشكلات الناتجة عن تكرير نفط خام ثقيل يحتوي على نسبة منخفضة من الكبريت. (Ghais, A., Badia, H., & Hassan, E., 2015)

- **وصف المشكلة**

واجهت مصفاة الخرطوم منذ إنشائها مشكلات تآكل عديدة بسبب تكريرها نسبة عالية من النفط الخام الثقيل بكثافة (API 18) ذي خصائص أكالة لاحتوائه على نسبة عالية من الحموض النافثينية، برقم حامضي اجمالي حوالي 1.8 ملغ KOH/غ. بينما يحتوي على نسبة منخفضة من الكبريت.

من العوامل الأخرى التي أدت إلى تفاقم مشكلات التآكل في المصفاة صعوبة نزع الأملاح من النفط الخام، علاوة على صعوبة نقله بسبب ارتفاع درجة اللزوجة. يبين الجدول 4-8 خصائص النفط الخام المنتج من حقل "فولا" في جمهورية السودان.

الجدول 4-8: خصائص النفط الخام المنتج من حقل "فولا" في جمهورية السودان

الخصائص	واحدة القياس	القيمة
الكثافة عند الدرجة 15 °م	كغ/سم^3	936.2
درجة الجودة	°API	19.6
اللزوجة الكينماتية عند 100 °م	مم^2/ثا	19.2
محتوى الماء	% وزناً	0.10
الرقم الحامضي	ملغ KOH/غ	2.60
محتوى الكبريت	% وزناً	0.04
محتوى الكالسيوم	ج.ف.م	1287

- **الحلول المقترحة والتوصيات**

لمعالجة المشكلة تم إعداد برنامج لإدارة التآكل في المصفاة يتكون من ثلاثة أجزاء رئيسية الأول يتكون من إجراءات تحسين خصائص النفط الخام، والثاني تطبيق برنامج معالجة كيميائية، والثالث تعديل نوع السبائك والمعادن المستخدمة في تصنيع بعض المعدات.

- تحسين خصائص النفط الخام

تتكون الإجراءات الخاصة بتحسين خصائص النفط الخام الثقيل (نفط فولا) من العمليات التالية:

- ✓ إنشاء وحدة كسر لزوجة للنفط الخام في موقع الإنتاج وذلك بهدف تسهيل عملية نقل النفط وخفض محتوياته من المعادن مثل الكالسيوم والحديد، علاوة على معالجة جزئية لخفض نسبة الأملاح والرقم الحامضي الإجمالي TAN.
- ✓ مزج النفط الخام بالنافثا بنسبة (15-35%) لخفض اللزوجة، وتحسين نزع الأملاح.
- ✓ تخليص النفط الثقيل من المعادن من خلال التأكيد على ترقيده لمدة 48 ساعة في الخزانات قبل مزجه مع الأنواع الأخرى للنفط الخام المكرر في المصفاة. وهذه العملية ساهمت في تحسين أداء عملية نزع الأملاح.

○ برنامج معالجة كيميائية

- ✓ حقن كاسر استحلاب Emulsion breaker مناسب، لمعالجة قابلية تشكل مستحلب ثابت، وخفض محتوى نافثينات الكالسيوم، والرقم الحامضي الإجمالي في النفط الخام.
- ✓ حقن مانع تآكل في وحدات التقطير يعمل في درجات الحرارة العالية مكونة من إستر الفوسفات، إضافة إلى حقن الصودا الكاوية، لتخفيف التآكل بالحموض النافثينية.
- ✓ حقن مانع تآكل كبريتي في وحدات تقطير النفط الخام لتفادي مشكلات الاتساخ في المبادلات الحرارية ومفاعلات وحدات المعالجة الهيدروجينية.

○ تعديل نوع المعادن

بعد مراجعة نوع المعادن والسبائك المستخدمة في تصنيع بعض المعدات التي تتعرض لظروف قاسية تؤدي إلى حدوث التآكل، تبين أن أكثر مشكلات التآكل التي واجهت المصفاة هي تآكل المعدات المصنوعة من الفولاذ الكربوني في درجات الحرارة المرتفعة (230-400 °م) علاوة على مشكلات أخرى، كانسداد المبادلات الحرارية، وانخفاض فعالية العوامل الحفازة نتيجة تراكم نواتج التآكل على الأجزاء العلوية من المفاعلات. ولهذا تقرر استبدال معدن الفولاذ الكربوني والسبيكة (316 SS) بسبيكة تحتوي على الموليبديوم بنسبة أعلى من (2.5% وزناً)، وسبيكة (317 SS)، وذلك لحماية المعدات التي تتعرض للتآكل بالحموض النافثينية. كما تم استخدام برمجيات مصممة لتخفيف معدل التآكل اعتماداً على مراجعة نوع المعادن والسبائك المستعملة، وظروف التشغيل، وترتيب موقع المعدات.

4-4: مشكلات التآكل في العمليات الهيدروجينية

تصنف العمليات الهيدروجينية Hydroprocessing بأنها إحدى أكثر العمليات أهمية في مصافي النفط الحديثة، نظراً لدورها في تخليص المنتجات البترولية من المركبات الكبريتية والنيتروجينية والشوائب الأخرى، وتحويل القطفات الثقيلة إلى منتجات خفيفة عالية القيمة.

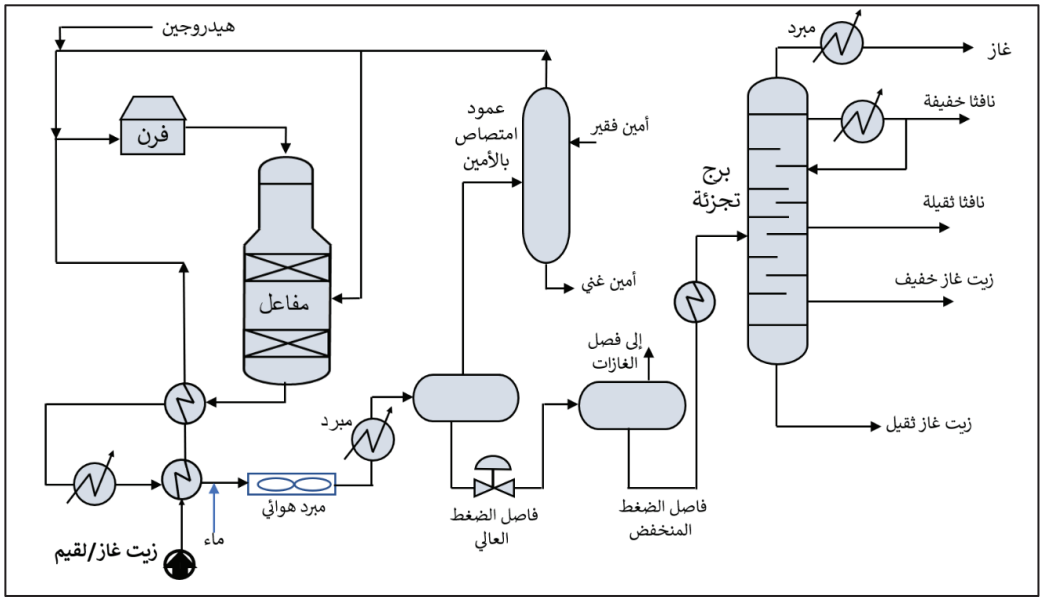
تتم تفاعلات العمليات الهيدروجينية بوجود الهيدروجين وعامل حفاز Catalyst لتحويل الكبريت والنتروجين إلى كبريتيد الهيدروجين H_2S وأمونيا NH_3، علاوة على إنتاج بعض الهيدروكربونات الخفيفة. تقسم العمليات الهيدروجينية إلى عدة أشكال:

- **المعالجة الهيدروجينية** Hydrotreatment، أو عمليات نزع الكبريت Hydrodesulfurization. تطبق في مصافي النفط في مجالات متعددة وأغراض متنوعة، أهمها: (KLM, 2013)
  - معالجة النافثا قبل إدخالها إلى وحدة التهذيب بالعامل الحفاز، لإزالة الكبريت والنتروجين والمعادن التي تسمم العامل الحفاز المصنوع من المعادن الثمينة في وحدة تهذيب النافثا لإنتاج الغازولين.
  - معالجة الكيروسين والديزل لإزالة الكبريت والأوليفينات المشبعة وبعض العطريات، بهدف تحسين نقطة التدخين للكيروسين، والرقم السيتاني للديزل، إضافة إلى تحسين خاصية الثبات أثناء التخزين.
  - معالجة زيوت التزييت لتحسين مؤشر اللزوجة، واللون، وخاصية الثبات أثناء التخزين.
  - معالجة لقائم وحدة التكسير العامل الحفاز المائع FCC، لتحسين نسبة منتجات الوحدة، وخفض استهلاك العامل الحفاز، والحد من انبعاثات المدخنة.
  - معالجة زيت الوقود للحصول على لقائم منخفضة الكبريت للوحدات التحويلية اللاحقة.
- **التكسير الهيدروجيني** Hydrocracking، وتهدف إلى تكسير القطفات والبواقي الثقيلة إلى منتجات خفيفة عالية القيمة، إضافة إلى عملية المعالجة الهيدروجينية.
- **الهدرجة** Hydrogenation، وتهدف إلى إضافة الهيدروجين إلى الهيدروكربونات غير المشبعة Unsaturated، أو الهيدروكربونات التي تحتوي على نسبة منخفضة من الهيدروجين.

4-4-1: وصف سير العمليات الهيدروجينية

يسخن اللقيم الممزوج مع الهيدروجين في فرن بعد مروره بعدة مبادلات حرارية، لتصل درجة حرارته إلى (371-454 °م)، ثم يدخل إلى مفاعل بضغط (42-141كغ/سم^2)، حيث تتحول المركبات الكبريتية إلى غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S، وتتحول المركبات النتروجينية إلى أمونيا NH_3. يبرد الخارج من المفاعل بواسطة سلسلة من المبادلات الحرارية، والمبردات الهوائية ثم يدخل إلى أوعية الفصل، حيث تفصل الغازات المكونة من الغازات الهيدروكربونية الخفيفة والهيدروجين وغاز كبريتيد الهيدروجين، ويعاد جزء منها إلى اللقيم بعد معالجتها بمحلول الأمين لفصل كبريتيد الهيدروجين. أما السوائل فترحل إلى برج تجزئة Fractionator حيث يتم فصل الغازات عن المنتج النهائي، أو المنتجات النهائية في عملية التكسير الهيدروجيني. يبين الشكل 4-13 مخطط سير العمليات الهيدروجينية.

الشكل 4-13: مخطط سير العمليات الهيدروجينية



4-4-2: أنواع التآكل في العمليات الهيدروجينية

يعتبر غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S من أكثر المواد المسببة للتآكل في العمليات الهيدروجينية، فبالإضافة إلى تأثيره الأكال، فإنه يتأكسد ليشكل غاز ثاني أوكسيد الكبريت SO_2 ، ثم ثالث أوكسيد الكبريت SO_3. وبوجود بخار الماء يتشكل حمض الكبريتيك وحمض الكبريتي. كما يعتبر كل من كلوريد الهيدروجين HCL، وثاني كبريتيد الأمونيوم MH_4HS، وكلوريد الأمونيوم NH_4CL، وسيانيد الهيدروجين HCN، من المواد التي تسبب التآكل في هذه العمليات.

يتشكل كلوريد الهيدروجين من حلمهة hydrolysis الأملاح التي تبقى في النفط الخام الخارج من فاصل الأملاح الكهربائي، ولا تنتقل فقط إلى منظومة أعلى برج التقطير، بل تتوزع في المقطرات الأخرى الخارجة من البرج، والتي تعتبر لقائم للعمليات اللاحقة كالعمليات الهيدروجينية، والعمليات التحويلية، كالتكسير بالعامل الحفاز المائع FCC[1]، والتفحيم وكسر اللزوجة....إلخ. ويزداد تركيز كلوريد الهيدروجين كلما ارتفعت كثافة المقطر. فزيت الوقود يحتوي على نسبة أعلى من الكلوريدات مقارنة بالكيروسين وزيت الغاز والنافثا. وقد تتشكل بعض الكلوريدات العضوية من المذيبات العضوية التي تضاف إلى النفط الخام، فتتحلمه وتستقر في مقطرات برج التقطير. وقد يكون مصدر الكلوريدات من المواد التي تضاف في وحدة تهذيب النافثا[2] CCR لتحفيز نشاط وفعالية العامل الحفاز، فينتقل إلى وحدات العمليات الهيدروجينية مع الهيدروجين المنتج من وحدة التهذيب. كما تتكون الكلوريدات نتيجة إضافة الكلور إلى العامل الحفاز الزيوليتي في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC فينتقل إلى مقطرات برج التجزئة، ومنها إلى الوحدات اللاحقة. (Srinivasan, V., 2017) وفيما يلي أهم أنواع التآكل التي تحدث في العمليات الهيدروجينية.

4-4-2-1: التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية HTHA[3]

تتعرض سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك Low alloy steels، والفولاذ الكربوني في العمليات الهيدروجينية إلى تآكل هيدروجيني في درجات الحرارة العالية بسبب وجود الهيدروجين بدرجة حرارة أعلى من (232 °م)، وضغط جزئي أعلى من (7 كغ/سم^2). ويحدث هذا النوع من التآكل في المفاعلات، بينما لا يشكل مشكلة في منظومة التجزئة Fractionation System، حيث أن الضغط الجزئي للهيدروجين منخفض كثيراً.

4-4-2-2: التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية بوجود الهيدروجين

يحدث التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية بوجود الهيدروجين[4] في المناطق التالية:

- أنابيب اللقيم الداخل إلى المفاعل بعد نقطة حقن الهيدروجين في اللقيم.

[1] Fluidized Catalytic Cracking
[2] Continues Catalytic Reforming
[3] High Temperature Hydrogen Attack
[4] High-Temperature H2S Corrosion with Hydrogen Present

- المفاعل والخطوط الخارجة منه، والمعدات الملحقة به من مبادلات حرارية وأفران وأوعية فصل وأنابيب....
- أنابيب غاز الهيدروجين الراجع من الفاصل إلى خط اللقيم الداخل إلى الوحدة.

4-4-2-3: التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية بدون هيدروجين أو بوجود آثار من الهيدروجين

يحدث التآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية بدون هيدروجين، أو بوجود آثار من الهيدروجين[1] في خطوط اللقيم قبل نقطة حقن الهيدروجين، وفي بعض أجزاء برج التجزئة التي تأتي بعد فصل الهيدروجين. ويحدث عادة هذا التآكل في درجات حرارة أعلى من (260 °م)، وبضغط جزئي للهيدروجين أدنى من (4 كغ/سم^2).

تتناسب مقاومة السبائك لهذا النوع من التآكل طرداً مع نسبة احتوائها على الكروم، لذلك تستخدم سبائك الفولاذ الحاوية على الكروم بنسبة (5، أو 9، أو 12% وزناً) مثل، سلسلة الفولاذ (300)، أو (405)، أو (410S)، في الأنابيب والصواني، وتصفيح المعدات Lining.

4-4-2-4: التآكل بالحموض النافثينية

يحدث التآكل بالحموض النافثينية في المعدات والأنابيب التي يجري فيها اللقيم الساخن في درجة الحرارة ضمن المجال (232- 288 °م)، وعندما يحتوي اللقيم تراكيز عالية من هذه الحموض. أما في الأنابيب والمعدات التي تأتي بعد المفاعل فلا تتعرض لهذا النوع من التآكل نظراً لتفكك الحموض النافثينية في درجات الحرارة العالية داخل المفاعل. ويستدل على وجود الحموض النافثينية في النفط الخام بتحليل الرقم الحامضي الإجمالي TAN[2].

يتركز التآكل بالحموض النافثينية في المعدات المصنوعة من الفولاذ الكربوني، وسبائك الكروم- موليبديوم، وبعض سبائك الفولاذ من السلسلة (300)، وذلك عندما يكون تركيز الحموض عالياً (الرقم الحامضي الإجمالي أعلى من 1.5)، ودرجة الحرارة أعلى من (232 °م). كما يتسارع التآكل في المناطق التي يكون فيها جريان السائل مضطرباً.

[1] High-Temperature H_2S Corrosion, With Little or No Hydrogen
[2] Total Acid Number

ولمواجهة هذا النوع من التآكل تستخدم سبائك الفولاذ من مجموعة (316L)، أو سبائك أخرى تحتوي على نسبة عالية من الموليبديوم (أعلى من 2 إلى 3%).

4-4-2-5: تآكل ثاني كبريتيد الأمونيوم

يتشكل ثاني كبريتيد الأمونيوم NH_4HS نتيجة تفاعل الأمونيا NH_3، مع كبريتيد الهيدروجين H_2S على شكل بلورات صلبة تترسب على سطوح الأنابيب والمبادلات الحرارية والأوعية التي تأتي بعد مرحلة تبريد الخارج من المفاعل مسببة حدوث تآكل تحت الرواسب. (Refaat, M., et al., 2016)

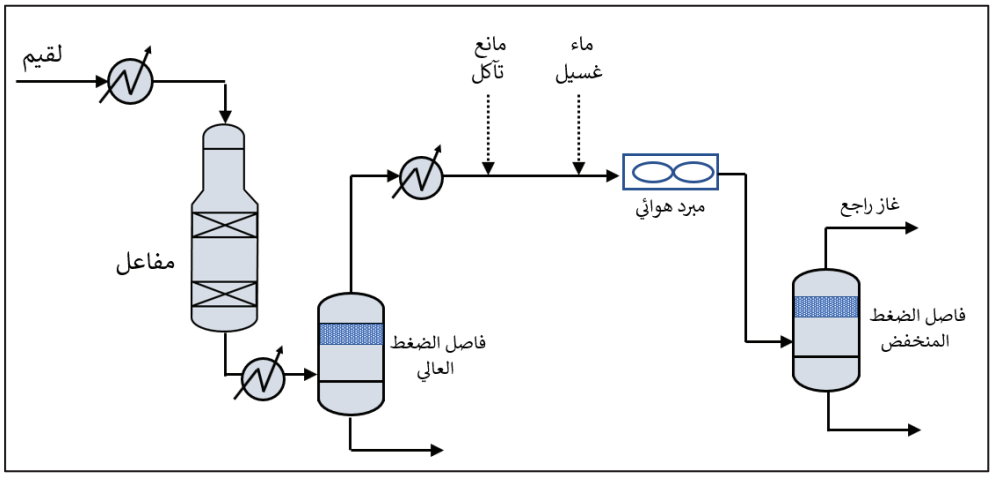
خلال الفترة بين عامي 2000-2007 أجريت دراسة مشتركة لبحث مشكلات تآكل الخطوط الخارجة من مفاعل وحدات المعالجة الهيدروجينية، ومياه الصرف الحامضية في مصافي النفط، وتوصلت إلى النتائج التالية: (Horvath, R., et al., 2007)

- يؤثر ارتفاع الضغط الجزئي للأمونيا في زيادة شدة تآكل الفولاذ الكربوني، وسبائك الفولاذ المقاوم للصدأ، وسبائك النيكل.
- يزداد معدل تآكل الفولاذ الكربوني بارتفاع سرعة السائل. أما تأثير الضغط الجزئي للأمونيا وتركيز ثاني كبريتيد الأمونيوم فكان ضعيفاً.
- معدل تآكل الفولاذ في ظروف ضغط جزئي مرتفع للأمونيا، وفي درجة حرارة (55 °م) كان منخفضاً عند قيم منخفضة لتركيز كبريتيد الأمونيوم وسرعة السائل، بينما ارتفع معدل التآكل بشكل طردي مع زيادة قيمتي تركيز كبريتيد الأمونيوم وسرعة السائل. وكان معدل تآكل الفولاذ أشد من تآكل الفولاذ الكربوني في الظروف القاسية.
- أظهرت سبائك النيكل نتائج مماثلة في ظروف قيم ضغط جزئي مرتفعة للأمونيا، وعند درجة حرارة (55 °م)، حيث ارتفع معدل التآكل مع زيادة قيمتي تركيز كبريتيد الأمونيوم وسرعة السائل، إلا أنها أظهرت مقاومة جيدة للتآكل في الظروف الأشد قساوة.
- في كافة الاختبارات عند كافة قيم الضغط الجزئي للأمونيا ارتفع معدل التآكل بارتفاع درجة الحرارة من (43 °م) إلى (55 °م). إلا أن شدة التآكل اختلفت باختلاف نوع السبيكة.

ولتخفيف تأثير التآكل بثاني كبريتيد الأمونيوم في العمليات الهيدروجينية يحقن الماء النظيف في الخط الداخل إلى المبردات الهوائية التي تبرد المنتج الخارج من المفاعل بهدف إذابة ثاني كبريتيد الأمونيوم المترسب. إلا أنه لسوء الحظ لمحاليل ثاني كبريتيد الأمونيوم أثر تآكلي

شديد على الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الكربوني. ويسرع من شدة التآكل وجود كميات قليلة من السيانيدات، والأوكسجين، وكلوريد الأمونيوم. لذلك يتوجه الاهتمام إلى معدل حقن مياه الغسيل بحيث لا يرتفع تركيز ثاني كبريتيد الأمونيوم إلى الحدود الخطرة. كما يجب مراقبة نسبة الأوكسجين المذاب في مياه الغسيل، حيث أن الأوكسجين يسرع من عملية التآكل بثاني كبريتيد الأمونيوم. ومن العوامل الأخرى المسرعة لهذا النوع من التآكل ارتفاع سرعة جريان السائل، ولهذا يجب المحافظة على سرعة جريان السوائل والأبخرة في الخطوط والمعدات عند القيمة المناسبة، مع مراعاة عدم تخفيض السرعة إلى القيمة التي تتعزز عندها عملية ترسيب بلورات ثاني كبريتيد الأمونيوم. يبين الشكل 4-14 حقن مياه الغسيل ومانع التآكل في وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز الفراغي

الشكل 4-14: حقن مياه الغسيل ومانع التآكل في وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز الفراغي



المصدر: Srinivasan, V., 2017

4-4-6-2: التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد

يحدث التآكل التشققي الإجهادي بالكلوريد[1] في سبائك الفولاذ الأوستنايتي سلسلة 300 عند توفر الشروط التالية: (Parrott, R., & Pitts, H., 2010)

- سائل مائي بدرجة حرارة أعلى من (60 °م).
- كلوريدات، وخصوصاً عندالتراكيز العالية، ويكون مصدرها عادة من اللقيم أو من الهيدروجين المنتج من وحدات التهذيب بالعامل الحفاز [2]

[1] Chloride-Stress Corrosion Cracking

[2] Naphtha Catalytic Reforming

- إجهادات شد Tensile stresses
- إجهادات متراكمة ناشئة عن عمليات اللحام والتصنيع.
- خشونة سطح المعدن تؤدي إلى حدوث تآكل موضعي.

تنتشر حالات التآكل الإجهادي التشققي بوجود الكلوريد في توصيلات التصفية المتفرعة من الخطوط والمعدات التي تقع قبل وبعد مفاعل العمليات الهيدروجينية، وذلك بعد مدة قصيرة من اقلاع الوحدات الذي يتبع عمليات الصيانة الدورية، حيث أن المياه المتجمعة في هذه الخطوط نتيجة عملية الغسيل التي تطبق بعد توقيف الوحدات، تتعرض للهواء الجوي. وعند إعادة تشغيل الوحدة ترتفع درجة الحرارة إلى أعلى من (60 °م) فتتبخر المياه المتجمعة في هذه الفروع وبالتالي يزداد تركيز الكلوريد فتبدأ عملية التآكل التشققي الإجهادي، ويظهر على شكل تشققات في مناطق اللحامات التي لم تعالج حرارياً لإزالة الإجهادات الحرارية أو في الخطوط التي تتعرض لإجهادات ميكانيكية. (Parrott, R., & Pitts, H., 2010)

كما سجلت حالات حدوث التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد في أنابيب أفران تسخين اللقيم قبل دخوله إلى المفاعل، وذلك نتيجة تجمع ماء الغسيل الذي يحتوي على الكلوريد في النقاط الراكدة بعد توقيف الوحدة. وأثناء اقلاع الفرن ورفع درجة الحرارة تتبخر المياه ويزداد تركيز الكلوريد، مما يؤدي إلى حدوث التآكل التشققي الإجهادي وظهور التشققات في الأنابيب بعد فترة قصيرة من تشغيل الفرن.

كما يظهر التآكل التشققي الإجهادي بالكلوريد في بطانة المفاعل المصنوعة من سبائك الفولاذ نتيجة غمر المفاعل بالماء بعد عملية إزالة العامل الحفاز .

ولتخفيف التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد في العمليات الهيدروجينية يمكن اتباع الإجراءات التالية: (Li, X., et al., 2018)

- مراقبة مواصفات المياه المستخدمة في عملية غسيل المعدات بعد توقيف الوحدات لإجراء الصيانة الدورية، بحيث لايزيد تركيز الكلوريد فيها عن (50 ج.ف.م)، مع الحرص على تجفيف المعدات بشكل جيد بعد انتهاء عملية الغسيل.
- المراقبة المستمرة لتحاليل محتوى شوارد الكلوريد في النفط الخام والمقطرات الجانبية، والتأكد من أنها ضمن القيم المسموحة. فعلى سبيل المثال، يجب أن لا تزيد نسبة شوارد

الكلوريد في لقيم وحدة المعالجة الهيدروجينية لزيت الديزل عن (2-10 ملغ/لتر)، مع التأكيد على خفض محتوى المياه في اللقيم إلى أدنى قيمة ممكنة.

- استعمال مواد كيميائية تساعد على نزع الكلوريد من اللقيم، من خلال تحويل أملاح الكلوريد العضوية إلى أملاح لاعضوية يمكن إزالتها بالغسيل بالماء.
- إضافة مانع تآكل يعمل في درجات الحرارة العالية إلى مياه غسيل منظومة المبادلات الحراري عالية الضغط، يمكنه تشكيل طبقة رقيقة واقية على سطح المعدن لتخفيف التآكل بأملاح الأمونيوم.
- المحافظة على درجة حرارة الداخل إلى فاصل الضغط العالي أعلى من (240 °م) لتفادي انخفاضها إلى الدرجة التي يتبلور عندها كلوريد الأمونيوم، والتي تبلغ ضمن المجال (150-200 °م)، وبالتالي خفض معدل توضع الرواسب التي تؤدي إلى التآكل.
- رفع كمية مياه الغسيل الداخلة إلى المبردات الهوائية العالية الضغط والمبادلات الحرارية لتحسين كفاءة نزع رواسب كلوريد الأمونيوم. (Mucek, M., & Gray, G., 2011)
- إزالة الجهد من اللحامات، لتفادي حدوث التآكل الإجهادي التشققي في المناطق المتأثرة بحرارة اللحامات. (Das, G., et al., 2010)
- اختيار السبائك المقاومة للتآكل بالكلوريد في تصنيع منظومة المبادلات الحرارية، مثل سبائك الفولاذ نوع "دوبليكس" الحاوية على الموليبديوم.

4-4-2-7: التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني PTA-SCC

يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني [1] فقط في الفولاذ الأوستنايتي وبعض السبائك المتعلقة به مثل السبيكة (800). ويحدث التشقق عندما تتحسس السبيكة بحرارة اللحام، أو بعد عملية المعالجة الحرارية، أو بعد التعرض لدرجة حرارة (371 -454 °م). بما أن الحمض البوليثيوني يتشكل نتيجة تفاعل قشور كبريتيد الحديد مع الأوكسجين والرطوبة، لذلك يحدث التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني بعد توقيف الوحدات وفتح المعدات وتعريضها للهواء الجوي.

وللوقاية من التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني تتبع الإجراءات التالية:

[1] Polythionic Acid Stress Corrosion Cracking

- اختيار السبائك المناسبة مثل الفولاذ نوع (316)، أو (304)، أو (304L)، أو (316L).
- تجفيف المعدات بشكل جيد والتآكد من عدم وجود مياه راكدة وإبقائها تحت ضغط غاز النيتروجين لمنع دخول الهواء الجوي إليها أثناء توقيف الوحدات لإجراء الصيانة.
- استخدام محلول كربونات الصوديوم في عملية الغسيل، بهدف تشكيل غشاء قلوي على سطح المعدن يقوم بتعديل الحموض في حال تشكلها.

8-2-4-4: التشقق بكبريتيد الهيدروجين الرطب Wet- H_2S Cracking

يمكن أن يحدث التشقق بكبريتيد الهيدروجين الرطب في العمليات الهيدروجينية على عدة أشكال، منها: (Das, G., et al., 2010)

- **التشقق الكبريتيدي الإجهادي** Sulfide stress cracking، ويحدث في منظومة الخارج من المفاعل، بما في ذلك الخطوط التي تأتي بعد المبردات الهوائية، والفواصل Separators، بعد أن تنخفض درجة الحرارة إلى القيمة التي يتشكل فيها الماء السائل، كما سجلت بعض حالات التشقق الكبريتيدي الإجهادي في خطوط هيدروجين التقليب، وفي منظومة أعلى برج التجزئة Fractionator.
- **التشقق الناتج عن الهيدروجين** Hydrogen -induced cracking
- **التشقق الإجهادي الناتج عن الهيدروجين** Stress-oriented hydrogen induced cracking

تحدث هذه الأنواع من حالات التشقق عندما يتعرض الفولاذ إلى سائل مائي يحتوي على حوالي (50 ج.ف.م) أو أكثر من كبريتيد الهيدروجين H_2S. وعادة ما يحدث التشقق بعد حدوث التآكل بكبريتيد الهيدروجين الذي يولد الهيدروجين حسب المعادلة التالية:

$$Fe+H_2S \rightarrow Fes +2H$$

يساهم وجود السيانيد الحر في تعزيز عملية اختراق الهيدروجين، من خلال تخريب طبقة كبريت الحديد FeS الواقية المتشكلة على سطح المعدن.

ويمكن الوقاية من حدوث التشقق بكبريتيد الهيدروجين الرطب باختيار سبائك الفولاذ النقية الخالية من الشوائب، أو التصفيح بسبائك الفولاذ من نوع (304L)، و (316L)، وإجراء معالجة حرارية للحامات الأنابيب والتوصيلات.

كما تتعرض معدات وحدات العمليات الهيدروجينية إلى تلف ميكانيكي نتيجة تعرضها لإجهادات حرارية مثل التقصف المصلد Temper embrittlement، الذي يحدث في المفاعلات والمعدات المصنوعة من سبائك الفولاذ المنخفضة التسبيك وتحتوي على نسب منخفضة من الكروم- موليبديوم.

4-4-3: أمثلة عملية لحالات تآكل في العمليات الهيدروجينية

4-4-3-1: دراسة حالة تآكل المبردات الهوائية للخارج من مفاعل وحدة المعالجة الهيدروجينية للديزل

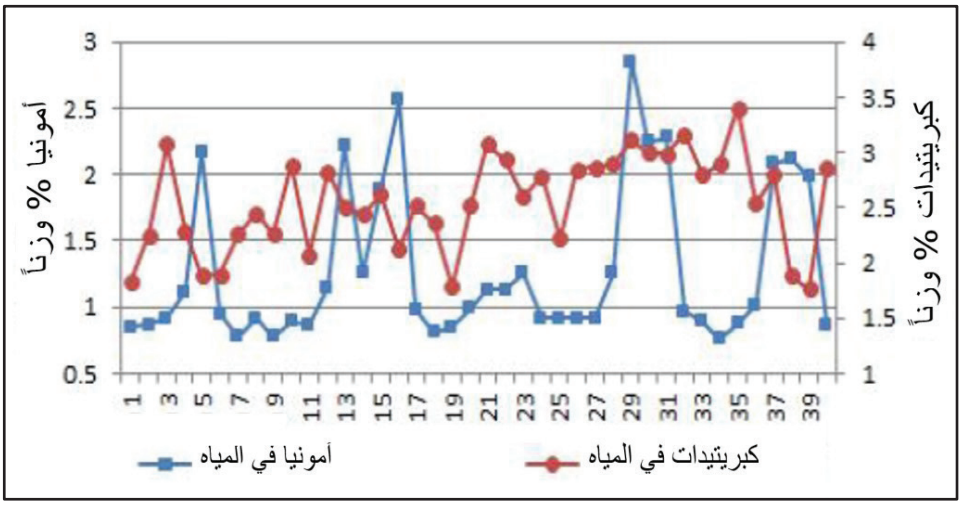
واجهت إحدى وحدات المعالجة الهيدروجينية للديزل مشكلة تآكل وتوضع رواسب في المبردات الهوائية للخارج من المفاعل، وكانت المشكلة شديدة إلى الدرجة التي أدت إلى خفض الطاقة الإنتاجية الفعلية للوحدة نتيجة التوقفات الطارئة التي تكررت بسبب تسرب الهيدروكربونات من الأنابيب المتآكلة، علاوة على خفض الطاقة الإنتاجية للوحدة بسبب عدم إمكانية الوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة لتبريد الخارج من المبردات الهوائية، نتيجة توضع الرواسب على السطوح الداخلية للأنابيب. (Srinivasan, V., 2017)

- وصف المشكلة

أظهرت نتائج تحليل المياه الحامضية الخارجة من فاصل الضغط العالي وجود نسبة عالية من الحديد، مما يدل على وجود تآكل شديد في أنابيب المبردات الهوائية، كما أظهرت الاختبارات وجود اتساخ وتآكل تحت الرواسب نتيجة توضع رواسب ثاني كبريتيد الأمونيوم. يبين الشكل 4-15 محتوى الأمونيا والكبريتيدات في المياه الخارجة من فاصل الضغط العالي.

كما لوحظ أن حقن مياه الغسيل (مياه تغذية المراجل BFW) في الخط الداخل إلى المبردات الهوائية بمعدل أقل من (2%) من كمية الهيدروكربونات الجارية في الخط، وهذا ما أدى إلى تفاقم المشكلة.

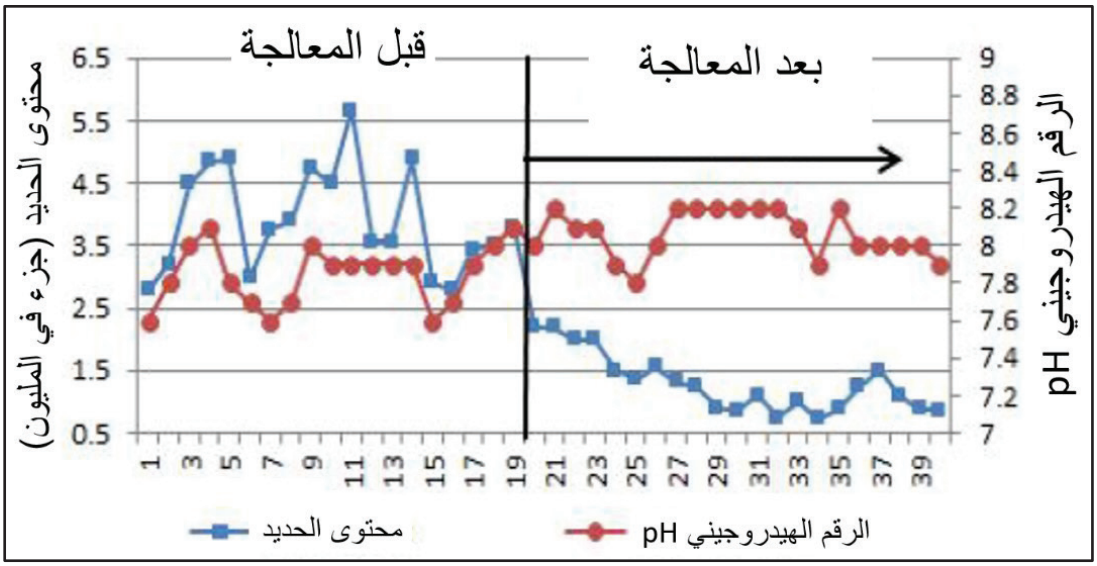
الشكل 4-15: محتوى الأمونيا والكبريتيدات في المياه الخارجة من فاصل الضغط العالي



- **الحلول والتوصيات**

لمعالجة المشكلة تم رفع معدل حقن مياه الغسيل في الخط الداخل إلى المبردات الهوائية إلى (4% وزناً) من كمية الهيدروكربونات الجارية في الخط، مع إضافة مانع تآكل قابل للانحلال بالماء. بعد فترة قصيرة لوحظ حدوث تحسن في المشكلة من خلال انخفاض محتوى الحديد في المياه الحامضية، وانخفاض درجة حرارة الخارج من المبردات الهوائية، مما انعكس ايجابياً على الطاقة الإنتاجية للوحدة. يبين الشكل 4-16 تطور محتوى الحديد في المياه الحامضية الخارجة من فاصل الضغط العالي قبل وبعد معالجة المشكلة.

الشكل 4-16: تطور محتوى الحديد في المياه الخارجة من فاصل الضغط العالي قبل وبعد معالجة المشكلة



4-4-3-2: دراسة حالة تآكل نقري في أنبوب مزيج غازي

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل نقري في أنبوب نقل مزيج غازي يستخدم كوقود في فرن وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

بعد مرور سنة من إدخاله في الخدمة لوحظ وجود ثلاثة ثقوب من الداخل على شكل تآكل نقري Pitting في أنبوب نقل مزيج غازي بدرجة حرارة الجو للحرق كوقود في فرن وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز. يبلغ قطر الأنبوب (12.5 مم) ومصنوع من سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ (SS 304). يبين الشكل 4-17 تآكل نقري في أنبوب نقل مزيج غازي.

الشكل 4-17: تآكل نقري في أنبوب نقل مزيج غازي

بالعودة إلى بيانات ظروف التشغيل تم تسجيل الملاحظات التالية:

- يتكون المزيج الغازي من هيدروجين (39.7%حجماً)، وميثان (16.3%حجماً)، وإيثان (18.7%حجماً)، وبروبان (14.7%حجماً)، وبيوتان (7.4%حجماً) وبنتان (1.3%حجماً)، إضافة إلى الكلوريدات وبخار الماء.
- أشارت تحاليل الرواسب الموجودة في الخط، وهي من نواتج التآكل، إلى أنها تتكون من الحديد (68.6%وزناً)، والكروم (11.4%وزناً)، والنيكل (8.7%وزناً)، والكبريت (7.6%وزناً)، والكلوريدات (3%وزناً).
- إن وجود الكلوريدات وأبخرة الماء في مزيج غازي يحتوي على هيدروكربونات وهيدروجين في درجات الحرارة المنخفضة أدى إلى حدوث تآكل في السطح الداخلي للأنبوب المصنوع من سبيكة الفولاذ المقاوم للصدأ، حيث أن كلوريد الهيدروجين قد تشكل نتيجة انحلال الكلوريدات بالماء.

- الحلول والتوصيات

العمل على منع وجود الكلوريدات وأبخرة الماء في المزيج الغازي. وفي حال تعذر ذلك فيجب استبدال نوع سبيكة الأنبوب من الفولاذ المقاوم للصدأ (SS 304) إلى النوع (AL-6XN، أو (دوبلكس 2205)، أو (SS 317LM).

4-4-3-3: دراسة حالة تشقق هيكل غلاية عمود نزع البيوتان

تتناول هذه الحالة مشكلة تشقق هيكل غلاية عمود نزع البيوتان في وحدة تكسير هيدروجيني للمقطرات الثقيلة. (Das, G., et al., 2010)

- وصف المشكلة

في إحدى وحدات التكسير الهيدروجيني لمزيج من المقطرات الثقيلة بهدف تعظيم إنتاج غاز البترول المسال LPG، وزيت الديزل، لوحظ وجود تشقق في هيكل غلاية أسفل عمود نزع البيوتان Debutanizer reboiler بالقرب من منطقة اللحام. وبعد سحب حزمة الأنابيب وفحص الهيكل بالسائل النافذ Penetration Liquid تبين وجود شق على طول المنطقة المجاورة للحام جسم الغلاية بطول (12 بوصة) وبشكل متعرج. يبين الشكل 4-18 تشقق هيكل غلاية عمود نزع البيوتان في وحدة التكسير الهيدروجيني.

الشكل 4-18: تشقق هيكل غلاية عمود نزع البيوتان في وحدة التكسير الهيدروجيني

من خلال مراجعة ظروف تشغيل الوحدة تبين حدوث ارتفاع كبير في مستوى المياه أسفل وعاء الراجع العلوي لعمود التجزئة الرئيسي، مما أدى إلى فيضان الماء إلى المعدات والأوعية اللاحقة، كعمود فصل النافثا وعمود نزع البيوتان.

بما أن معدن الغلاية والخطوط المتصلة بها غير مصممة لظروف العمل في وسط يحتوي على كبريتيد الهيدروجين فإن التشقق حدث بعد أيام معدودة من وقوع حادثة فيضان المياه الحامضية من وعاء الراجع العلوي لعمود التجزئة الرئيسي.

- الحلول والتوصيات

لتفادي تكرار المشكلة تم التأكيد على ضرورة تكثيف المراقبة المستمرة لظروف التشغيل، والحرص على عدم إدخال مواد أكالة إلى المعدات والأنابيب المصنوعة من معادن أو سبائك غير مؤهلة لمقاومة تأثيرها الأكال. كما تم التأكيد على أهمية إجراء معالجة حرارية للحامات لإزالة الإجهادات الحرارية، وبالتالي تفادي حدوث التشققات في المناطق المتأثرة بحرارة اللحام.

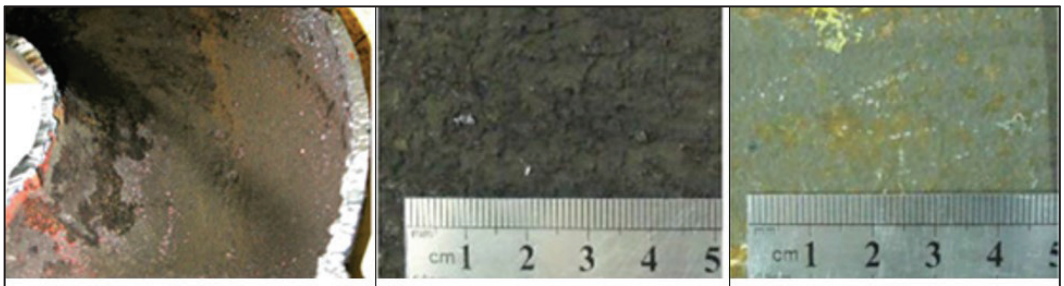
4-4-3-4: دراسة حالة تآكل أنابيب فرن وحدة معالجة هيدروجينية للكيروسين

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل كبريتيدي في درجات الحرارة العالية، وتآكل تحت الرواسب في أنابيب فرن وحدة معالجة هيدروجينية للكيروسين. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

لوحظ تناقص في سماكة جدار أنابيب فرن تسخين الكيروسين القريبة من منطقة الحمل Convection area، بمعدل تآكل (0.6-0.8 مم/السنة)، بعد ست سنوات من دخولها للخدمة. كما لوحظ وجود رواسب على كل من السطحين الداخلي والخارجي للأنابيب. يبين الشكل 4-19 السطحين الداخلي والخارجي لأنبوب فرن وحدة معالجة هيدروجينية للكيروسين.

الشكل 4-19: السطحين الداخلي والخارجي لأنبوب فرن وحدة معالجة هيدروجينية للكيروسين



السطح الخارجي للأنبوب | تكبير السطح الداخلي للأنبوب | السطح الداخلي للأنبوب

لتحديد أسباب المشكلة تم مراجعة ظروف التشغيل، وتحليل الكيروسين، وسجلت البيانات التالية:

- يجري الكيروسين بسرعة (0.5 م/الثانية)، بدرجة حرارة (300 °م)، وضغط (6 بار)، داخل أنابيب الفرن البالغ عددها (104) أنبوب بقياسين، الأول بقطر (40 مم) وسماكة (7.1 ملم)، والثانية بقطر (80 مم) وسماكة (11 مم).
- صممت الأنابيب لتكون من الفولاذ الكربوني (A106 Gr. B.) بنسبة كروم (5% وزناً). ودرجة حرارة السطح الخارجي للأنابيب (400 °م).
- الوقود المستخدم في الفرن هو زيت الوقود Fuel oil في السنوات الثلاث الأولى من الخدمة، ثم استخدم الغاز الطبيعي في السنوات الثلاث التالية.
- يحتوي الكيروسين على غاز الهيدروجين، وكبريت بتركيز (600 ج.ف.م)، ومركبتانات بتركيز (10 ج.ف.م)، وماء (130-150 ج.ف.م)، والرقم الحامضي الإجمالي (0.0092-0.0028 ملغ KOH/غ).
- أظهر الفحص العيني وجود رواسب رمادية على السطح الخارجي للأنابيب، ورواسب سوداء على السطح الداخلي بسماكة (0.6-1.2 مم).
- تتكون الرواسب الخارجية من نواتج تآكل أغلبها من كبريتات الحديد Ferric sulfates، وعناصر أخرى من الكبريت S، والفناديوم V، والنيكل Ni، والسيليكون Si. وبإذابة هذه الرواسب في الماء ينخفض الرقم الهيدروجيني إلى (2.3-2.5). أما الرواسب الداخلية فتتكون من كبريتيدات الحديد Iron Sulfides.
- تحليل معدن الأنابيب أظهر أنها من الفولاذ الكربوني (ASTM A106 Gr. B) بنسبة كروم (0.03-0.11% وزناً) بدلاً من (5%) المطلوبة في التصميم.

من خلال تحليل البيانات تبين وجود تآكل في الجدار الداخلي للأنابيب بسبب المركبات الكبريتية (معظمها من كبريتيد الهيدروجين والمركبتانات)، في درجة حرارة عالية (300 ْم). حيث أن وجود كبريتيد الهيدروجين الناتج عن تفاعل غاز الهيدروجين المذاب في الكيروسين مع الكبريت العضوي هو السبب الرئيسي لحدوث التآكل. وبالعودة إلى منحنيات كوبر- غورمان تبين أن معدل تآكل الفولاذ الكربوني في وسط من الكيروسين يحتوي على كبريتيد الهيدروجين بتركيز (600 ج.ف.م) ودرجة حرارة (300 ْم) يبلغ (0.4 مم/السنة)، أما في درجة الحرارة (400 ْم) فيرتفع إلى (1.75 مم/السنة). وهذا يتوافق مع القيمة التي ظهرت نتيجة الحساب، حيث أن مقدار نقص السماكة بلغ (0.4-0.8 مم/السنة) بالنسبة للسطح الداخلي بعد ست سنوات من الخدمة في وسط كيروسين درجة حرارته (300 ْم). وبما أن درجة حرارة معدن الأنبوب أعلى

من درجة حرارة الكيروسين بمقدار (85-110 ْم) فإن الأنابيب القريبة من لهب الحراقات تتآكل بمعدل أعلى من معدل تآكل الأنابيب البعيدة عن اللهب.

أما سبب تآكل السطح الخارجي للأنابيب فيعود إلى رواسب كبريتات الحديد التي تنحل في رطوبة الجو بعد توقف الفرن وتبريده، فتتشكل بيئة حامضية تسبب تآكل الفولاذ الكربوني.

- الحلول والتوصيات

لمعالجة المشكلة وخفض معدل التآكل تم استبدال معدن الأنابيب بسبيكة أخرى من الفولاذ المقاوم (SS 321)، الحاوية على نسبة كروم أعلى من (5%)، لمقاومة التآكل بكبريتيد الهيدروجين في درجات الحارة العالية.

كما تم التأكيد على ضرورة إزالة الرواسب المتراكمة على السطح الخارجي للأنابيب بعد تبريد الفرن مباشرة، بإجراء عملية غسيل بمحلول الصودا الكاوية تركيز (3% وزناً)، وذلك عند استخدام وقود ثقيل مثل زيت الوقود Fuel oil .

4-4-3-5: دراسة حالة تآكل هيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة في لحام أنابيب وحدة معالجة هيدروجينية لزيت الغاز الفراغي الثقيل

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل هيدروجيني أدى إلى تمزق أنبوب يجري فيه زيت غاز فراغي يحتوي على غاز الهيدروجين في منطقة لحام الكوع قبل دخوله إلى الفرن، نتج عنه حريق هائل بسبب تسرب هيدروكربونات سريعة الاشتعال بدرجة حرارة (280 °م)، مما أدى إلى تدمير معظم المبادلات الحرارية المجاورة لمكان التمزق. (Groysman, A., 2017)

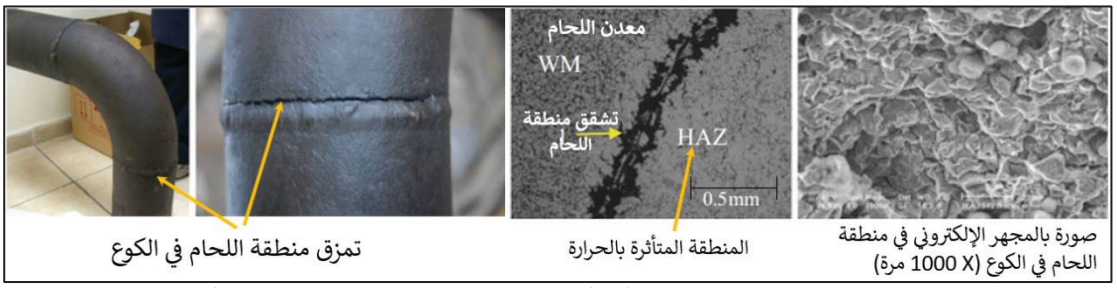
- وصف المشكلة

صمم معدن الأنبوب من الفولاذ الكربوني (A106 Gr. B. sch 80)، والكوع أيضاً من الفولاذ الكربوني (A234 WPB 90 LR BW Sch.80) وبدرجة حرارة (240 °م)، وضغط (46 بار). ويبلغ قطر الأنبوب (100 مم)

حدث تمزق الكوع عند منطقة اللحام بعد مرور 16 عاماً على إدخاله في الخدمة، وبإجراء عملية مسح بالمجهر الإلكتروني لمكان التمزق، وبنسبة تكبير 1000 مرة، تبين وجود تشققات دقيقة في المنطقة الفاصلة بين معدن اللحام والمنطقة المتأثرة بحرارة اللحام، وأن الشقوق بدأت من داخل الأنبوب ثم تمددت إلى أن وصلت إلى السطح الخارجي للأنبوب، وأن

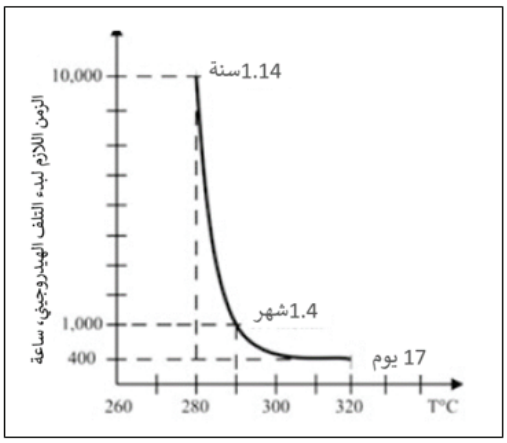
المنطقة المتأثرة بحرارة اللحام تحتوي فقط على الفرايت، وخالية من الكربيد، مما يدل على حدوث تغير في البنية الحبيبية نتيجة إزالة الكربنة Decarburization ، كما لوحظ ارتفاع في القساوة في هذه المنطقة. يبين الشكل 4-20 تمزق منطقة اللحام في كوع الأنبوب الداخل إلى فرن المعالجة الهيدروجينية

الشكل 4-20: تمزق منطقة اللحام في كوع الأنبوب الداخل إلى فرن المعالجة الهيدروجينية



من خلال تحليل البيانات تبين أن أسباب حدوث التمزق تعود إلى أن غاز الهيدروجين الجزيئي يتفكك على سطح الفولاذ إلى هيدروجين ذري، حيث يمكن امتزازه وانتشاره بسهولة داخل الفولاذ عند درجة الحرارة الأعلى من (260 °م)، وهذا يؤدي بالتالي إلى حدوث التقصف الهيدروجيني في الفولاذ الكربوني، أو ما يسمى بالتلف الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة HTHA. وعندما يتعرض الفولاذ الكربوني لهذا التأثير فإنه يفقد خصائصه الميكانيكية ويصبح هشاً سهل الكسر كالزجاج. وحسب مخطط نيلسون فإن درجة الحرارة التي يبدأ عندها الفولاذ الكربوني بالتلف الهيدروجيني عند الضغط (46 بار) هي (260 °م)، وكلما ارتفعت درجة الحرارة تزداد سرعة بدء حدوث التلف. فعلى سبيل المثال، عند الدرجة (280 °م)، وضغط (46 بار) يتوقع بدء حدوث التلف الهيدروجيني بعد (10000 ساعة)، أي (1.14 سنة)، أما عند الدرجة (290 °م) وضغط (46 بار) فالزمن المتوقع يصبح 1000 ساعة أي (1.4 شهر) فقط، وعند الدرجة (320 °م) بنفس قيم الضغط يصبح الزمن المتوقع لبدء التلف (400 ساعة)، أي ما يعادل (17 يوم). يبين الشكل 4-21 العلاقة بين درجة الحرارة وزمن بدء التلف الهيدروجيني للفولاذ الكربوني عند الضغط (46 بار).

الشكل 4-21: العلاقة بين درجة الحرارة وزمن بدء التلف الهيدروجيني للفولاذ الكربوني عند الضغط 46 بار



بالعودة إلى بيانات ظروف التشغيل تبين أن درجة الحرارة الحقيقية للمادة داخل الأنبوب كانت في معظم العام السابق لوقوع التلف (280 ْم)، وأحيانا تصل إلى (320-380 ْم)، وهي أعلى من القيمة التصميمية، والقيمة التي يحدث عندها التقصف الهيدروجيني للفولاذ الكربوني، وهذا يبرر سبب حدوث التلف.

- الحلول والتوصيات

لتفادي تكرار المشكلة تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- التأكيد على عدم رفع درجة حرارة المادة الجارية في الخط الداخل إلى الفرن إلى أعلى من (240 ْم) لتفادي حدوث التقصف الهيدروجيني للفولاذ الكربوني.
- استبدال الفولاذ الكربوني بسبيكة الفولاذ (A182 F11) التي تحتوي على الكروم بنسبة (1.25%)، والموليبديوم بنسبة (0.5%) التي تتميز بمقاومة أعلى للتقصف الهيدروجيني في درجات الحرارة المرتفعة.
- إجراء فحص مجهري للتركيب المعدني metallographic replication في الموقع لكافة اللحامات الموجودة في المبادلات الحرارية والأنابيب التي تعرضت لظروف مماثلة للظروف التي تعرض لها الأنبوب الداخل إلى الفرن للتأكد من سلامة بنيتها التركيبية وعدم وجود إزالة كربنة، أو تشققات في المناطق المتأثرة بحرارة اللحام.

6-3-4-4: دراسة حالة تآكل عام في صواني برج التثبيت بوحدة المعالجة الهيدروجينية للنافثا

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل عام في صواني برج تثبيت النافثا في وحدة المعالجة الهيدروجينية للنافثا. (Groysman, A., 2017)

يعمل برج التثبيت منذ عشرين عاماً، ويبلغ تركيز كبريتيد الهيدروجين في النافثا الداخلة (400 ج.ف.م)، وفي النافثا الخارجة (200 ج.ف.م)، ومعدن هيكل البرج هو الفولاذ الكربوني.

- وصف المشكلة

خلال السنوات الإثني عشر الأولى لتشغيل الوحدة لم تظهر أي مشكلة تآكل إلا أنه في السنوات الثمان الأخيرة تم تحويل النافثا اللقيم إلى النافثا المنتجة من وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC، ومنذ ذلك الوقت بدأت تظهر مشكلات تآكل، وتشكل رواسب كثيفة تتكون

من الكبريتات تسببت في توقيف الوحدة مرات عديدة. ولإزالة الرواسب وتخفيف تراكمها كانت تطبق طريقة الغسيل بمياه تغذية المراجل أثناء وجود البرج في دارة العمل.

أظهر الكشف العيني وجود تآكل عام شديد في الصواني العلوية لبرج التثبيت مع كمية كبيرة من الصدأ، حيث انخفضت سماكة الصينية من (3.5 ملم) إلى (0-0.5 ملم). يبين الشكل 22-4 تآكل الصواني العلوية لبرج تثبيت النافثا في وحدة معالجة هيدروجينية.

الشكل 4-22: تآكل الصواني العلوية لبرج تثبيت النافثا في وحدة معالجة هيدروجينية

وللبحث عن أسباب المشكلة تم إجراء تحليل لمياه الغسيل فوجد أنها تحتوي على الأوكسجين المذاب الذي يؤدي إلى أكسدة كبريتيد الهيدروجين H_2S، فتتشكل حموض الكبريتيك/الكبريتوز التي لها تأثير تآكلي شديد على صواني الفولاذ الكربوني في درجات حرارة مطابقة لدرجة حرارة أعلى البرج (60-80 °م).

- الحلول والتوصيات

لتفادي تكرار المشكلة تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- استبدال الفولاذ الكربوني المستعمل في تصنيع الصواني بسبيكة الفولاذ المقاوم (6-20Mo) أو (3-20Cb).
- عدم استعمال طريقة الغسيل بالماء لتفادي تشكيل حموض الكبريتيك/ أو الكبريتوز.

4-4-3-7: دراسة حالة كلل تآكلي في الأنابيب المزعنفة لمبرد هوائي

تتناول هذه الحالة مشكلة كلل تآكلي في الأنابيب المزعنفة لمبرد هوائي مصنوعة من الفولاذ الكربوني، ومزودة بزعانف من الألمنيوم الصافي بسماكة (0.4 ملم)، في وحدة معالجة هيدروجينية، صمم لتبريد زيت الغاز بدرجة حرارة (140 °م). (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

بعد سنتين من إدخال المبرد في الخدمة أظهر الكشف العيني وجود تحطم في أطراف الزعانف في أماكن عديدة، بسبب الاهتزاز الشديد في أنابيب المبرد، حيث تبين وجود التواء وانفلات في بعض براغي ربط وتثبيت بعض مجموعات الأنابيب على قاعدة المبرد.

كما أظهرت صور المسح بالمجهر الإلكتروني وجود خطوط ناتجة عن الكلل التآكلي على أطراف الزعانف. كما لوحظ وجود رواسب تآكل مكونة من الألمنيوم، والحديد، والأوكسجين، والنحاس والكلور. وهذا يدل على حدوث كلل تآكلي بسبب وجود بيئة أكالة للألمنيوم ترافق مع إجهاد ناتج عن اهتزاز الأنابيب. يبين الشكل 4-23 الكلل التآكلي في أنابيب مبرد هوائي.

الشكل 4-23: الكلل التآكلي في أنابيب مبرد هوائي

- الحلول والتوصيات

لحل مشكلة الكلل التآكلي الناتج عن الإجهاد ووجود بيئة أكالة يجب الحرص على المراقبة المستمرة والعمل على منع أسباب الإجهاد من خلال شد براغي التثبيت بشكل جيد لتفادي حدوث الاهتزاز.

4-5: مشكلات التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز

تهدف عملية التهذيب بالعامل الحفاز Catalytic reforming إلى رفع الرقم الأوكتاني للنافثا المنتجة من وحدة التقطير الجوي والوحدات التحويلية الأخرى لتحويلها إلى غازولين.

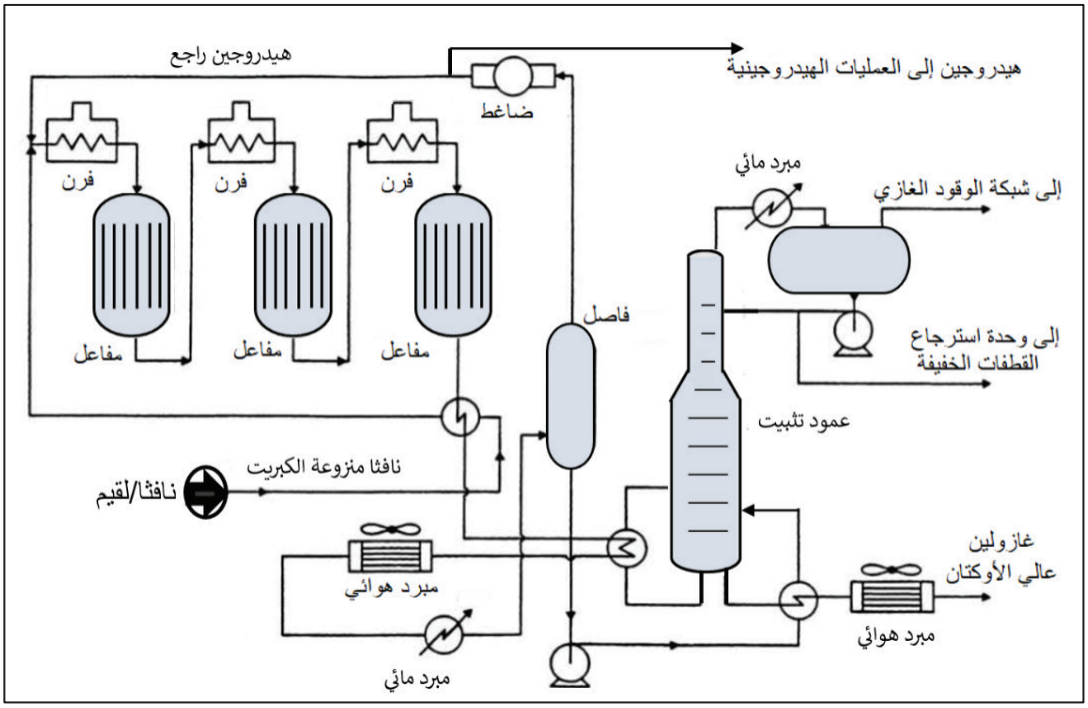
4-5-1: وصف سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز

تسخن النافثا المنزوعة الكبريت Desulfurized Naphtha في مبادل حراري يكتسب الحرارة من المنتج الخارج من المفاعل، حيث يمزج اللقيم مع الهيدروجين ثم يمرر عبر سلسلة

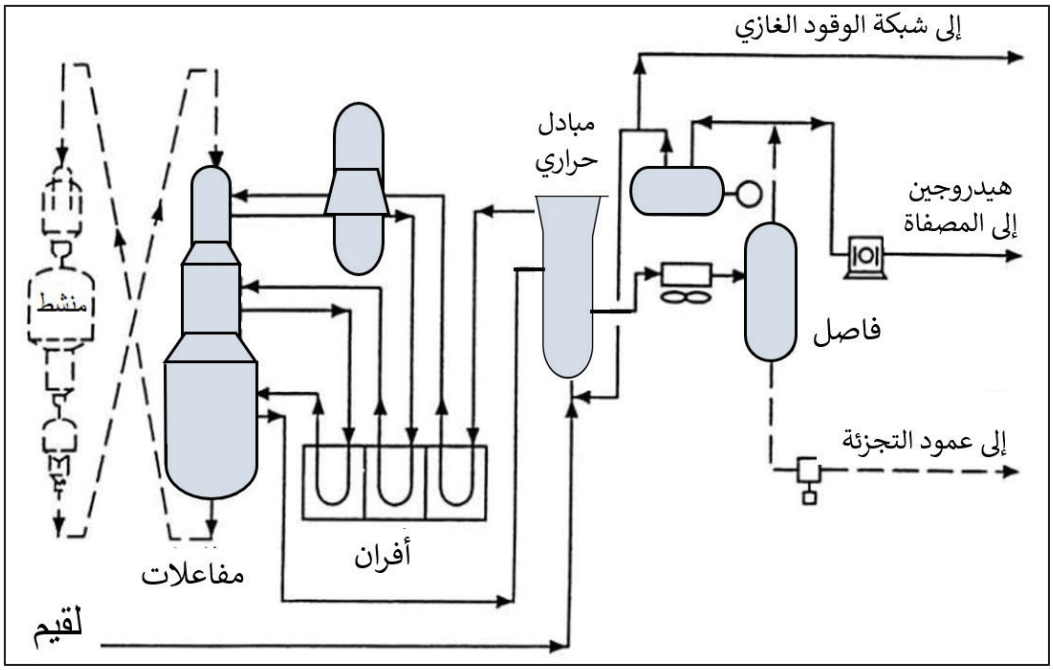
من الأفران والمفاعلات لترتفع درجة حرارتها إلى (540°م). يبرد الخارج من المفاعل في مبادلات حرارية ثم يدخل إلى وعاء الفصل، حيث يفصل الغاز ويفصل إلى المفاعلات، بينما يحول السائل إلى برج التجزئة Fractionator حيث يتم فصل الغازات عن الغازولين عالي الأوكتان Reformate. فيرحل الغاز إلى شبكة الوقود الغازي، بينما يرحل الغازولين عالي الأوكتان إلى الخزانات ثم إلى وحدة المزج لتحضير منتج الغازولين النهائي.

يتكون العامل الحفاز من البلاتينيوم المحمول على السيليكا أو السيليكا ألومينا، ويتم تنشيطه (نزع الكربون المترسب على سطح حبيبات العامل الحفاز) إما بشكل متقطع، حيث يتم توقيف الوحدة كل ثلاثة إلى ستة أشهر، أو بطريقة مستمرة أثناء وجود الوحدة في العمل. يبين الشكل 4-24 مخطط سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المتقطع. كما يبين الشكل 4-25 مخطط سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر.

الشكل 4-24: مخطط سير عملية التهذيب بالعمل الحفاز بالتنشيط المتقطع



الشكل 4-25: مخطط سير عملية التهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر



4-5-2: أنواع التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز

تتعرض معدات عملية التهذيب بالعامل الحفاز إلى ظروف تشغيل قاسية من درجات الحرارة والضغوط، وسرعات عالية، علاوة على وجود مواد أكالة، مثل الهيدروجين، وكبريتيد الهيدروجين، مما يجعلها تواجه العديد من أشكال التآكل، مثل التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية HTHA، والتآكل بكبريتيد الهيدروجين، والتآكل بكلوريد الهيدروجين، والتآكل الإجهادي التشققي SCC، (Craig, H., et al., 2010)

على الرغم من إجراء معالجة هيدروجينية للنافثا قبل إدخالها إلى عملية التهذيب بالعامل الحفاز إلا أن كفاءة العملية ليست كاملة، مما يسمح بدخول آثار من العناصر العضوية التي تحتوي على الكبريت والنتروجين، والتي تتحول بتأثير ظروف عملية التهذيب إلى كبريتيد الهيدروجين والأمونيا. كما يتشكل كلوريد الهيدروجين عندما تتفاعل الكلوريدات التي تخرج من العامل الحفاز مع آثار من المياه.

كما يتشكل كلوريد الأمونيوم الصلب أيضاً على سطوح الأنابيب والمعدات التي يجري فيها المنتج الخارج من المفاعل بعد تبريده. وهذا يؤدي إلى تشكل رواسب يمكن أن تؤدي إلى توقيف الوحدة اضطرارياً.

تستخدم الكلوريدات العضوية لتعزيز فعالية العامل الحفاز، حيث يتحول بعض هذه الكلوريدات إلى كلوريد الهيدروجين، فينتقل جزء منها عبر الأنابيب الخارجة من المفاعل إلى برج التثبيت، بينما يعود الباقي مع هيدروجين التقليب إلى الأفران والمفاعلات. وهذا يؤدي إلى تآكل شديد في الأنابيب المصنوعة من سبائك النحاس (UNS C443001) أثناء عملية التنشيط إذا لم يتم تعديل الغازات الحامضية بواسطة الغسيل بالقلويات.

كما يحدث التآكل النقري في منظومة أعلى برج التثبيت، وفي خطوط المنتجات الخفيفة نتيجة وجود الكلوريدات عندما عند وجودها في بيئة تحتوي على الرطوبة.

وفيما يلي أهم أنواع التآكل التي تحدث في عملية التهذيب بالعامل الحفاز.

4-5-2-1: التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية HTHA[1]

إن ظروف تشغيل عملية التهذيب بالعامل الحفاز من درجات حرارة وضغوط عالية، ووجود الهيدرجين في معظم مراحل العملية، توفر الشروط الملائمة لحدوث التآكل الهيدروجيني في درجات الحرارة العالية، والذي يسبب مشكلات كارثية لمعظم المعادن والسبائك المستخدمة في إنشاء المعدات التي تتعرض لدرجات حرارة مرتفعة بوجود الهيدروجين مثل المفاعلات وأنابيب الأفران.

4-5-2-2: التآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking

يحدث التآكل الإجهادي التشققي في عملية التهذيب بالعامل الحفاز على الأشكال التالية:

- **التآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا**، حيث تتواجد الأمونيا في خطوط الخارج من كل من مفاعل المعالجة الهيدروجينية الأولية للنافثا، ومفاعل التهذيب، وتنحل بالماء مشكلة هيدروكسيد الأمونيوم الذي يسبب تآكلاً من النوع الإجهادي التشققي في سبائك النحاس Copper-base alloys.
- **التآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد Cl-SCC**، يحدث في الجزء الدوار من الضاغط النابذي Centrifugal compressor، نتيجة تعرض رواسب كلوريد الأمونيوم لآثار من الرطوبة والهواء أثناء فتح المعدات بعد توقيف الوحدة.

[1] High Temperature Hydrogen Attack

- **التقصف الهيدروجيني، أو التشقق الكبريتيدي الإجهادي** Sulfide Stress Cracking، والذي يرتبط بالتشقق الناتج عن الكل Fatigue cracking في الأنابيب ذات الأقطار الصغيرة والمجاورة للضواغط، أو بتعطل صمامات ضاغط الهيدروجين الراجع.

4-5-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز

لحماية المفاعلات من التآكل بتأثير ارتفاع درجة الحرارة التي تصل إلى (540°م) تتبع طريقة تبطين جدران المفاعلات بفولاذ حراري Refractory steel، وتغطى بسبيكة الفولاذ المقاوم الأوستنايتي. بعض المصافي تفضل استعمال سبائك منخفضة في هيكل المفاعل تحت الفولاذ الحراري لتفادي تشكل النقاط الملتهبة Hot spots التي تحدث عندما تتسرب الهيدروكرونات إلى هيكل المفاعل نتيجة تشقق البطانة المقاومة للحرارة. (White, R., 1998)

أثناء التشغيل النظامي لعملية التهذيب بالعامل الحفاز تبقى معدلات التآكل في حدها الأدنى، حيث أن درجات الحرارة العالية لا تسمح بتكاثف المواد الأكالة، علاوة على أن المعدات التي تعمل في درجات الحرارة المنخفضة تكون جافة، بحيث لاتتوفر الظروف المناسبة لتحلل الأملاح وتشكيل المواد الأكالة. وتتركز معظم مشكلات التآكل في الوحدة أثناء عمليات التوقيف لإجراء الصيانة. ولتفادي هذه الأنواع من التآكل يتم غسل المعدات أثناء التوقيف بماء يحتوي على 5% من ثاني كربونات الصوديوم Sodium bicarbonate، حيث تساهم قلوية ثاني كربونات الصوديوم بمنع حلمهة كلوريد الأمونيوم عندما تغسل المعدات بالماء.

4-5-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل عملية التهذيب بالعامل الحفاز

تعود أسباب معظم مشكلات التآكل في عملية التهذيب بالعامل الحفاز إلى وجود الهيدروجين في درجات الحرارة المرتفعة، وفيما يلي بعض الأمثلة العملية لهذه المشكلات.

4-5-4-1: دراسة حالة تمزق في أنابيب فرن وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل الأكسدة في درجات الحرارة المرتفعة، أو فرط إحماء طويل المدى في أنابيب فرن وحدة تهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

لتحديد أسباب المشكلة واقتراح الحلول المناسبة أجريت عدة اختبارات وسجلت الملاحظات التالية:

- تجري النافثا داخل أنابيب الفرن بدرجة حرارة (310-330 ْم)، ودرجة حرارة السطح الخارجي للأنابيب (510-720 ْم)، والسطح الداخلي (500 ْم).
- أظهر الكشف العيني لوشيعة الأنابيب السفلية في الفرن وجود تآكل مع شقوق طولية وثقوب على شكل تمزقات على السطح الخارجي للأنابيب.
- إضافة إلى الشقوق لوحظ وجود انتفاخات موضعية وطبقة أوكسيد هشة وسميكة بالقرب من أماكن التمزق. يبين الشكل 4-26 انتفاخ وتشقق أنبوب فرن وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر

الشكل 4-26: انتفاخ وتشقق أنبوب فرن وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر

- عمر الأنابيب منذ دخولها الخدمة تسع سنوات، وهي مصنوعة من سبيكة الفولاذ بنسبة كروم 9% (ASTM A 213 Grade T9, Sch 80).
- أظهر الاختبار الميكانيكي لقساوة سطح الأنبوب قيم تتراوح بين 400-430 $HV_{0.5}$ (فيكر باستعمال حمل قدره 0.5 كغ) في حين أن القيمة القصوى المسموحة للسبيكة المستعملة هي 190 $HV_{0.5}$. كما أظهرت اختبارات تصوير البنية التركيبية للسبيكة انخفاضاً ملموساً في سماكة المناطق الساخنة من الأنبوب مقارنة بالمناطق الباردة.
- طبيعة التلف من الجانبين الداخلي والخارجي للأنبوب متشابهة، وطبقة الأوكسيد تغطي كامل السطح الخارجي للتشقق.

- نواتج التآكل المتشكلة على السطحين الداخلي والخارجي للأنبوب من الجانب الساخن تتكون من الحديد والأوكسجين، والكروم والكبريت، (تبلغ نسبة الكبريت 10-36%).

أشارت الملاحظات السابقة إلى أن نوع التلف هو تآكل في درجات الحرارة العالية (أكسدة) وفرط إحماء طويل المدى، حيث أن بقاء درجة حرارة سطح الأنابيب عند القيمة (720 ْم) خلال السنوات التسع الماضية أدى إلى فرط إحماء الأنابيب، نظراً لأن هذه القيمة قريبة من الدرجة (770 ْم) التي تصبح عندها الأكسدة الحرارية لسبيكة الفولاذ 9% كروم شديدة جداً.

تتكون بنية سبيكة الفولاذ 9%كروم من البينايت المقسى Tempered bainite structure بدرجة قساوة 190 $HV_{0.5}$ (فيكر عند الحمل 0.5 كغ)، في درجات الحرارة المنخفضة، أما عندما تتعرض إلى درجات حرارة مرتفعة ثم تبرد تتحول بنيتها إلى المارتنزايت، وترتفع درجة قساوتها إلى (400-430 فيكر)، ثم تضعف مقاومتها للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة.

مما تقدم نستنتج أن الوشيعة السفلية لأنابيب الفرن قد تعرضت إلى فرط إحماء بسبب سوء توزيع لهب الحراقات، مما أدى إلى حدوث نقاط ملتهبة وانتفاخ في بعض أجزاء الأنابيب، وتآكل أكسدة بسبب ارتفاع درجة الحرارة أدى إلى انخفاض سماكة الأنابيب ثم تمزقها.

- **الحلول والتوصيات**

لمعالجة المشكلة وتفادي تكرارها تم التأكيد على التوصيات التالية:

- تكثيف مراقبة المناطق التي تتعرض لدرجات حرارة مرتفعة وتفتيشها باستمرار للتأكد من وجود قشور ورواسب ناتجة عن التآكل، والعمل على إزالة هذه الرواسب بطرق ميكانيكية أو كيميائية، وتعديل الظروف المؤدية إلى تشكلها.
- المراقبة المستمرة للهب الحراقات وتنظيمها بشكل منتظم في غرفة الاشتعال، بحيث لا يتركز اللهب في منطقة أكثر من غيرها فيؤدي إلى فرط الإحماء.
- إجراء قياس مستمر لدرجة حرارة الأنابيب التي يمكن أن تتعرض لفرط الإحماء.
- قياس قساوة الأنابيب قبل إدخالها في الخدمة، وأثناء التوقفات لإجراء الصيانة الدورية واستبدال الأنابيب التي تزيد قساوتها عن (190 فيكر $HV_{0.5}$ عند الحمل 0.5 كغ).

4-5-4-2: دراسة حالة تآكل أنبوب وصمامات مخرج برج الامتصاص في وحدة تهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل بالحمض في أنبوب وصمامات مخرج برج الامتصاص في وحدة تهذيب بالعامل الحفاز بطريقة التنشيط المستمر. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

يدخل غاز الهيدروجين، الممزوج بنسبة من النيتروجين، والهيدروكربونات، وآثار من كلوريد الهيدروجين، إلى برج امتصاص Absorber tower بدرجة حرارة (44-60 ْم)، بدلاً من القيمة التصميمية التي هي (66 ْم كحد أدنى)، حيث يغسل المزيج الغازي الداخل إلى البرج بمحلول مائي من الصودا الكاوية (تركيز 11% وزناً NaOH)، وذلك بهدف إزالة غاز كلوريد الهيدروجين، الذي يعتبر أحد الملوثات الواجب إزالتها من المزيج الغازي. بعد ذلك يخرج غاز الهيدروجين من البرج بدرجة حرارة (35 ْم) عبر أنبوب مغطى من الخارج بعازل حراري من الصوف المعدني.

يبلغ قطر الأنبوب الخارج من برج الامتصاص (100 ملم)، وهو مصنوع من الفولاذ الكربوني، وكذلك الصمامات المركبة عليه، ولم يطبق عليه أي نوع من الطلاء من الخارج. كما مر على إدخال الأنبوب بالخدمة عام كامل قبل حدوث التلف. أظهر الكشف العيني وجود ثقوب وتشققات، وتآكل شديد في المنطقة المتأثرة بحرارة اللحام بجوار الأنبوب، وفي السطوح الداخلية من الصمامات التي يجري فيها غاز الهيدروجين الخارج من البرج. كما لوحظ توضع طبقات كثيفة من الصدأ في الجانبين الداخلي والخارج للأنبوب والصمامات. يبين الشكل 4-27 تآكل أنبوب الخارج من برج امتصاص كلوريد الهيدروجين.

بمراجعة سجلات نتائج التحاليل الكيميائية لمحلول الصودا الكاوية تبين أن التركيز قد انخفض إلى الصفر عدة مرات، كما أنه استمر لمدة عام يتأرجح بين المجال (0-5%وزناً NaOH)، في حين أن التركيز المطلوب هو (11%وزناً).

كما أظهر تحليل الصدأ الموجود على السطوح الداخلية والخارجية لمنطقة اللحام أنها تحتوي على الحديد والأوكسجين والكلور بنسبة (30% وزناً).

الشكل 4-27: تآكل الأنبوب الخارج من برج امتصاص كلوريد الهيدروجين

- **تحليل أسباب المشكلة**

أدى انخفاض تركيز محلول الصودا الكاوية إلى ضعف كفاءة فصل كلوريد الهيدروجين من الغاز الخارج من برج الامتصاص. وهذا أدى إلى بقاء كلوريد الهيدروجين مع قطرات من الماء في الأنبوب الخارج من المفاعل مما أدى إلى حدوث تآكل شديد في السطح الداخلي للأنبوب على شكل **تآكل عام بحمض الهيدروكلوريك HCL**، وخصوصاً في المناطق المتأثرة باللحام بسبب تباين الخاصة الكهروكيميائية فيها.

كما ساهم انخفاض درجة حرارة الغاز الداخل إلى البرج إلى (44-60 مْم)، بدلاً من الدرجة المطلوبة (66 مْم)، في دخول شوائب إلى البرج والتي كانت تؤدي إلى تشكيل رغوة تسد فراغات الأسرّة داخل البرج والفلاتر المركبة على الأنبوب الخارج منه بالهيدروكربونات المتكاثفة. وهذا ما أدى بالتالي إلى تفاقم المشكلة من خلال تعزيز دخول كلوريد الهيدروجين إلى الأنبوب.

- **الحلول والتوصيات**

لمعالجة المشكلة وتفادي تكرارها تم التأكيد على التوصيات التالية:

- تكثيف المراقبة على تركيز محلول الصودا الكاوية الداخلة إلى برج الامتصاص، وتثبيته عند القيمة المطلوبة (11% وزنا NaOH)، وذلك بهدف المحافظة على كفاءة امتصاص كلوريد الهيدروجين من غاز الهيدروجين الخارج من البرج.
- المحافظة على درجة حرارة المزيج الغازي الداخل إلى البرج أعلى من (66 ْم)، وذلك من خلال تخفيض عدد دورات محرك مروحة المبرد الهوائي المركب على خط الغاز قبل دخوله إلى برج الامتصاص، أو استخدام وشيعة تسخين ببخار الماء.
- المراقبة المستمرة لتركيز كلوريد الهيدروجين في غاز الهيدروجين الخارج من برج الامتصاص، حيث أن أجزاء في المليون من كلوريد الهيدروجين بوجود قطرات بسيطة من الماء تؤدي إلى حدوث تآكل شديد جداً في الأنابيب والصمامات المصنوعة من الفولاذ الكربوني.
- استبدال سبيكة الفولاذ الكربوني المستخدمة في أنبوب وصمامات خط الغاز الخارج من برج الامتصاص بسبيكة الفولاذ من نوع دوبلكس (SAF 2205) التي تتميز بمقاومتها الممتازة لحمض الهيدروكلوريك.

3-4-5-4: دراسة حالة تآكل نقري في حزمة أنابيب مبادل حراري في وحدة تهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل نقري Pitting في حزمة أنابيب مبادل حراري مصنوعة من سبيكة الفولاذ المقاوم (SS 410) في وحدة تهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر. (Brear, J., & Williamson, J. 2007)

- **وصف المشكلة**

أثناء إجراء تجارب التشغيل الأولي لوحدة تهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر لوحظ حدوث تسرب في حزمتي أنابيب مبادلين حراريين، وبعد فتح المبادلين لإجراء الكشف تبين وجود ثقوب ونقرات Pitts على سطح العديد من أنابيب الحزمتين. كما لوحظ توضع رواسب على السطوح الخارجية للأنابيب، وعلى صفيحة ربط حزمة الأنابيب، وعلى مدخل الحزمة.

أظهرت اختبارات المسح بالمجهر الإلكتروني[1] SEM توضع نواتج تآكل في قاع النقرات والفجوات الموجودة على سطح أنابيب الحزمتين. وبأخذ عينة من نواتج التآكل وتحليلها كيميائياً تبين أنها تحتوي على الحديد، والكروم، والأوكسجين، والكلور بنسبة (1.5% وزناً) تقريباً. كما لوحظ وجود تآكل عام في صفائح ربط حزمتي المبادل المصنوعة من الفولاذ الكربوني. يبين الشكل 4-28 التآكل في حزمتي أنابيب مبادل حراري، في وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر.

الشكل 4-28: التآكل في حزمتي أنابيب مبادل حراري في وحدة التهذيب بالعامل الحفاز بالتنشيط المستمر

صورة بالمجهر الالكتروني لنقرة مغطاة بالصدأ (تكبير 80 مرة)	صدأ على فوهة مدخل حزمة الأنابيب	نقر وصدأ على الأنابيب

- **تحليل أسباب المشكلة**

بالعودة إلى سجل تاريخ حزمتي المبادلين الحراريين تبين أنه قد تم اختبار احكامهما بالضغط باستخدام المياه قبل إدخالهما في الخدمة بعامين، دون إجراء تحليل للمياه للتأكد من محتوى الكلوريدات، وتركت المياه التي تحتوي على الكلوريدات راكدة داخل الحزمتين دون تصفية طوال هذه المدة.

وبما أن حزمتي الأنابيب مصنوعة من الفولاذ المارتنزايتي (410) التي تحتوي على نسبة عالية من الكروم (12%) فإنها شديدة التأثر بالتآكل النقري في وسط مائي يحتوي على الكلوريدات بتركيز أعلى من (5 ج.ف.م).

- **الحلول والتوصيات**

لتفادي تكرار المشكلة يمكن اتباع التوصيات التالية:

[1] Scanning Electron Microscope

- استعمال مياه نقية لا يزيد تركيز الكلوريدات فيها عن (5 ج.ف.م)، أثناء اختبار الإحكام بضغط الماء لحزم أنابيب المبادلات المصنوعة من الفولاذ المارتنزايتي (410).
- في حال استخدام ماء يحتوي على كلوريدات بتركيز أعلى من (5 ج.ف.م) في عمليات اختبار احكام حزم المبادلات يجب تصفية الماء فوراً بعد انتهاء عملية الاختبار، وغسل الحزم بماء نظيف (لا يزيد تركيز الكلوريدات فيه عن 5 ج.ف.م)، ثم ملئها بوقود الديزل أثناء فترات التخزين الطويلة.

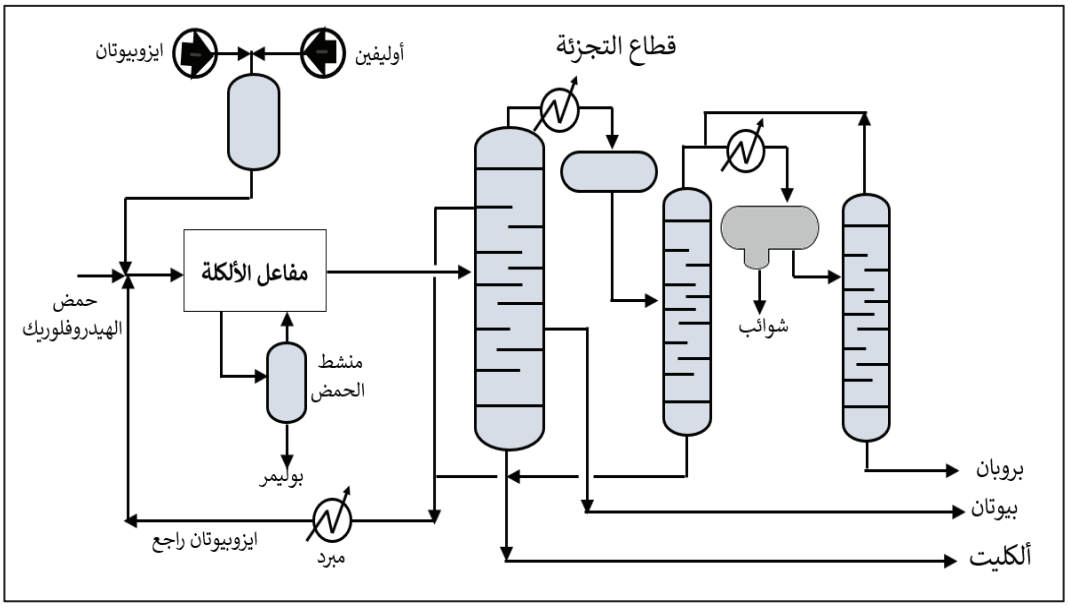
4-6: مشكلات التآكل في عملية الألكلة

تهدف عملية الألكلة إلى إنتاج مكون عالي الرقم الأوكتاني يستعمل للمزج مع منتج الغازولين النهائي، وذلك من خلال تفاعل الإيزو بيوتان مع الأوليفينات مثل (البيوتين، والبيوتيلين، والبروبين، والبروبيلين... إلخ) فينتج إيزوبارافين يسمى ألكيليت Alkylate. ويستخدم حمض الكبريت أو حمض الهيدروفلوريك كعامل حفاز في العملية.

4-6-1: سير عملية الألكلة

يدخل الإيزوبيوتان والأوليفين وحمض الهيدروفلوريك إلى المفاعل، وبما أن التفاعل ناشر للحرارة Exothermic فقد زود المفاعل بمبادل حراري يحتوي على حزمة أنابيب يمر داخلها مياه تبريد للمحافظة على درجة الحرارة أدنى من (37.7 °م). بعد ذلك يرحل مزيج الهيدروكربونات والحمض إلى وعاء ترقيد Settler لفصل الحمض وإعادة تدويره إلى المفاعل. أما الهيدروكربونات التي تحتوي على نسبة من الحمض المنحل فترحل إلى أبراج تجزئة لفصل منتجات العملية، حيث يفصل في البرج الأول الإيزوبيوتان غير المتفاعل ويعاد إلى المفاعل. أما منتج أعلى البرج الذي يتكون من منتجات خفيفة غير متفاعلة فيكثف لترحل إلى برج تجزئة آخر، بينما يعاد الحمض المتكاثف إلى المفاعل. يبين الشكل 4-29 مخطط سير عملية الألكلة.

الشكل 4-29: مخطط سير عملية الألكلة



يرحل منتج عملية الألكلة من أسفل برج التجزئة إلى قسم إزالة آثار الحمض ثم إلى التخزين. أما منتجات أعلى برج التجزئة غير المتفاعلة فترحل إلى برجي فصل البروبان والبيوتان، ثم برج فصل حمض الهيدروفلوريك.

كافة منتجات العملية تخضع لعملية تنقية لتخفيض محتوى الفلوريدات إلى أدنى من (1-10 ج.ف.م وزناً)، وذلك بإمرارها على هيدروكسيد البوتاسيوم المائية أو الصلبة.

ولإعادة استعمال حمض الهيدروفلوريك يمرر على وحدة تنشيط لفصل المياه والزيوت العالقة فيه. وهذه العملية يمكن إجراؤها بشكل مستمر أو متقطع.

4-6-2: أنواع التآكل في عملية الألكلة

تصنع معظم معدات وحدة الألكلة من الفولاذ الكربوني، وذلك بسبب أن درجة حرارة المواد الهيدروكربونية أخفض من (65 °م). كما أن تركيز حمض الهيدروفلوريك العالي (أعلى من 80%) يؤدي إلى تشكيل طبقة واقية من رواسب الفلوريد. أما في الأماكن التي تكون فيها درجة حرارة الحمض عالية، مثل دارة تنشيط الحمض) فتستعمل سبيكة مقاومة للحموض في هذه الدرجة التي تحتوي على النحاس والنيكل بنسبة (30/70%) مثل السبيكة (UNS C71500). كما تستعمل هذه السبيكة لتصنيع المفاعل وأنابيب المبادلات الحرارية.

كما تتعرض أبراج الفصل المصنوعة من الفولاذ الكربوني إلى تلف هيدروجيني ناتج عن وجود آثار من حمض الهيدروفلوريك، مثل التقرح الهيدروجيني، والتشقق الناتج عن الهيدروجين HIC.

ولتفادي مشكلات التآكل في عملية الألكلة يمكن اتخاذ الإجراءات التالية:

- المحافظة على تركيز عالي للحمض، من خلال الاهتمام بعملية إزالة الرطوبة من اللقيم حتى لا تختلط مع الحمض وتؤدي إلى خفض تركيزه، وبالتالي تعريض معدات وحدة الألكلة إلى تآكل شديد.
- تطبيق طريقة تبطين أبراج الفصل بسبيكة النحاس مع النيكل 400 (UNS N04400) لحمايتها من التقرح الهيدروجيني، والتشقق الناتج عن الهيدروجين.

4-7: مشكلات التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC

تجري عملية التكسير الحراري بمساعدة عامل حفاز Catalyst مصنوع من الزيوليت المحمول على الألومينا النشطة والسيليكا والطمي، وغيرها ... تهدف العملية إلى تحويل أنواع عديدة من اللقائم مثل زيت الغاز الثقيل المنتج من وحدات التقطير، أو من عملية كسر اللزوجة Vis-breaking، أو التفحيم، أو زيت الوقود المنتج من وحدات التقطير، للحصول على منتجات خفيفة عالية الأوكتان تستعمل للمزج مع منتج الغازولين النهائي، إضافة إلى لقائم لصناعة البتروكيماويات.

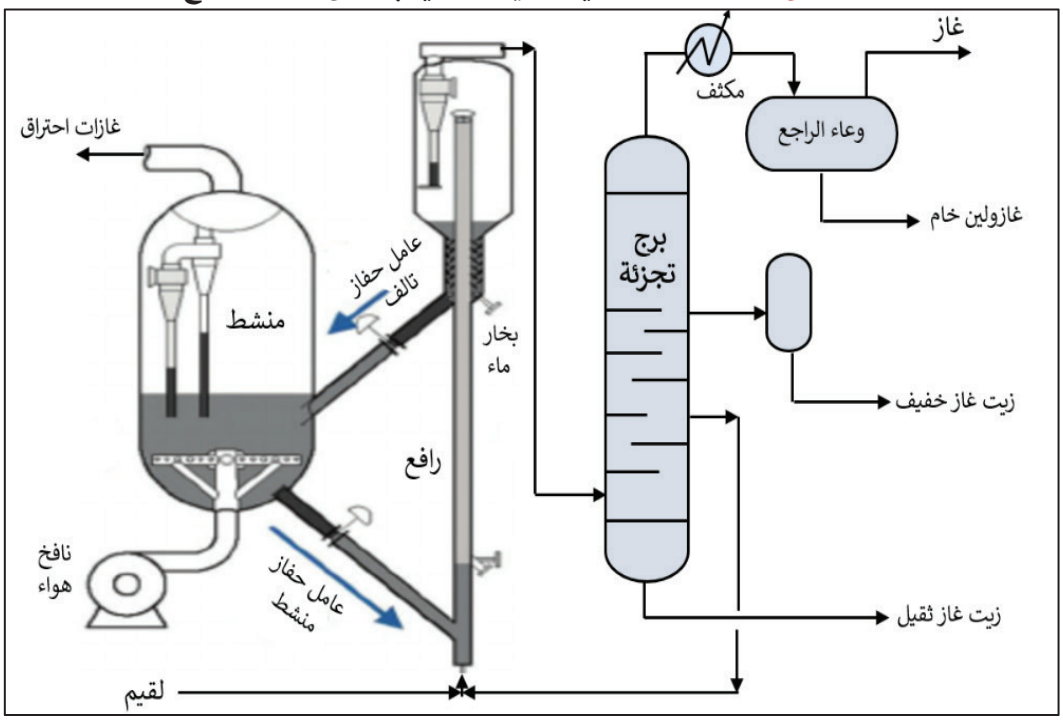
4-7-1: سير عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع

يدخل اللقيم إلى المفاعل عبر الرافع Reiser الذي يتم فيه تسخين اللقيم الممزوج مع الراجع من أسفل برج التجزئة، بواسطة الحرارة المسترجعة من العامل الحفاز الخارج من المنشط لتصل إلى المجال (493-527 °م). وقد تحتوي الوحدة على رافعين الأول للقيم الداخل إلى الوحدة، والثاني للراجع من برج التجزئة.

ترحل الأبخرة المنطلقة من أعلى المفاعل إلى برج تجزئة لفصلها إلى منتجات، حيث يفصل الغاز وغاز البترول مسال، والنافثا من الأعلى، بينما يسحب زيت الغاز من وسط البرج، ومن الأسفل يسحب الزيت الثقيل.

يحقن بخار الماء في وسط المفاعل لتعزيز فصل المركبات الهيدروكربونية، بينما يهبط العامل الحفاز إلى المنشط، حيث تصل فيه درجة الحرارة إلى (566-760 °م) لحرق الكوك ومركبات الكبريت المترسبة على العامل الحفاز. وتسحب غازات الاحتراق إلى مرسب لفصل الجسيمات الدقيقة ثم ترحل إلى مرجل لاسترجاع الحرارة والاستفادة منها في توليد بخار الماء. أما العامل الحفاز المنشط فيعاد إلى المفاعل عبر الرافع. يبين الشكل 4-30 مخطط سير عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع.

الشكل 4-30: مخطط سير عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع



4-7-2: أنواع التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع

من أكثر مشكلات التآكل التي تحدث في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع هي المشكلات الناتجة عن الأكسدة، والسلفدة، والتعرية، والكربنة Carburization، والغرفتة Graphitization، نظراً لارتفاع درجة الحرارة في المفاعل والمنشط.

4-7-2-1: الأكسدة في درجات الحرارة العالية

يحدث تآكل الأكسدة في درجات الحرارة العالية في الأجزاء الداخلية للمنشط وفي منظومة غازات الاحتراق الخارجة من المنشط، حيث تصل درجة الحرارة الى (540 °م).

4-7-2-2: السلفدة في درجات الحرارة العالية

يتشكل كبريتيد الهيدروجين H_2S في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع في كل من فرن تسخين اللقيم، وفي المفاعل نتيجة التحلل الحراري لمركبات الكبريت العضوية الموجودة في اللقيم. كما يزداد التأثير الأكال لكبريتيد الهيدروجين في درجات الحرارة الأعلى من (285 ْم)، وبتركيز أعلى من (1 ج.ف.م).

يحدث تآكل السلفدة في درجات الحرارة العالية في الفرن والأنابيب الواصلة إلى المفاعل، وفي المبادلات الحرارية ومقاطع برج التجزئة التي تكون فيها درجة الحرارة أعلى من (285 ْم).

كما يتعرض الأنبوب الواصل بين المفاعل وبرج التجزئة للتشقق الناتج عن الكلل Fatigue cracking بسبب الإجهادات الحرارية الناشئة عن فرق درجة الحرارة بين بداية ونهاية الأنبوب. أما الأجزاء الداخلية لبرج التجزئة فتتعرض إلى تآكل السلفدة Sulfidation، والغرفتة نتيجة الحرارة العالية[1].

4-7-2-3: الكربنة في درجات الحرارة العالية

تحدث الكربنة Carburization عندما يتعرض المعدن أو السبيكة لدرجة حرارة أعلى من (540 ْم) فيمتص الكربون من البيئة المحيطة به، وبالتالي فإن الكربون (الفحم البترولي-Petroleum Coke) المترسب على سطح معدات عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع يتفاعل مع المعدن ليشكل كربيدات المعدن Metal carbides. وتلاحظ هذه المشكلة في الأجزاء الداخلية لكل من المفاعل والمنشط. (Craig, H., et al., 2010)

4-7-2-4: الغرفتة في درجات الحرارة العالية

تحدث الغرفتة Graphitization عندما يتعرض الفولاذ الكربوني إلى درجة حرارة تصل إلى (425 ْم)، والفولاذ الحاوي على الكربون-موليبدنوم إلى (455 ْم)، وتظهر في سيكلونات المفاعل، وفوهة دخول اللقيم إلى برج التجزئة، والمناطق المجاورة لهيكل البرج، وفي الأماكن التي تتعرض فيها مواد العزل الحراري للتلف، مثل المفاعل والأجزاء الداخلية للمنشط، أو خطوط نقل العامل الحفاز.

[1] High-temperature graphitization

4-7-2-5: التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني

لا تتواجد الحموض البوليثيونية، التي تتكون من حموض الكبريت المؤكسدة جزئياً، في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع أثناء التشغيل النظامي، باستثناء المنشط ومناطق عبور غازات الاحتراق، لكنها تتشكل أثناء توقيف الوحدة نتيجة أكسدة كبريتيد الحديد بوجود الرطوبة وأوكسجين الهواء الجوي.

يظهر التآكل الإجهادي التشققي بالحمض البوليثيوني في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع في الأجزاء الداخلية للمنشط، والصمامات، وفوهات سحب العامل الحفاز المصنوعة من الفولاذ من سلسلة 300، وفي خطوط عبور غازات الاحتراق، ووصلات التمدد Expansion joints.

4-7-2-6: التآكل بالتعرية

إضافة إلى التآكل الناتج عن ارتفاع درجة الحرارة، يتعرض كل من المفاعل والمنشط إلى تآكل بالتعرية نتيجة حركة حبيبات العامل الحفاز، وللتغلب على هذه المشكلة يتم تبطين سطوح هيكل هذه المعدات بمواد مقاومة للتعرية.

تتعرض منطقة أسفل البرج إلى التآكل بالتعرية بتأثير الحبيبات الدقيقة المحمولة من العامل الحفاز. ويتركز تأثير التعرية في الأنابيب والمعدات والمضخات والمبادلات الحرارية التي يجري فيها منتج أسفل البرج، إضافة إلى تعرض المنطقة للتآكل الكبريتيدي في درجات الحرارة العالية [1] (API, 2019)

4-7-2-7: التقرح الهيدروجيني

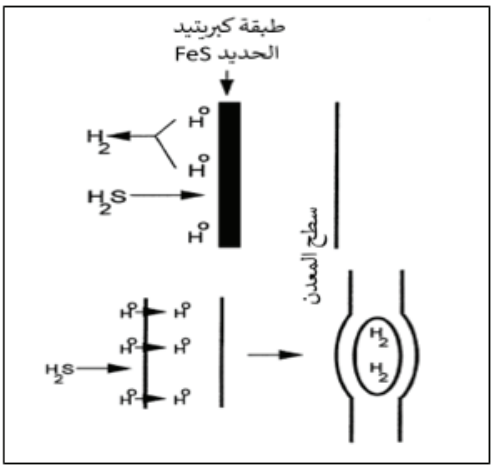
يحدث التقرح الهيدروجيني في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع بسبب وجود سيانيد الهيدروجين الذي يتشكل نتيجة تفاعلات تكسير مركبات النيتروجين.

يبدأ التقرح الهيدروجيني عندما يتشكل ثاني كبريتيد الأمونيوم Ammonium Bisulfide ثم يتفكك إلى شوارد الأمونيوم وثاني كبريتيد. وهذه الشوارد تتفاعل مع الحديد فتتشكل طبقة كبريتيد الحديد FeS وينطلق الهيدروجين الجزيئي. وبوجود السيانيدات تتحطم

[1] High-temperature H_2S corrosion

طبقة كبريتيد الحديد الهشة من خلال تشكيل مركب فيروسيانيد الأمونيوم Ammonium Ferro-Cyanide الذي يعزز التقرح الهيدروجيني. يبين الشكل 4-31 دور طبقة كبريتيد الحديد في حماية المعدن من التقرح الهيدروجيني. (Srinivasan, V., 2017)

الشكل 4-31: دور طبقة كبريتيد الحديد في حماية المعدن من التقرح الهيدروجيني



4-7-3: طرق معالجة التآكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع

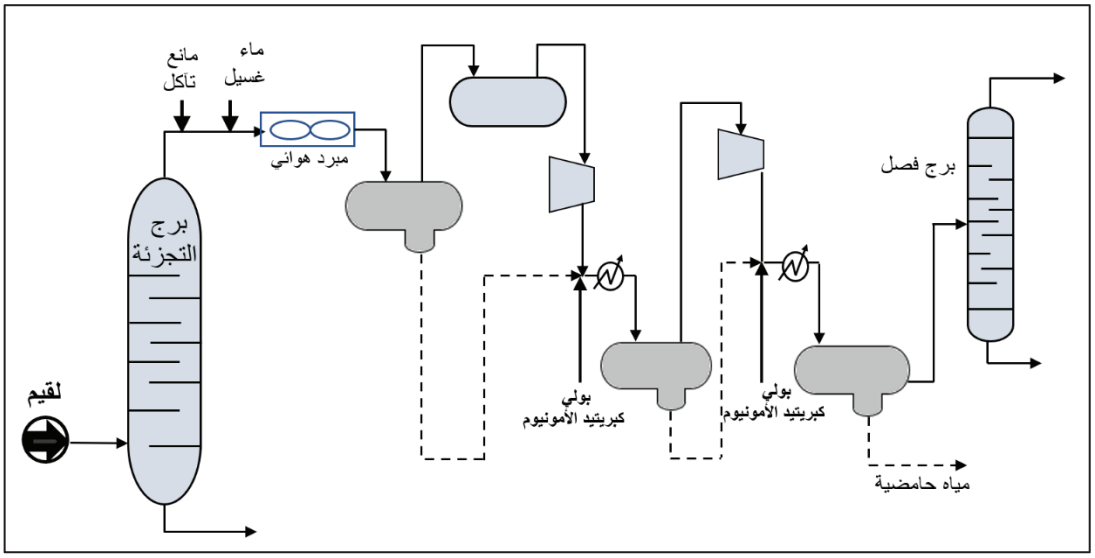
تعتمد طرق التحكم بالتآكل في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع على مبدأ تغيير ظروف التشغيل، وتخفيف تركيز المواد الحامضية الأكالة، واستعمال مواد مانعة للتآكل.

يعود سبب تكون معظم المواد الأكالة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع إلى ارتفاع تركيز مركبات الكبريت والنيتروجين والكلوريد في النفط الخام. وعلى الرغم من أن بعض هذه المواد لا يمكن تخفيفها، مثل الكبريت والنيتروجين، إلا أن مواد أخرى يمكن تخفيفها مثل كلوريد الهيدروجين، وذلك من خلال تحسين كفاءة فاصل الأملاح في وحدة تقطير النفط الخام.

يمكن التحكم بنسبة كلوريد الصوديوم في لقيم وحدة التكسير بالعامل الحفاز من خلال ضبط معدل حقن الصودا الكاوية التي تستخدم لتعديل حموضة النفط الخام في إطار برنامج التحكم بالتآكل في منظومة أعلى برج التقطير الجوي. كما يمكن تخفيف تأثير المواد الأكالة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع بحقن مانع تآكل من نوع الأمينات، وتطبيق طريقة حقن مياه الغسيل في منظومة أعلى برج التجزئة.

لتخفيف تركيز السيانيد يحقن البولي كبريتيد الأمونيوم Ammonium Poly-Sulfide (كاسح السيانيد) في الأنبوب الخارج من مراحل ضاغط الغاز الرطب قبل المبرد، لتحويل السيانيد إلى ثيوسيانات Thiocyanate، وهي مادة تفاعلها ضعيف جداً مع طبقة كبريتيد الحديد FeS الواقية، وبالتالي يمكن الحد من ظاهرة التقرح الهيدروجيني. يبين الشكل 4-32 مخطط حقن المواد الكيميائية ومياه الغسيل في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع.

الشكل 4-32: مخطط حقن المواد الكيميائية ومياه الغسيل في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع



المصدر: Srinivasan, V., 2017

للوقاية من تآكل السلفدة تستخدم سبيكة الفولاذ الحاوية على (5كروم ½ موليبديوم) كحد أدنى في تصنيع التوصيلات وحزم أنابيب المبادلات الحرارية، أو كبطانة لهياكل كل من المفاعل وبرج التجزئة. (Craig, H., et al., 2010)

أكثر السبائك المستخدمة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع هي مجموعات (304)، و (321)، و(347)، إضافة إلى بعض المجموعات (405)، و(410). ويمكن استعمال سبائك الفولاذ الأوستنايتي نظراً لمقاومتها الممتازة لتفاعلات الأكسدة والسلفدة، ولتأثيرات درجة الحرارة المرتفعة. كما تصنع صفائح توزيع العامل الحفاز Grids، وخط غازات الاحتراق في المنشط من الفولاذ الأوستنايتي لحمايتها من الأكسدة بتأثير درجات الحرارة المرتفعة.

وللوقاية من حدوث الغرفتة في درجات الحرارة العالية تستعمل سبائك الفولاذ الحاوية على الكروم - موليبديوم بدلاً من الفولاذ الكربوني، أو عزل السطوح المعدنية بمواد مقاومة للحرارة لحمايتها من التعرض لدرجات الحرارة العالية.

وللوقاية من التآكل التشققي الإجهادي بالحمض البوليثيوني في وحدة التكسير بالعامل الحفاز تتبع الإجراءات التالية:

- استعمال سبائك مقاومة للتحسس، مثل الفولاذ الحاوي على نسبة منخفضة من الكربون، أو الأنواع المثبتة من سلسلة الفولاذ (300).
- منع تماس الحموض الكبريتية مع سبائك الفولاذ الحساسة للحموض.
- منع تشكل الحموض البوليثيونية.

- اتخاذ الإجراءات الوقائية أثناء توقيف الوحدة لإجراء الصيانة، وأهمها:
  - عدم استخدام الماء لغسيل المعدات في المناطق التي يحتمل فيها تشكل الحموض البوليثيونية.
  - استعمال وصلات تمدد وصمامات مطلية بمواد مقاومة للحموض البوليثيونية.

وللوقاية من التآكل بالتعرية تتبع الإجراءات التالية:

- الحد ما أمكن من اضطراب حركة العامل الحفاز وانتقاله من المفاعل إلى برج التجزئة.
- استعمال أنواع بطانة صلبة مقاومة لعوامل التعرية.
- استعمال بطانة مضاعفة للحصول على حماية أفضل. إلا أن التكلفة العالية للبطانة المزدوجة تجعل خيار استخدام طبقة واحدة عالية السماكة مدعمة بسبيكة الفولاذ (304) أكثر اقتصادية.
- تركيب حلقات تصفية فولاذية على فوهة مبرد غازات الاحتراق الخارجة من المنشط، وفوهة دخول منتج أسفل برج التجزئة إلى المبادلات الحرارية لالتقاط حبيبات العامل الحفاز.

4-7-4: دراسة حالة: تآكل بالتعرية في صمام على أنبوب منتج أسفل برج التجزئة الرئيسي في وحدة تكسير بالعامل الحفاز المائع

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل بالتعرية في قاعدة صمام تحكم بكمية منتج أسفل برج التجزئة الرئيسي في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC.(Groysman, A., 2017)

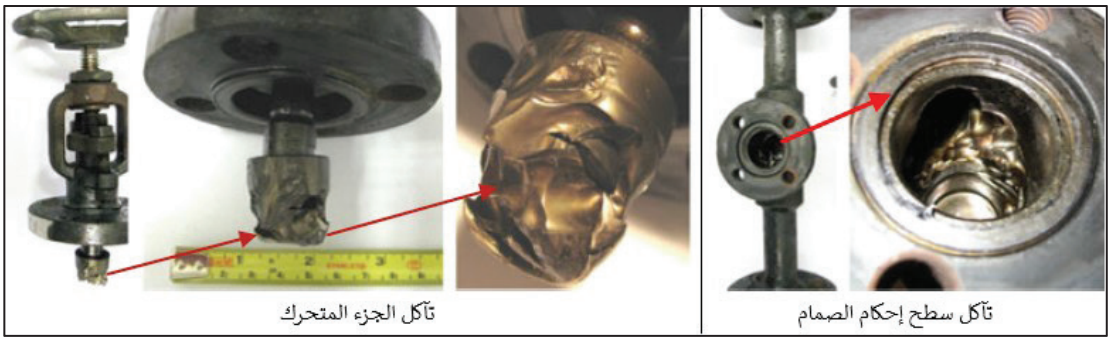
- وصف المشكلة

بعد خمسة شهور من إدخاله في دارة العمل لوحظ وجود تآكل بالتعرية في صمام التحكم بكمية زيت الوقود المنتج من أسفل برج التجزئة الرئيسي في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع بدرجة حرارة (367 °م) وضغط (9.7 بار).

بإجراء الفحص العيني تبين أن سبب المشكلة هو دخول حبيبات العامل الحفاز الصلبة مع المنتج، ما أدى إلى حدوث تآكل بالتعرية شديد في الجزء المتحرك الداخلي، وسطح إحكام الصمام المصنوع من سبيكة الفولاذ (ASTM A182 Gr. F5) التي تحتوي على (5% كروم).

يبين الشكل 4-33 تآكل صمام التحكم بكمية منتج أسفل برج التجزئة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع.

الشكل 4-33: تآكل صمام التحكم بكمية منتج أسفل برج التجزئة في وحدة التكسير بالعامل الحفاز المائع



- الحلول والتوصيات

لتفادي تكرار المشكلة تم اتخاذ الإجراءات اللازمة لمنع تسرب حبيبات العامل الحفاز من المفاعل. كما تم استبدال سبيكة الصمام بنوع مقاوم للتآكل بالتعرية مثل سبيكة (ستيللايت Stellite 720) التي تحتوي على (33% كروم)، أو (كولمونوي Colmonoy 6) التي تحتوي على (14% كروم).

4-8: مشكلات التآكل في عملية التفحيم المؤجل

تستخدم عملية التفحيم المؤجل كنوع من عمليات التكسير الحراري لتحويل البواقي الثقيلة لعملية التقطير الجوي أو الفراغي للنفط الخام إلى قطفات خفيفة تصلح لقائم لعمليات يمكن من خلالها الحصول منتجات عالية القيمة، كالكيروسين والغازولين وغاز البترول المسال LPG، بينما يتخلف من العملية منتج صلب يسمى فحم بترولي Petroleum coke.

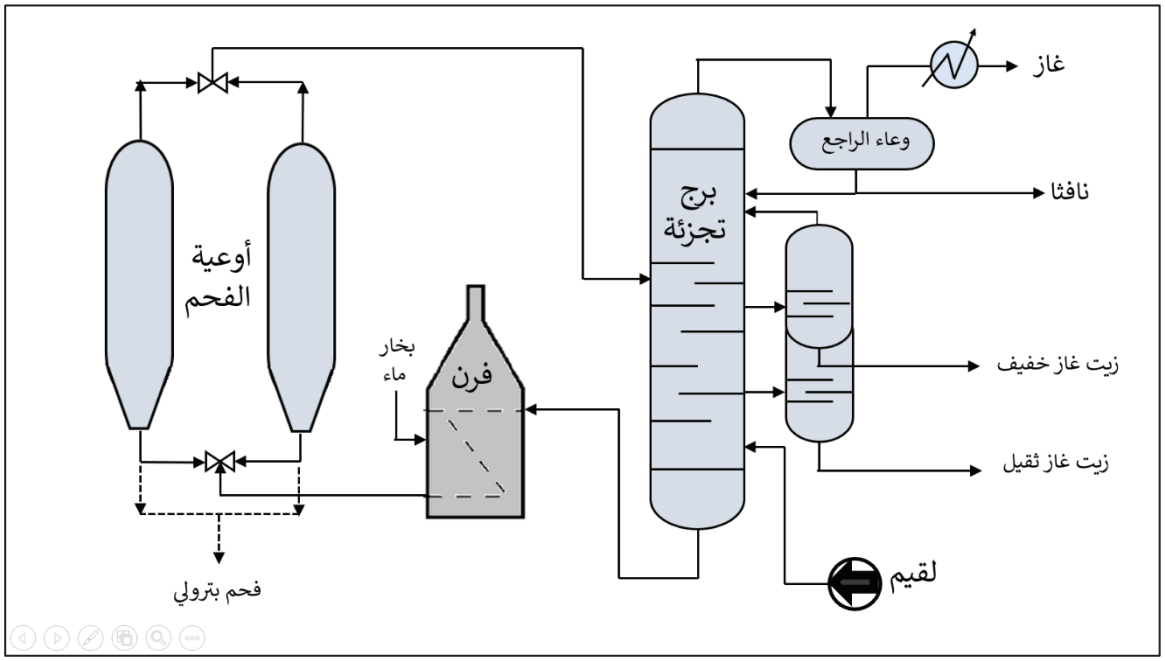
4-8-1: سير عملية التفحيم المؤجل

يدخل اللقيم إلى الجزء السفلي من برج التجزئة Fracunator، مابين الصينيتين الثانية والرابعة. تسحب السوائل من أسفل البرج إلى فرن لرفع درجة حرارتها إلى 496 ْم. ويحقن بخار الماء في أنابيب الفرن لرفع سرعة جريان المزيج المكون من السائل الهيدروكربوني مع بخار الماء، بهدف تفادي تشكل الفحم البترولي داخل أنابيب الفرن. بعد ذلك يدخل اللقيم الساخن إلى أحد أوعية الفحم Coke drum، فتنطلق الأبخرة الهيدروكربونية الناتجة عن التكسير الحراري من أعلى الوعاء لتدخل إلى برج التجزئة، بينما يترسب الفحم البترولي داخل الوعاء.

بعد أربع وعشرين ساعة يحول اللقيم إلى الوعاء الثاني الموجود في وضعية التحضير لإجراء عمليات تفريغ الوعاء الأول وتكسير الفحم إلى قطع صغيرة بواسطة مضخة ماء عالية الضغط وإخراجه من أسفل الوعاء إلى منطقة التخزين والشحن، ثم يعاد تجهيز الوعاء لاستقبال اللقيم مرة أخرى.

في برج التجزئة تنفصل الأبخرة القادمة من وعاء الفحم إلى عدة منتجات، مثل قطفات التكسير الخفيفة، والنافثا، وزيت غاز التفحيم الخفيف LCGO، وزيت غاز التفحيم الثقيل HCGO. وترحل هذه المنتجات إلى عمليات لاحقة لمعالجتها وتحسين مواصفاتها لتصبح قابلة للتسويق والاستهلاك. يبين الشكل 4-34 مخطط سير عملية التفحيم المؤجل

الشكل 4-34: مخطط سير عملية التفحيم المؤجل



4-8-2: أنواع التآكل في عملية التفحيم المؤجل

يتركز في لقيم عملية التفحيم المؤجل معظم المكونات غير المرغوبة الموجودة في النفط الخام، مثل المركبات الكبريتية والنيتروجينية، والأوليفينات، والأملاح اللاعضوية، والمعادن الثقيلة، وهذه المركبات تؤدي إلى حدوث مشكلات تآكل أهمها:

- التآكل الكبريتي في درجات الحارة العالية
- تآكل الحموض النافثينية

- الأكسدة والسلفدة والكربنة في درجات الحرارة العالية.
- التآكل بالتعرية
- التآكل المائي

ونظراً لطبيعة الظروف التي تعمل فيها أوعية الفحم بسبب التغيرات الدورية من تبريد وتفريغ وتسخين، فإنها تتعرض لمشكلات ميكانيكية وتعدينية مثل تشقق الكلل الحراري Thermal fatigue cracking، والانتفاخ Bulging، والتقصف الصلد Temper embrittlement، وتقصف التقسية Quench embrittlement.

4-8-2-1: التآكل الكبريتي في درجات الحرارة المرتفعة

يظهر التآكل الكبريتي في درجات الحرارة العالية High-temperature Sulfur Corrosion على شكل تآكل عام وانخفاض سماكة منتظم على كامل سطح المعدن، ويحدث في المعدات والأنابيب التي تعمل في درجات حرارة أعلى من (204 ْم)، مثل أوعية الفحم، وأنابيب الأفران، وأنبوب نقل اللقيم من برج التجزئة إلى الفرن، وأنابيب نقل الأبخرة من أعلى أوعية الفحم إلى برج التجزئة.

يمكن تخفيف شدة التآكل الكبريتي في درجات الحرارة المرتفعة باستعمال سبائك فولاذ تحتوي على نسبة كروم أعلى من (5%) وحتى (9%)، وذلك تبعاً لنسبة الكبريت في اللقيم. أما إذا كانت نسبة الكبريت في اللقيم أعلى من (3% وزناً) فيجب أن تكون نسبة الكروم في السبيكة (9%) كحد أدنى للوقاية من التآكل الكبريتي في درجات الحرارة العالية.

كما تصنع أوعية الفحم من سبيكة الفولاذ الحاوية على (4/1.1 كروم -1موليبدنوم)، ويبطن من الداخل بسبيكة الفولاذ من النوع (410 S)، أو (405). كما تغطى منطقة اللحامات بطبقة لحام من سبيكة النيكل (600) لحمايتها من التآكل الكبريتي في درجات الحرارة العالية. (Gao, W., & Li, Z., 2008)

4-8-2-2: تآكل الحموض النافثينية

يظهر تآكل الحموض النافثينية على شكل حفر عميقة موضعية بدون تشكل رواسب، ويحدث بسبب وجود حموض نافثينية وعضوية أخرى في لقيم وحدة التفحيم. وتزداد شدة

هذا النوع من التآكل في المناطق التي تكون سرعة جريان السائل فيها عالية، ودرجة الحرارة قريبة من درجة غليان أو تكاثف الحموض العضوية الموجودة في الخطوط (232-315 ْم).

تنحصر حالات حدوث تأكل الحموض النافثينية في وحدة التفحيم المؤجل في الأنابيب والمبادلات الحرارية الأولية والمضخات الموجودة في منظومة تسخين اللقيم قبل دخوله إلى برج التجزئة، وفي أنابيب دخول اللقيم إلى الفرن. بينما لا يحدث هذا التآكل في أنابيب الفرن نظراً لتشكل طبقة الفحم على السطح الداخلي للأنابيب والتي تحمي المعدن من التآكل.

4-2-8-3: الأكسدة والسلفدة والكربنة في درجات الحرارة المرتفعة

تحدث أنواع تآكل السلفدة والكربنة في درجات الحرارة الأعلى من (510 ْم)، ولذلك تنحصر في أنابيب الأفران، وفي الأجزاء الداخلية للفرن، كالحراقات ودعائم ومثبتات الأنابيب. وتظهر على شكل تآكل عام وانخفاض سماكة منتظم، أو على شكل بؤر موضعية.

عندما تزداد سماكة طبقة الفحم المترسبة على السطح الداخلي لأنابيب فرن التفحيم فإن هذه الطبقة تشكل عازلاً حرارياً يعيق انتقال الحرارة من غرفة الاحتراق إلى المادة الجارية داخل الأنابيب. وللوصول إلى درجة حرارة التكسير المطلوبة يزداد حرق الوقود في غرفة الاحتراق، مما يؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة السطح الخارجي للأنابيب Skin temperature لتصل إلى (760 ْم)، حيث تتعرض الأنابيب في هذه الدرجة إلى حدوث مشكلات الأكسدة والسلفدة والكربنة والزحف والتمزق الإجهادي، وتتشكل بقع إحماء ساخنة Hot spots، وجميعها تساهم في خفض الخصائص الميكانيكية للأنابيب وإضعاف متانتها.

ولتفادي الوصول إلى درجة الحرارة العالية التي تؤدي إلى فرط الإحماء وحدوث الأكسدة والسلفدة والكربنة، يتم إجراء عملية إزالة الفحم المترسب على سطح الأنابيب الداخلية بطريقة حقن البخار والهواء Steam air decoking. وقد تلجأ بعض المصافي إلى استعمال أنابيب مغلفة بالألمنيوم من الداخل والخارج لتحسين مقاومتها للتآكل في درجات الحرارة المرتفعة.

4-2-8-4: التآكل بالتعرية

يتعرض السطح الداخلي لأنابيب الفرن للتآكل بالتعرية، وخصوصاً عند الإنحناءات وفي مناطق حقن بخار الماء، والمناطق القريبة من حافظات مقاييس درجة الحرارة، حيث أنها تسبب اضطراب الجريان داخل الأنابيب. ويزداد معدل التآكل بالتعرية أثناء إجراء عمليات إزالة

الفحم المترسب على السطح الداخلي لأنابيب الفرن بالبخار والهواء بسبب الاحتكاك الناجم عن انجراف جسيمات الفحم الناعمة.

4-8-2-5: التآكل المائي

تتعرض معدات وحدة التفحيم إلى أشكال عديدة من التآكل المائي في درجات الحرارة المنخفضة، مثل التشقق الكبريتيدي الرطب Wet sulfide cracking، والتشقق الناتج عن الهيدروجين Hydrogen induced cracking، ولتآكل الإجهادي التشققي بالكلوريد Chloride stress corrosion cracking.

تحدث هذه الأشكال من التآكل في المعدات التي تعمل في درجات حرارة أخفض من (204 مْ)، وقد تحدث في أوعية الفحم أثناء تبريد الوعاء، حيث أن سوائل التبريد تحتوي على كميات كبيرة من كبريتيد الهيدروجين، والأمونيا، وكلوريد الأمونيوم، وكبريتيد الأمونيوم المائية، والسيانيدات التي تنطلق من لقيم عملية التفحيم نتيجة تفاعلات التكسير الحراري.

كما تتعرض البطانة الداخلية لأوعية الفحم، المصنوعة من الفولاذ نوع (410S)، إلى تشققات ناتجة عن التآكل الإجهادي الكبريتيدي Sulfide stress corrosion cracking، وذلك أثناء عملية التبريد بالماء الذي يحتوي على كبريتيد الهيدروجين وأملاح الأمونيا.

كما تتعرض الأنابيب والمعدات في منظومة تبريد أبخرة أوعية الفحم Blowdown system المصنوعة من الفولاذ الكربوني للتآكل عندما يرتفع تركيز أملاح الكلوريد في مياه التبريد إلى أعلى من (1000 ج.ف.م).

من الأشكال الأخرى للتآكل التي سجلت في وحدة التفحيم المؤجل التآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا في حزم أنابيب مبادلات منظومة أعلى برج التجزئة المصنوعة من سبائك النحاس عندما ترتفع قيمة الرقم الهيدروجيني pH، بسبب ارتفاع تركيز الأمونيا.

4-8-2-6: التآكل تحت العزل الحراري

معظم الأنابيب والمعدات في وحدة التفحيم المؤجل تتعرض للتآكل تحت العزل الحراري بسبب التغير الدوري لظروف تشغيل أوعية الفحم، فعلى سبيل المثال تتعرض السطوح الخارجية لقمة أوعية الفحم للتآكل بسبب تكرار تسرب المياه عبر العازل أثناء عملية تكسير الفحم لتفريغ الوعاء. كما تتعرض الأنابيب والمعدات في منظومة تبريد الأبخرة الخارجة

من أوعية الفحم Blowdown system للتآكل تحت العزل الحراري بسبب التغير المتكرر لدرجات الحرارة التي تسمح بتجمع المياه عندما تنخفض الحرارة ثم تبخيرها عند ارتفاع الحرارة. (API, 2014)

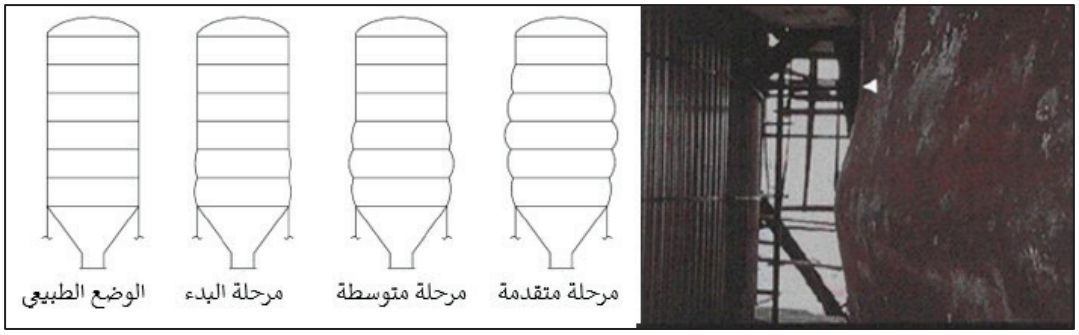
وللوقاية من هذا النوع من التآكل يجب تغطية الخطوط والمعدات بطلاءات واقية قبل تركيب العازل الحراري، وإجراء كشف دوري للتأكد من سلامة مواد العزل وعدم وجود ثغرات أو ثقوب في القميص الحاضن لمواد العزل الحراري تسمح بتسرب المياه إلى سطح المعدن.

4-8-2-7: الكلل الحراري والتقصف الخفيف

إن التغير الدوري لدرجة حرارة أوعية الفحم من (37 ْم) إلى (482 ْم) يؤدي إلى حدوث العديد من الأعطال الميكانيكية، منها:

- انتفاخ Bulging، وتشوه صفائح هيكل أوعية الفحم التي تقع على ارتفاع (20-40 بوصة) من الطوق السفلي الحاضن للوعاء. ويدخل التشوه في مرحلة الخطورة عندما يصل إلى الحد الذي يؤدي إلى انحراف مركزية الوعاء، وبالتالي تصبح إمكانية تركيب الخطوط المرتبطة بالوعاء مستحيلة، عندئذ يجب اتخاذ القرار باستبدال أوعية الفحم. يبين الشكل 4-35 تشوه وانتفاخ أسفل وعاء الفحم.
- تشققات وانتفاخات في المنطقة المجاورة للحامات على محيط الوعاء، تظهر على السطحين الداخلي والخارجي للوعاء، وفي منطقة لحام الطوق الحاضن مع هيكل الوعاء. ويتفاقم حجم التشققات مع الزمن إلى أن يصبح تشغيل الوحدة غير آمن.

الشكل 4-35: تشوه وانتفاخ أسفل وعاء الفحم



المصدر: Ruparel, S., and Bansode, S., 2011

- التقصف الصلد Temper embrittlement في سبائك الفولاذ الحاوية على الكروم والموليبديوم نتيجة الإجهادات الحرارية التي تتعرض لها أوعية الفحم.

وللتغلب على مشكلات التآكل في وحدة التفحيم يجب إجراء تفتيش دوري على معدات الوحدة مع توجيه اهتمام خاص لأوعية الفحم نظراً لتعرضها لظروف تشغيلية قاسية.

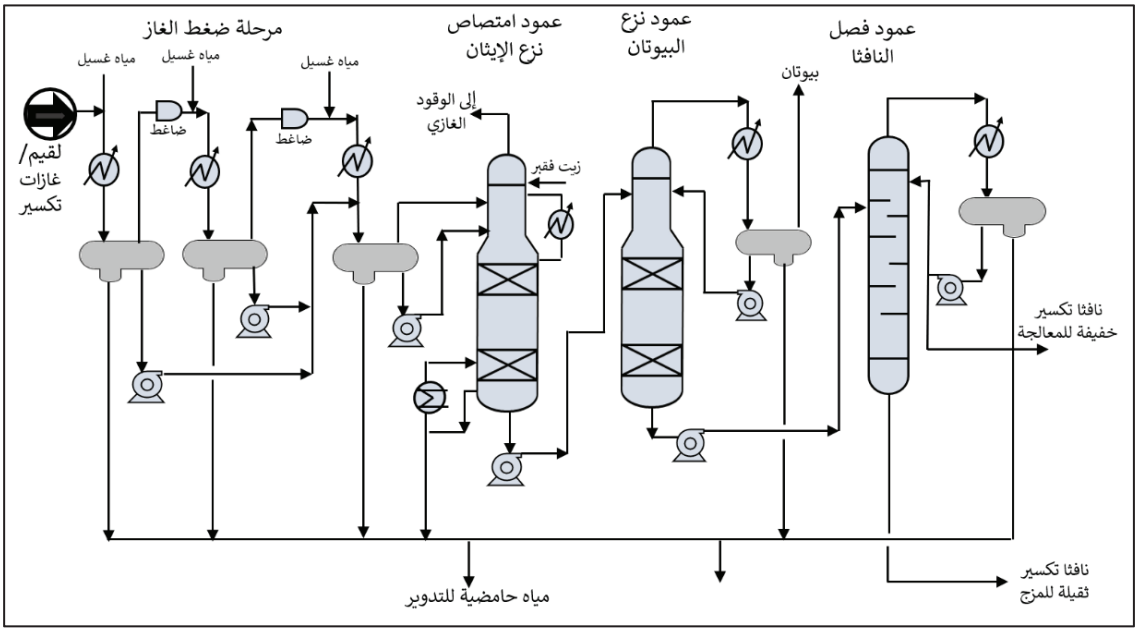
4-9: مشكلات التآكل في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة

تهدف عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة Cracked Light Ends Recovery Process إلى تجزئة المكونات الخفيفة المنتجة من عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC، أو عمليات التكسير الأخرى مثل التفحيم، وكسر اللزوجة، والتكسير الهيدروجيني، وفصل هذه المكونات إلى بروبان، وبيوتان، ومركبات خفيفة.

4-9-1: سير عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة

تدخل قطفات التكسير الخفيفة المنتجة من عمليات التكسير إلى أوعية تكثيف لفصل النافثا الخفيفة عن الغازات قبل إدخالها إلى ضاغط، ثم ترحل إلى عمود امتصاص لفصل غاز الإيثان والمزيج الغازي الأخف منه وترحيله إلى شبكة الوقود الغازي لاستعماله كوقود في أفران المصفاة. أما منتج أسفل عمود فصل الإيثان De-ethanizer فيرحل إلى عمود فصل البيوتان De-butanizer، حيث يفصل غاز البيوتان من أعلى العمود عن النافثا التي ترحل من أسفل العمود إلى عمود فصل النافثا Naphtha Splitter لفصلها إلى نافثا تكسير خفيفة ونافثا تكسير ثقيلة. يبين الشكل 4-36 مخطط سير عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة.

الشكل 4-36: مخطط سير عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة



4-9-2: أنواع التآكل في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة

معظم أشكال التآكل التي تحدث في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة هي من نوع التآكل الهيدروجيني المائي بوجود كل من كبريتيد الهيدروجين H_2S، والأمونيا NH_3، وسيانيد الهيدروجين HCN، ويختلف معدل التآكل تبعاً لتركيز المواد الأكالة المذكورة، علاوة على تأثير بعض ظروف تشغيل العملية. كما يختلف تركيز تلك المواد التي تتشكل في عملية التكسير بالعامل الحفاز المائع تبعاً لنسبة الكبريت والنتروجين في لقيم هذه العملية. ويتعاظم تأثير التآكل في معدات الوحدة بارتفاع درجة الحرارة أو بتأثير التماس الغلفاني مع بعض المعادن الأخرى.

4-9-2-1: التآكل الكبريتيدي الرطب Wet Hydrogen Sulfide Corrosion

في حال غياب سيانيد الهيدروجين في البيئة المحيطة بالمعدن فإن محاليل الكبريتيد المائية ليس لها أي تأثير أكال على الفولاذ الكربوني عندما تكون قيمة الرقم الهيدروجيني pH في هذه المحاليل أعلى من (8) بسبب طبقة كبريتيد الحديد الواقية التي تتشكل على سطح المعدن، إلا أن هذه الطبقة من الهشاشة بمكان بحيث أنها تنهار بتأثير السرعة العالية لجريان السائل أو حركته المضطربة، أو بتأثير التركيز العالي لسيانيد الهيدروجين في المحلول، مما يؤدي إلى تعريض سطح المعدن إلى التآكل من جديد.

4-9-2-2: التآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا

عندما يرتفع تركيز الأمونيا وتصل قيمة الرقم الهيدروجيني إلى (8- 8.5) تتعرض سبائك النحاس إلى تآكل شديد، أو/ وتشقق ناتج عن التآكل الإجهادي بالأمونيا[1]. كما يحدث التآكل أيضاً عندما تتشكل مركبات السيانيد الذوابة، والتي تتفاعل مع السبائك ذات الأساس النحاسي. ويظهر هذا النوع من التآكل في مكثفات أعلى عمود الفصل، وفي مبردات الخارج من مرحلتي ضاغط الغازات الداخلة إلى الوحدة.

4-9-2-3: التآكل الإجهادي التشققي بالكربونات[2] CSCC

تحتوي قطفات التكسير الخفيفة المنتجة من وحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع FCC على كمية قليلة من غاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2 القابل للانحلال بالمياه المتكاثفة

[1] Ammonia Stress Corrosion Cracking
[2] Carbonate Stress Corrosion Cracking

ليشكل الكربونات في المحلول. وعندما تتلامس محاليل الكربونات مع المعادن المعرضة للإجهادات المتراكمة التي تنتج عادة عن عمليات اللحام فإنها تؤدي إلى حدوث تشققات في الحدود بين حبيبات المعدن ناتجة عن التآكل الإجهادي في المناطق المتأثرة من حرارة اللحام وتظهر هذه التشققات في أوعية وحدة فصل قطفات التكسير الخفيفة.

4-9-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية فصل غازات التكسير الخفيفة

للوقاية من أشكال التآكل التي تحدث في عملية فصل قطفات التكسير الخفيفة يمكن تطبيق الإجراءات التالية:

- الغسيل المستمر بالماء النظيف الخالي من الجسيمات الصلبة لخطوط الأبخرة والغازات لتخفيف تركيز المواد الأكالة، مثل كبريتيد الهيدروجين، والأمونيا، وسيانيد الهيدروجين.
- حقن مانع تآكل لتشكيل غشاء من الأمين على السطوح المعدنية في أوعية الوحدة.
- استعمال التيتانيوم والسبائك الحاوية على الكروم للوقاية من التآكل الهيدروجيني الكبريتيدي في المياه الحامضية، حيث أنها تولد طبقة واقية سميكة ومستقرة من كبريتيد الحديد. إلا أن التيتانيوم يمكن أن يتعرض للتقصف الهيدروجيني نتيجة تشكل الهيدروجين المتولد من تفاعلات التآكل في المنظومة. كما يمكن تخفيف حدوث التآكل الإجهادي التشققي بالأمونيا من خلال استبدال السبائك النحاسية المستعملة في تصنيع حزمة المكثفات بالفولاذ من نوع دوبلكس أو بالتيتانيوم.
- إزالة الإجهادات الحرارية لمناطق اللحام لتفادي حدوث التشققات الناتجة عن التآكل الإجهادي بالكربونات.
- تركيب أجهزة مراقبة وقياس نشاط الهيدروجين للتحكم بالتآكل الهيدروجيني.

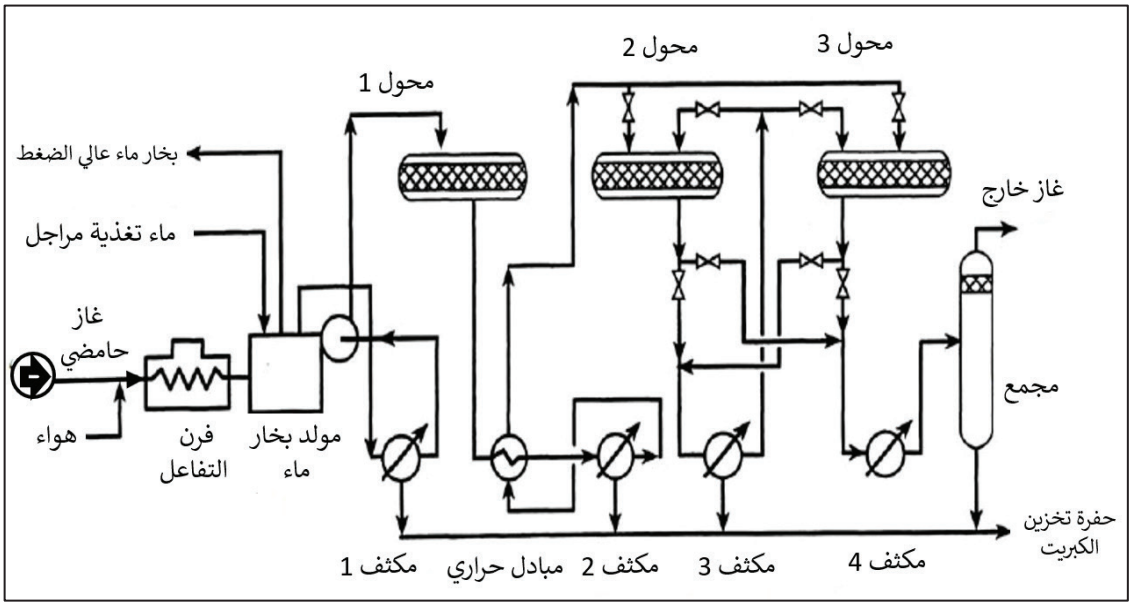
4-10: مشكلات التآكل في عملية استرجاع الكبريت

تهدف عملية استرجاع الكبريت Sulfur recovery إلى نزع المركبات الكبريتية، وبشكل خاص كبريتيد الهيدروجين H_2S، الموجودة في الغازات الحامضية المنتجة من وحدة المعالجة بالأمين، ومن وحدة معالجة المياه الحامضية، وتحويلها إلى كبريت عنصري Elemental sulfur يمكن الاستفادة منه في صناعة البتروكيماويات، أو كمبيد حشري في الزراعة، واستخدامات أخرى.

4-10-1: سير عملية استرجاع الكبريت

يوجد أشكال عديدة من عمليات استرجاع الكبريت، ولكن أكثرها انتشاراً هي طريقة كلاوس Claus. تبدأ عملية استرجاع الكبريت بطريقة كلاوس بإدخال الغاز الحامضي إلى وعاء ترقيد لفصل السوائل المتكاثفة والمياه وآثار محلول الأمين المصاحبة، ثم يسحب الغاز الحامضي الجاف من أعلى وعاء الترقيد إلى فرن التفاعل ليحرق في درجة حرارة تصل إلى المجال (982-1538 ْم). تبرد الغازات الناتجة عن الاحتراق إلى الدرجة (204-232 ْم) من خلال الاستفادة من حرارتها في توليد بخار الماء، ثم تمرر عبر مبادل حراري، فينفصل معظم الكبريت العنصري المتشكل نتيجة الاحتراق ويسحب إلى التخزين. ولفصل أكبر نسبة ممكنة من الكبريت المتبقي يعاد تسخين غازات الاحتراق، ثم تمرر على سريرين أو ثلاث أسرة تحتوي على عامل حفاز. يبين الشكل 4-37 مخطط سير عملية استرجاع الكبريت بطريقة كلاوس.

الشكل 4-37: مخطط سير عملية استرجاع الكبريت بطريقة كلاوس



4-10-2: أنواع التآكل في عملية استرجاع الكبريت

يحتوي الغاز الحامضي اللقيم الداخل إلى وحدة استرجاع الكبريت على كبريتيد الهيدروجين H_2S، وغاز ثاني أوكسيد الكربون CO_2، وسيانيد الهيدروجين HCN.كما تتعرض معدات عملية استرجاع الكبريت إلى ثلاثة أنواع من التآكل، هي سلفدة الفولاذ الكربوني نتيجة التعرض لكبريتيد الهدروجين في درجات الحرارة العالية، والتشقق بوجود كبريتيد الهيدروجين

في وسط رطب، والتآكل الناتج عن الحموض التي تتشكل بسبب تفاعل مياه التكثيف مع مركبات الكبريت. (Craig, H., et al., 2010)

4-10-3: أمثلة عملية لمشكلات التآكل في وحدة استرجاع الكبريت

4-10-3-1: دراسة حالة تآكل في مبرد هوائي لمياه التبريد الخارجة من برج تبريد الغازات الناتجة عن احتراق الغاز الحامضي

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل في مبرد هوائي يستخدم لتبريد المياه الخارجة من برج تبريد الغازات الناتجة عن احتراق الغاز الحامضي في وحدة استرجاع الكبريت بطريقة كلاوس. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

بعد أربعة أشهر من تركيب رقعة من الفولاذ الكربوني، سماكتها (12 ملم) في المنطقة الفاصلة بين فوهتي دخول المياه إلى المبرد الهوائي لوحظ حدوث ثقب بقطر (4 سم) في مركز هذه الرقعة، بمعدل تآكل (36 ملم/السنة). يبين الشكل 4-38 موقع الرقعة والثقب الناتج عن التآكل في المبرد الهوائي.

الشكل 4-38: موقع الرقعة والثقب الناتج عن التآكل في المبرد الهوائي

تحتوي المياه الداخلة إلى المبرد الهوائي على كبريتيد الهيدروجين H_2S، والنيتروجين N_2، بدرجة حرارة (80 ْم)، والخارجة بدرجة (50 ْم). وأنابيب المبرد مصنوعة من الفولاذ الكربوني (A516 Gr.70.)

بعد الكشف العيني على المبرد تبين وجود رواسب سوداء تسد الأنابيب، تتكون من كبريتيدات الحديد Iron sulfides والكبريتات Sulfates. كما أشارت سجلات ظروف

التشغيل أن الرقم الهيدروجيني pH للمياه الداخلة إلى المبرد الهوائي كان ضمن المجال (2.2-3) خلال الشهرين الأخيرين قبل ظهور الثقب.

إن انخفاض الرقم الهيدروجيني للمياه الداخلة إلى المبرد الهوائي يشير إلى أن غاز ثاني أوكسيد الكبريت لم يتحول إلى كبريتيد الهيدروجين في المفاعل مما أدى إلى تشكل حمض الكبريتيك H_2SO_4، وحمض الكبريتوز H_2SO_3 اللذين يؤدي وجودهما بدرجة حرارة (80 ْم) إلى تآكل شديد في الفولاذ الكربوني.

كما ساهم انسداد الأنابيب عند مدخل المبرد الهوائي إلى اضطراب حركة جريان المياه، وبالتالي تسريع معدل التآكل.

- **الحلول والتوصيات**

لتفادي تكرار المشكلة تم إجراء ما يلي:

- تركيب صمام تصفيه على الموزع الرئيسي لأنابيب المبرد الهوائي لمنع تجمع السوائل الحامضية في هذه المنطقة.
- مراقبة ظروف عمل المفاعل وتحسين كفاءته لضمان تحويل غاز ثاني أوكسيد الكبريت إلى كبريتيد الهيدروجين حتى لا يتحول إلى حمض.
- التأكيد على إجراء قياس الرقم الهيدروجيني للمياه الداخلة إلى المبرد الهوائي بشكل دوري ومستمر.

4-10-3-2: دراسة حالة تآكل في مسخن الغازات الحامضية الداخلة إلى وحدة استرجاع الكبريت

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل أنابيب الفولاذ الكربوني في مبادل حراري لتسخين الغازات الحامضية الداخلة إلى وحدة استرجاع الكبريت.

يتكون مزيج الغاز الحامضي من كبريتيد الهيدروجين، وثاني أوكسيد الكبريت SO_2، والنيتروجين N_2، وبخار الماء، ويجري داخل الأنابيب بدرجة حرارة (150 ْم) ويخرج بدرجة حرارة (195 ْم)، وقد يصل إلى (260 ْم). أما الزيت الناقل للحرارة فيجري خارج الأنابيب بدرجة حرارة (300 ْم).

- وصف المشكلة

بعد سنتين من إدخال المسخن في دارة العمل لوحظ وجود كمية كبيرة من الرواسب الصفراء المائلة إلى السواد، وانخفاض في السماكة بسبب التآكل الشديد في لوحة ربط حزمة الأنابيب، وفي السطح الداخلي لأنابيب المسخنات الثلاث التي يمر فيها الغاز الحامضي، والتي تبلغ سماكتها (2.77 ملم)، ومصنوعة من الفولاذ الكربوني. كما لوحظ وجود تآكل نقري في منطقة اللحام. وأثناء كشف العازل الحراري عن هيكل المسخن تبين وجود تآكل في الجسم الخارجي. يبين الشكل 4-39 تآكل مسخنات الغاز الحامضي الداخل إلى وحدة استرجاع الكبريت.

الشكل 4-39: تآكل مسخنات الغاز الحامضي الداخل إلى وحدة استرجاع الكبريت

أظهر التحليل الكيميائي للرواسب أنها تتكون من الحديد والكبريت والأوكسجين، وبإذابة هذه الرواسب بالماء المقطر انخفض الرقم الهيدروجيني إلى (3.2)، وظهرت كمية كبيرة من الكبريتات في المحلول.

يعود سبب التآكل إلى وجود أكاسيد الكبريت مع بخار الماء في الغاز الحامضي في درجة الحرارة (150-180 °م) يؤدي إلى تشكل أحماض الكبريتيك والكبريتوز H_2SO_3، وH_2SO_4. وهذه الأحماض لها خصائص أكالة شديدة التأثير على الفولاذ الكربوني المصنوعة منه أنابيب المسخن ولوحة ربط حزمة الأنابيب.

- الحلول والتوصيات

لتفادي تكرار المشكلة تم استبدال الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الكربوني بأخرى مصنوعة من سبيكة الهاستولوي (C-276)، أو الفولاذ نوع دوبليكس (FERRALIUM 255).

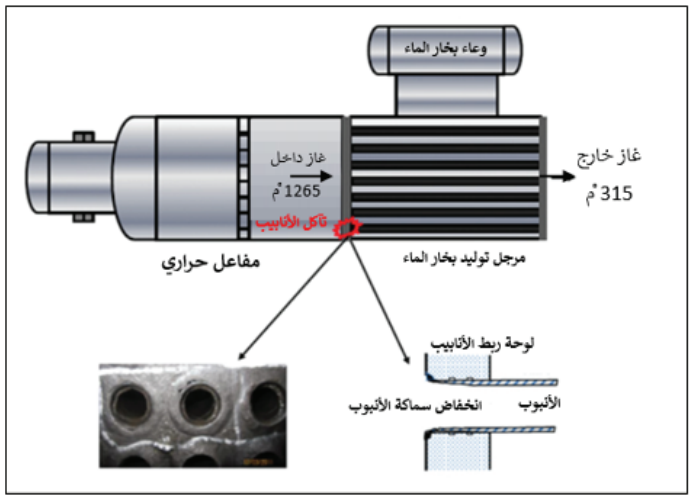
كما تم تغيير القميص الحاضن للعازل الحراري الخارجي للمسخن لوقاية هيكل المسخن من التآكل تحت العازل الحراري.

4-10-3-3: دراسة حالة تآكل في أنابيب مولد بخار الماء من الحرارة الفائضة في وحدة استرجاع الكبريت

يستخدم مولد بخار الماء في وحدة استرجاع الكبريت للاستفادة من الحرارة الفائضة من العملية في توليد بخار ماء عالي الضغط. وبما أن هذا المولد يعمل في ظروف قاسية من ارتفاع تركيز كبريتيد الهيدروجين بدرجة حرارة مرتفعة، حيث يدخل الغاز الحامضي بدرجة حرارة (1265 °م) ويخرج بدرجة حرارة (315 °م)، فإن الأنابيب تتعرض لتآكل شديد من نوع السلفدة في درجات الحرارة المرتفعة[1] HTS، يؤدي إلى توقيف الوحدة اضطرارياً بشكل متكرر.

أظهرت عملية التفتيش بعد إحدى التوقفات الطارئة انخفاض سماكة الأنابيب المصنوعة من الفولاذ الكربوني (ASTM A192) من (5 إلى 1-3 ملم) في منطقة لحام الأنابيب مع لوحة الربط Tube sheet، ونظراً لشدة التآكل وصعوبة صيانة الأجزاء المتآكلة فقد كانت تتم عملية تغيير كامل للمرجل كل 5-10 سنوات.

الشكل 4-40: تآكل أنابيب مرجل توليد بخار الماء في وحدة استرجاع الكبريت



المصدر: Lee, S., & Kim, E., 2020

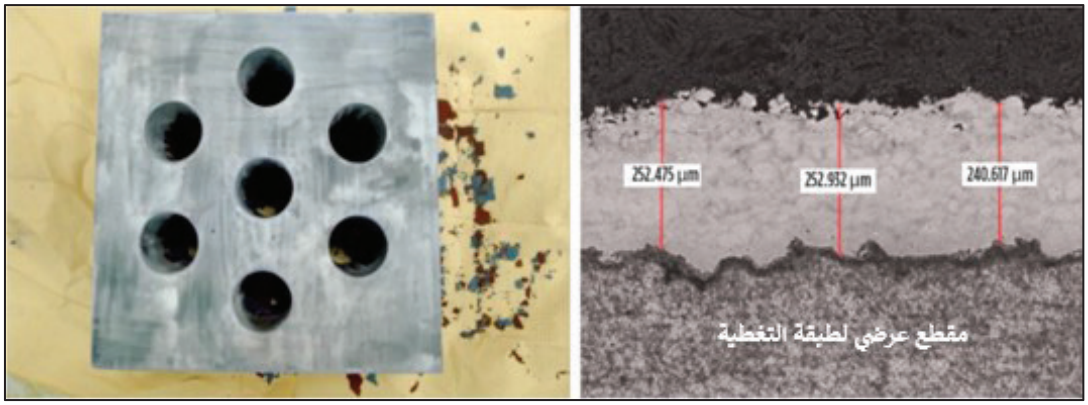
يبين الشكل 4-40 تآكل أنابيب مرجل توليد بخار الماء في وحدة استرجاع الكبريت.

- **الحلول والتوصيات**

لتفادي تكرار المشكلة تم تغطية السطح الداخلي للأنابيب ولوحة ربط الأنابيب بطبقة من سبيكة النيكل سماكتها (200-250 ميكرون) بواسطة الرش الحراري. يبين الشكل 4-41 تغطية الأنابيب ولوحة الربط بسبيكة النيكل.

[1] High Temperature Sulfidation

الشكل 4-41: تغطية الأنابيب ولوحة الربط بسبيكة النيكل



4-11: مشكلات التآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين

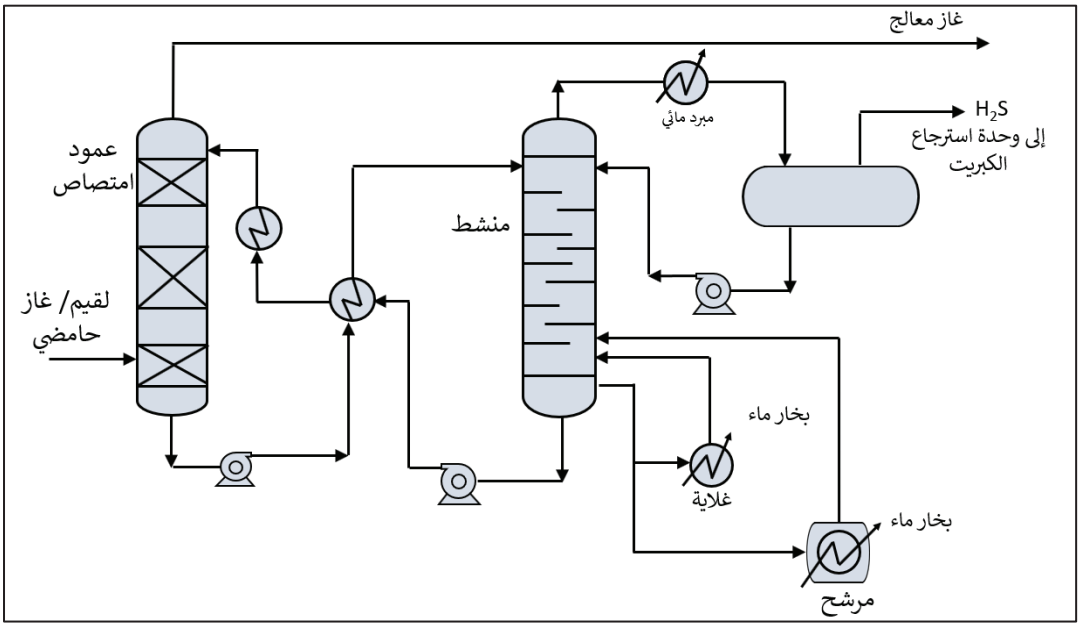
تستخدم محاليل الأمين لإزالة كبريتيد الهيدروجين H_2S وغاز ثنائي أوكسيد الكربون CO_2 بالامتصاص من الغازات الحامضية المنتجة من عمليات المصفاة. وهي أربعة أنواع، أحادي إيثانول أمين MEA، أو ثنائي إيثانول أمين DEA، أو ميثيل ثنائي إيثانول أمين MDEA، أو ثنائي إيزوبروبانول أمين DIPA.

4-11-1: سير عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين

يدخل الغاز الحامضي إلى عمود امتصاص الذي يحتوي على صواني أو حشوات لتعزيز التلامس بين الغاز ومحلول الأمين المنشط. يخرج الغاز المعالج من أعلى العمود بينما يسحب الأمين الغني بكبريتيد الهيدروجين من الأسفل ليرحل إلى المنشط، ويسمى أيضاً برج الإفلات Flash tower، حيث يفصل كبريتيد الهيدروجين عن محلول الأمين الغني.

يسحب الأمين المنشط من أسفل المنشط إلى عمود الامتصاص. أما كبريتيد الهيدروجين فينطلق من أعلى المنشط ليرحل إلى وحدة استرجاع الكبريت. يسخن المنشط بواسطة غلاية تكتسب الحرارة من بخار الماء. يبين الشكل 4-42 مخطط سير عملية معالجة الغاز الحامضي.

الشكل 4-42: مخطط سير عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين



المصدر: OAPEC, 2018

4-11-2: أنواع التآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي

ليس لمحاليل الأمين تأثير تآكلي على الفولاذ الكربوني عندما تكون نقية، حتى أنها قد تلعب دور مانع للتآكل في بعض الحالات الخاصة، إلا أنها نتيجة الاستخدام لمدة زمنية طويلة في درجات الحرارة الأعلى من (150 °م)، بوجود كبريتيد الهيدروجين وملوثات أخرى تنخفض جودتها فتسبب مشكلات تآكل للمعادن والسبائك. كما يعتمد التآكل في وحدات المعالجة بالأمين على نوع محلول الأمين، وعلى مواصفات الغاز الحامضي المعالج، والنسبة الجزيئية لكبريت الهيدروجين إلى الأمين، ونوع وتركيز نواتج تفسخ الأمين Degradation. ويعتبر أحادي إيثانول أمين الأشد من حيث التأثير الأكال، وذلك نظراً لسرعة تفسخه نتيجة الاستعمال الذي ينتج عنه مواد تؤدي إلى تآكل المعدات. (Nielsen, R., et al., 2010)

لا تقتصر أضرار نواتج تفسخ محاليل الأمين على تآكل معادن المعدات في المصفاة حيث إن لها أضراراً أخرى كالتعرية، وانسداد الأنابيب والمبادلات الحرارية.

إضافة إلى كبريتيد الهيدروجين تحتوي الهيدروكربونات على ملوثات أخرى يمكن أن تنتج عن أكسدة هذه الهيدروكربونات في محلول الأمين مثل، حمض النمل Formic Acid، وحمض الخل Acetic acid، وحمض الغليكوليك Glycolic acid، وحمض البروبيونيك Propionic acid، وحمض الأوكساليك Oxalic acid، والكبريتات Sulfates،

والثيوكبريتات Thiosulfates، والثيوسيانات Thiocyanate. وهذه الملوثات تتفاعل مع الأمين لتنتج أملاح الأسيتات، والغليكولات، والبروبيونات، والأوكسالات. وبما أن هذه الأملاح إضافة إلى الكلوريد، والكبريتات، والثيوكبريتات، والثيوسيانات، ثابتة حرارياً فمن المستحيل تفكيكها، أو فصلها في ظروف تنشيط الأمين العادية، ولذلك تتجمع في محلول الأمين ويزداد تركيزها مع الزمن، وبالتالي يزداد تأثيرها التآكلي، علاوة على إضعاف كفاءة المحلول. وتزداد شدة التآكل عندما ترتفع نسبة هذه الأملاح في محلول الأمين إلى أكثر من (1% وزناً).

يساهم ارتفاع الرقم الهيدروجيني لمحلول الأمين في خلق بيئة غير أكالة للفولاذ الكربوني في معدات وحدة المعالجة بالأمين، إلا أنه عندما يشبع بكبريتيد الهيدروجين وغاز ثاني أوكسيد الكربون والحموض القوية ينتج عن ذلك خفض الرقم الهيدروجيني، وبالتالي يزداد تأثيره التآكلي. (Hatcher, N., et al., 2014)

4-11-2-1: التقرح الهيدروجيني

يتعرض الفولاذ الكربوني للتقرح الهيدروجيني Hydrogen blistering، بسبب وجود كبريتيد الهيدروجين في المعدات التي يجري فيها محلول الأمين الغني، كالمبادلات الحرارية، وعمود تنشيط محلول الأمين، والمضخات التابعة له، والقسم السفلي من عمود الامتصاص، ومكثفات أعلى عمود التنشيط التي ينخفض فيها تركيز كبريتيد الهيدروجين. كما أن محاليل الأمين المائية يمكن أن تؤدي إلى حدوث تآكل إجهادي تشققي بالقلويات عند مناطق لحام الفولاذ الكربوني، لذلك يجب تطبيق عملية المعالجة الحرارية عند الدرجة (620 °م) بعد عملية اللحام.

4-11-2-2: تآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون الرطب

تتواجد محاليل الغاز الحامضي المائية في منظومة أعلى برج تنشيط الأمين وفي برج الامتصاص، وذلك عندما يكون الغاز الحامضي مشبعاً بالماء ينتج عن ذلك تعرض معادن معدات الوحدة إلى محاليل الغاز الحامضي المائية الخالية من الأمين أو التي تحتوي على نسبة ضئيلة منه. فإذا حدث تماس هذه المحاليل المائية بغاز ثاني أوكسيد الكربون يتشكل حمض الكربون H_2CO_3 الذي يتفاعل مع الفولاذ الكربوني ليشكل كربونات الحديد $FeCO_3$ التي تتميز بأنها قابلة للانحلال بالماء وبالتالي فإن الطبقة الواقية التي يشكلها على سطح المعدن تكون ضعيفة.

4-11-2-3: تآكل كبريتيد الهيدروجين الرطب

عندما يحتوي الغاز الحامضي على كبريتيد الهيدروجين ينتج عن التآكل طبقة واقية من كبريتيد الحديد على سطح المعدن، وهي طبقة أكثر متانة من طبقة كربونات الحديد.

تزداد شدة التآكل في المناطق التي يجري فيها محلول الأمين المنشط الذي ينخفض فيه تركيز كبريتيد الهيدروجين، في ظروف درجات الحرارة العالية، والجريان المضطرب، أو السرعة العالية، التي تؤدي إلى تخريب طبق كبريتيد الحديد الواقية لسطح المعدن.

4-11-2-4: تآكل الغاز الحامضي الرطب بوجود الأمونيا والسيانيد

تتعرض منظومة أعلى برج تنشيط محلول الأمين للتآكل بالغاز الحامضي الرطب بسبب وجود الأمونيا بمصاحبة ثاني أوكسيد الكربون، وكبريتيد الهيدروجين، ويتسارع معدل التآكل بوجود السيانيد HCN.

تأتي مركبات السيانيد والأمونيا إلى وحدة المعالجة بالأمين مرافقة لغازات عمليات التفحيم المؤجل وكسر اللزوجة ووحدات التكسير بالعامل الحفاز المائع والعمليات الهيدروجينية.

4-11-3: طرق التحكم بالتآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين

يمكن الحد من شدة التآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين يمكن تطبيق الإجراءات الوقائية التالية: (Hermans, J., 2020)

- ضبط ظروف التشغيل عند القيم المثالية التي تمنع تفاقم مشكلة التآكل، كعدم رفع درجة حرارة بخار الماء في الغلاية عن (150 °م)، ومراقبة تركيز الأملاح الثابتة حرارياً في المحلول بحيث لا تتجاوز الحدود المسموحة، والحرص على عدم حدوث اضطراب في ظروف تشغيل الوحدة التي تؤدي إلى تخريب طبقة كبريتيد الحديد الواقية لسطح المعدن، والتي تتشكل في مناطق جريان محلول الأمين الحاوي على تركيز مرتفع من كبريتيد الهيدروجين.
- عزل أوعية تخزين محلول الأمين عن الهواء الجوي لتفادي انحلال الأوكسجين الذي يعزز عملية تشكيل الأملاح الثابتة حرارياً.

- حقن معدل حموضة كالصودا الكاوية لخفض معدل تشكل الأملاح الثابتة حرارياً، إلا أن لحقن الصودا الكاوية آثاراً سلبية نظراً لتأثيرها على تقصف الفولاذ الكربوني.
- إجراء عملية تنقية دورية للمحلول لنزع الأملاح والجسيمات الصلبة لتفادي تخريب الطبقة الواقية.
- حقن مانع تآكل من النوع الذي يشكل غشاء واقي على سطح المعدن، أو الأنواع التي تعمل على مبدأ الخمول Passivity، وذلك في حال عدم نجاح عمليات ضبط ظروف التشغيل.
- تطبيق عملية المعالجة الحرارية عند الدرجة (620 ْم) بعد عملية اللحام.
- استخدام سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ (SS 304) بدلاً من الفولاذ الكربوني في حال عدم نجاح عمليات ضبط ظروف التشغيل وإجراءات التنقية.
- المراقبة المستمرة لمعدل التآكل باستعمال كوبونات قياس خسارة الوزن، تركب على الخط الداخل إلى الغلاية، وأنابيب الأمين الفقير الساخنة، وأنابيب الأمين الغني الساخنة، ومكثف أعلى المنشط.

4-11-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين

4-11-4-1: دراسة حالة تآكل في وعاء الامتصاص في عملية معالجة الغاز الحامضي بالأمين

تبين هذه الحالة حجم المخاطر المرتبطة بتآكل الأوعية الخاصة بامتصاص الغاز الحامضي بالأمين المستخدمة في مصافي تكرير النفط.

- وصف المشكلة

في 23 يوليو/تموز 1984، تعرضت مصفاة روميوفيل، في ولاية إلينويز، تملكها وتشغلها شركة يونيون أويل في كاليفورنيا بالولايات المتحدة الأمريكية، إلى انفجار وحريق كارثيين نتيجة تمزق الهيكل المعدني لجسم عمود الامتصاص بالأمين مما أدى إلى انطلاق كميات كبيرة من الغازات والأبخرة السريعة الاشتعال إلى الجو تسببت في وفاة 17 شخصاً، وتم نقل 17 آخرين إلى المستشفى، علاوة على الأضرار المادية التي تفوق قيمتها 100 مليون دولار.

أجرى المكتب الوطني للمعايير (NBS) تحقيقًا مفصلاً، شمل التحليلات الكيميائية، وتحليلات ميكانيكا الكسر Fracture mechanics analyses، واختبارات قابلية حدوث التآكل الإجهادي التشققي، واختبارات حساسية التشقق الهيدروجيني. أشارت نتائج الاختبارات الأولية إلى أن صفيحة هيكل عمود امتصاص الأمين المصنوعة من الفولاذ الكربوني (ASTM A516 Gr.70.) كانت قد تعرضت للتشقق الناجم عن الهيدروجين. علاوة على ذلك، كانت عمليات اللحام التي تم إجراؤها في الحقل، والتي لم تخضع لعمليات المعالجة الحرارية Stress relieve، حساسة بشكل خاص للتشقق والتآكل الناجم عن الأمين.

4-11-4-2: دراسة حالة تآكل في غلاية وحدة المعالجة بالأمين

تبين هذه الحالة تآكل هيكل غلاية تسخين برج النزع Stripper في وحدة معالجة الغاز الحامضي بالأمين. (Groysman, A., 2017)

- وصف المشكلة

يدخل محلول ثنائي إيثانول الأمين DEA بتركيز (20-22%وزناً) عبر مدخل واحد من أسفل هيكل الغلاية، ويجري ملامساً السطح الخارجي للأنابيب ليخرج من خلال مخرجين من أعلى الغلاية بدرجة حرارة (120 ْم). تكتسب الغلاية الحرارة اللازمة بواسطة بخار الماء الذي يجري داخل أنابيب الغلاية بدرجة حرارة (150 ْم).

صنع جدار هيكل الغلاية من الفولاذ الكربوني نوع (ASTM A516 Gr.70) بسماكة (10 ملم)، أما معدن أنابيب الغلاية فصنعت من الفولاذ المقاوم (SS 304).

بعد اثني عشر عاماً من إدخالها في الخدمة أظهر الفحص العيني وجود ثقوب يبلغ قطرها (3 ملم) داخل هيكل الغلاية من الأعلى تبعد حوالي (60 سم) من مخرج محلول الأمين من الغلاية، علاوة على انخفاض شديد في سماكة المنطقة المحيطة بفوهة خروج محلول الأمين وصل إلى الصفر، وعلى بعد (50 سم) من مركز الفوهة. يبين الشكل 4-43 تآكل هيكل غلاية برج النزع في وحدة المعالجة بالأمين.

الشكل 4-43: تآكل هيكل غلاية برج النزع في وحدة المعالجة بالأمين

بالعودة إلى سجلات التفتيش تبين أن القياس الأخير لسماكة هيكل الغلاية الذي كان قبل 1.5 سنة من حادث التسرب لم تظهر أي تآكل يذكر، أي أن التلف الشديد حدث في الفترة الأخيرة بمعدل (6.7 ملم/السنة).

كما لوحظ وجود قشور ورواسب بيضاء ورمادية وسوداء على الأنابيب العلوية من الحزمة، وعند إزالة هذه الرواسب تبين أن حزمة الأنابيب بحالة جيدة.

وبإجراء تحليل كيميائي لمحلول ثنائي إيثانول أمين تبين أنه يحتوي على مواد ذات تأثير أكال على الفولاذ الكربوني، وهي كبريتيد الهيدروجين H_2S (0.1%وزناً)، وأملاح ثابتة في درجات الحرارة المرتفعة (0.23-0.76% وزناً)، وكلوريدات (11-53 ج.ف.م)، وكبريتات (120-570 ج.ف.م)، وثيوكبريتات (120-890 ج.ف.م)، وثيوسيانات (160-1250 ج.ف.م)، وأسيتات (790-1100 ج.ف.م)، وفورمات (210-270 ج.ف.م). كما بلغ الرقم الهيدروجيني pH للمحلول (10.3-10.5).

قبل أربع سنوات من تاريخ ظهور التلف ارتفع تركيز الأملاح الثابتة في درجات الحرارة المرتفعة HTS إلى (3% وزناً)، وحيث أن النسبة القصوى المسموحة هي (1%وزناً) فقد أجريت عملية تنقية للمحلول لإعادة التركيز إلى القيمة النظامية. وبعد عملية التنقية كانت تراكيز المواد الأكالة ضمن الحدود المسموحة، إلا أن النسبة الجزيئية لكبريتيد الهيدروجين في المحلول (DEA/H2S) كانت منخفضة (0.01-0.02)، حيث يجب أن تكون أعلى من 0.04، مما أدى إلى حدوث نقص في كمية كبريتيد الهيدروجين اللازمة لاستمرار حماية غشاء كبريتيد الحديد الواقي على سطح الفولاذ الكربوني. كما ينتج عن زيادة النقاوة ارتفاع في درجة حرارة محلول ثنائي

إيثانول أمين إلى (120 ْم) بدلاً من (110 ْم). وهذه الزيادة في درجة الحرارة تؤدي إلى تسريع التآكل، علاوة على زيادة في استهلاك الطاقة.

كما أظهرت التحاليل الكيميائية للرواسب البيضاء والرمادية التي وجدت على سطوح الأنابيب العلوية للحزمة وجود نسبة عالية من الكالسيوم التي تشير إلى وجود كربونات الكالسيوم وكبريتات الكالسيوم. أما الرواسب السوداء فتشير إلى وجود كبريتيد الحديد. يبين الجدول 4-9 التركيب الكيميائي للرواسب الناتجة عن التآكل في هيكل الغلاية.

الجدول 4-9: التركيب الكيميائي للرواسب الناتجة عن التآكل في هيكل الغلاية

الرواسب	%وزناً						
	Fe	S	Ca	Si	Cr	Zn	P
سوداء	75.60	18.65	4.75	0.07		0.94	0.03
بيضاء-رمادية	9.90	1.20	87.40	1.35			0.16
قشور على أنابيب الفولاذ	70.8	22.9	3.93	0.75	0.69	0.49	0.50

كما أظهرت صور المسح بالمجهر الإلكتروني SEM للمناطق المتآكلة من هيكل الغلاية وجود علامات تدل على تآكل بالتعرية، علاوة على وجود جسيمات صلبة بالقرب من الثقوب، وقد تبين من التحليل الكيميائي لهذه الجسيمات أنها تتكون من (Si، و Fe، و O، و S)، أكاسيد السيليكون وأكاسيد الحديد وكبريتات الحديد والكبريت.

- تحليل أسباب المشكلة

إن دخول محلول ثنائي إيثانول أمين الحاوي على مواد أكالة من أسفل الغلاية بدرجة حرارة (120 ْم) وخروجه من أعلى الغلاية، وهي المنطقة الأكثر سخونة، ويصل المحلول فيها إلى حالة الغليان فيتشكل طورين، طور سائل يحتوي على شوارد أكالة، وطور بخاري، وكلاهما يجريان باتجاه أعلى الغلاية. في الحالة المثالية يتفاعل كبريتيد الهيدروجين مع الحديد فيكون طبقة خاملة متينة من كبريتيد الحديد على سطح الفولاذ الكربوني وتقوم بحمايته من التآكل.

إن غليان المحلول الحاوي على حموض عضوية مثل (حمض النمل Formic acid، وحمض الأوكساليك Oxalic acid، وحمض الخليك Acetic acid)، يرافقه التأثير الميكانيكي الناتج عن جريان المحلول بطورين يؤدي إلى تخريب طبقة كبريتيد الحديد الواقية، فيتعرض معدن الغلاية إلى تآكل الحموض العضوية الخفيفة (حمض النمل وحمض الخليك) حيث يصبح تأثيرهما الأكال شديداً عند درجات غليانهما وهي (110 ْم) و (118 ْم) على التوالي.

- الحلول والتوصيات

لتخفيف شدة التآكل في الغلاية تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- استعمال سبيكة الفولاذ المقاوم (SS 304) لتصنيع الأنابيب نظراً لمقاومتها الجيدة للبيئة الموجودة في الغلاية.
- تصفيح السطح الداخلي لهيكل الغلاية بسبيكة الفولاذ المقاوم (SS 304)، لحماية هيكل الغلاية المصنوع من الفولاذ الكربوني من التآكل.
- إجراء عمليات تنقية وترشيح دورية لمحلول ثنائي إيثانول أمين لإزالة المواد الأكالة.

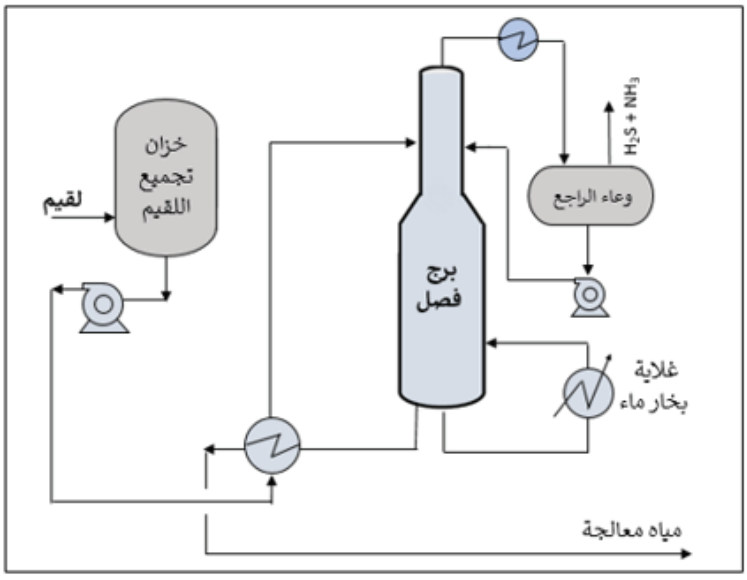
12-4: مشكلات التآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية

تنتج العديد من عمليات صناعة التكرير والبتروكيماويات مياه تحتوي على كبريتيد الهيدروجين H_2S ومواد كيماوية أخرى، حيث ترحل إلى وحدة معالجة المياه الحامضية لتنقيتها وإعادة استخدامها، أو طرحها إلى البيئة.

1-12-4: سير عملية معالجة المياه الحامضية

تدخل المياه الحامضية إلى أسفل برج النزع Stripper، ويسخن بواسطة وشيعة بخار ماء في أسفل البرج. فتنفصل الغازات الحامضية من الماء بتأثير الحرارة، وتنطلق من أعلى البرج لترحل إلى وحدة استرجاع الكبريت أو للحرق في الشعلة. أما المياه فتحول إلى وعاء الراجع عبر مكثف لتطبق عليها عمليات تنقية أخرى ثم ترحل إلى خارج الوحدة. يبين الشكل 4-44 مخطط سير عملية معالجة المياه الحامضية. (Papavinasam, S., 2014)

الشكل 4-44: مخطط سير عملية معالجة المياه الحامضية



4-12-2: أنواع التآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية

يتعرض الفولاذ الكربوني في وحدة معالجة المياه الحامضية إلى تآكل موضعي نقري، وآخر من النوع الإجهادي التشققي SCC في أنابيب دخول اللقيم، وفي أسفل برج فصل الغازات الحامضية. كما يظهر تآكل بالتعرية في منظومة أعلى البرج.

4-12-3: طرق التحكم بالتآكل في وحدة معالجة المياه الحامضية

لتفادي حدوث التآكل الإجهادي التشققي في برج الفصل يمكن استعمال سبائك مقاومة لهذا النوع من التآكل. كما يمكن تخفيف شدة التآكل بالتعرية في منظومة أعلى البرج بضبط سرعة جريان السائل بحيث لا تزيد عن (6 م/ثا) بالنسبة للجريان ثنائي الطور، و (15 م/ثا) بالنسبة للجريان أحادي الطور. (Papavinasam, S., 2014)

يصنع برج الفصل من الفولاذ الكربوني، حيث أن درجة الحرارة في وحدة معالجة المياه الحامضية تبقى دائماً أعلى من (80 °م). كما يصنع وعاء الراجع أيضاً من الفولاذ الكربوني، لكن الأنابيب التي تصل بين وعاء الراجع والمضخة فتبطن بالفولاذ المقاوم للصدأ. أما حزمة أنابيب المكثف فتصنع من التيتانيوم.

4-13: مشكلات التآكل في الخزانات السطحية

تحتوي مصفاة تكرير النفط على عدد كبير من الخزانات المتنوعة الأشكال والأحجام، تستخدم لتخزين النفط الخام والمنتجات البترولية.

يتكون الخزان السطحي Above ground tank من قاعدة وهيكل وسقف. ويوجد ثلاث أنواع من الأسقف، سقف ثابت هرمي، وسقف عائم خارجي، وسقف عائم داخلي.

4-13-1: أنواع التآكل في الخزانات السطحية

تتعرض الخزانات السطحية لتآكل خارجي وداخلي. فقاعدة الخزان تتعرض للتآكل من الداخل بتأثير المواد الأكالة الموجودة في المواد المخزنة، ومن الخارج نتيجة تلامسها بالعوامل الجوية والبكتريا الموجودة في التربة. أما الهيكل والسقف فيتعرضان لتآكل داخلي وخارجي من العوامل الجوية. يبين الشكل 4-45 تآكل خارجي بتأثير العوامل الجوية في خزان سطحي.

الشكل 4-45: تآكل خارجي بتأثير العوامل الجوية في خزان سطحي

تآكل خارجي للصفائح السفلية للخزان | تآكل برغي تثبيت قاعدة خزان

المصدر: During, E., 2018

4-13-2: إجراءات الوقاية من تآكل خزانات النفط والمشتقات النفطية

يمكن تخفيف تآكل خزانات النفط والمشتقات النفطية بتطبيق الإجراءات التالية:

- تغطية السطوح الداخلية والخارجية للخزانات بطلاءات مناسبة
- الحماية المهبطية: تطبق الحماية المهبطية لحماية قاعدة الخزان من تأثير التآكل الناتج عن التربة.
- حقن مانع تآكل أسفل الخزان لحماية قاعدة الخزان من التآكل بتأثير التربة الملامسة للصفيحة السفلية.

4-13-3: دراسة حالة تآكل خزانات سطحية في مصفاة صحار- سلطنة عمان

تتناول هذه الحالة تطبيق نظام إدارة التآكل في 48 خزان سطحي تستخدم لتخزين أنواع مختلفة من النفط والمنتجات النفطية في مصفاة صحار. (Al Ghafri, A., et al., 2018)

- وصف المشكلة

تعرضت الخزانات السطحية في مصفاة صحار لمشكلة تآكل شديدة في الصفائح السفلية بتأثير تلامسها بالتربة، نتج عنه تلف ست خزانات خلال مدة زمنية لا تزيد عن عشر سنوات من تاريخ إنشائها، على الرغم من أن عمرها التصميمي المفترض يزيد عن ثلاثين عاماً.

أظهرت عملية مسح بجهاز تسرب التدفق المغناطيسي Magnetic Flux Leakage لقاعدة أحد الخزانات وجود تآكل شديد وصل إلى (1 ملم/السنة) في زوايا قاعدة الخزان، وفي المناطق الأخرى وصلت إلى حوالي (0.4 ملم/السنة). كما أظهرت نتيجة البحث أن سبب

المشكلة يعود إلى قصور منظومة الحماية المهبطية علاوة على أن التربة تحتوي على مواد ذات خصائص أكالة.

ولحماية الخزانات الأخرى وتخفيف شدة التآكل بحيث يمكن تفادي الحاجة إلى عزل عدد كبير من الخزانات في وقت واحد لإجراء عمليات الإصلاح والترميم، تم تطبيق الإجراءات الوقائية التالية:

- حفر ثقب في التربة أسفل الخزان وتركيب أنبوب لحقن مانع تآكل بالطور البخاري Vapor Phase Corrosion Inhibitors (VPCI) مركب من كربوكسيلات الأمين Amin carboxilate، لتشكيل طبقة واقية على سطح قاعدة الخزان المعدنية أثناء وجود الخزان في دارة العمل.
- تركيب مجسات مراقبة من نوع المقاومة الكهربائية لقياس معدل التآكل في أماكن متفرقة من قاعدة الخزان، ومراقبة فعالية حقن مانع التآكل.

• الحلول والتوصيات

ساهمت عملية حقن مانع التآكل في تخفيف شدة التآكل وبالتالي إطالة عمر الخزان بحيث يمكن لإدارة المصفاة اختيار الوقت المناسب لعمليات الإصلاح والترميم دون أن تتأثر عجلة الإنتاج. يبين الجدول 4-10 مقارنة بين معدل التآكل قبل وبعد حقن مانع التآكل.

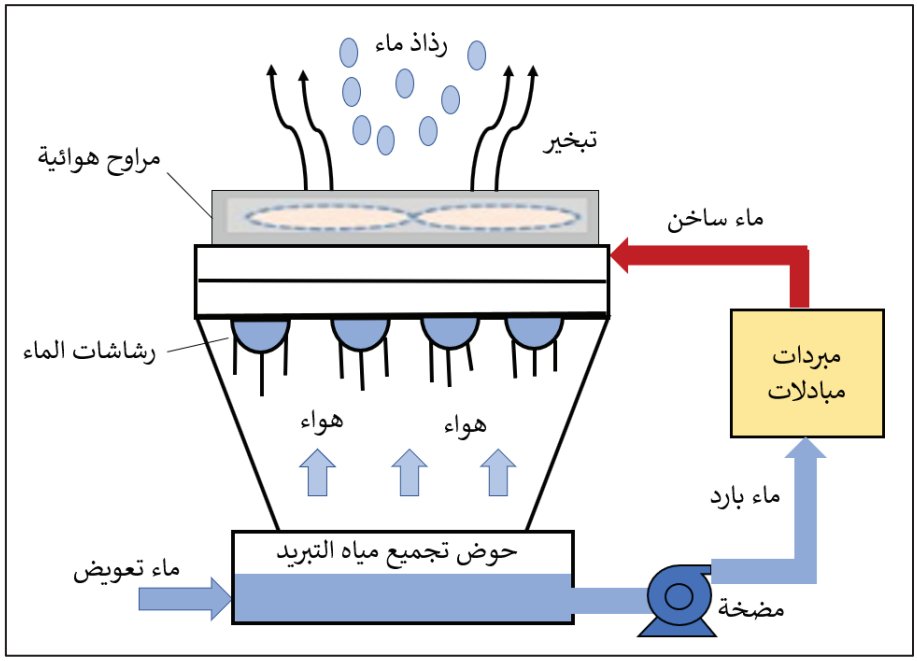
الجدول 4-10: مقارنة بين معدل التآكل قبل وبعد حقن مانع التآكل

الخزان	رقم المجس	معدل التآكل قبل الحقن ملز/السنة MPY	معدل التآكل بعد الحقن ملز/السنة MPY	الكفاءة %
TK-02	2731	1.09	0.25	%77
	2732	1.17	0.05	%79
	2733	1.96	0.27	%86
TK-03	2829	1.67	0.28	%83
	2830	1.60	0.36	%78
	2831	3.44	0.65	%81
	2832	2.21	0.28	%87
	2834	10.29	0.74	%93
	2835	2.82	0.28	%90
	2836	1.46	0.28	%81

14-4: مشكلات التآكل في منظومة أبراج مياه التبريد

تشتمل معظم عمليات التكرير والبتروكيماويات على عمليات تسخين اللقيم إلى درجات حرارة مرتفعة، وبانتهاء العملية يجب امتصاص هذه الحرارة من المنتجات قبل ترحيلها إلى الخزانات. وتستخدم لهذه الغاية منظومة أبراج مياه التبريد. يبين الشكل 4-46 منظومة أبراج مياه التبريد في مصافي تكرير النفط.

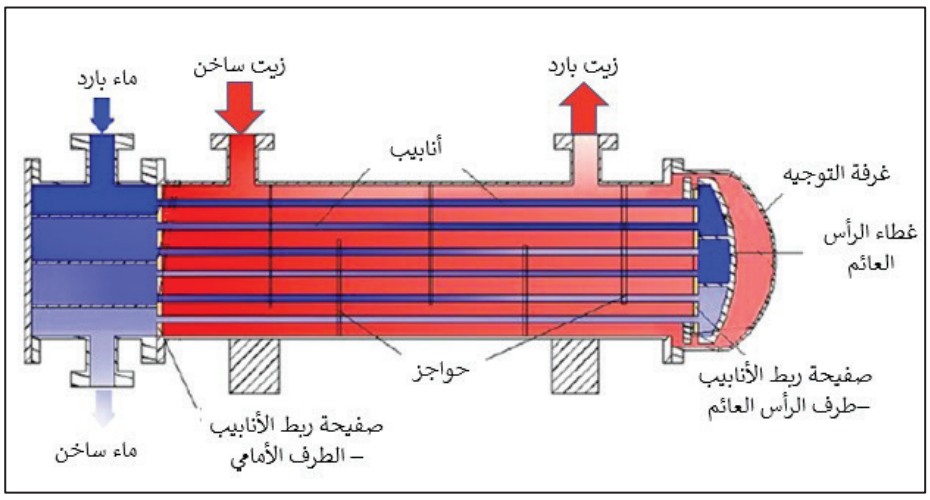
الشكل 4-46: منظومة أبراج مياه التبريد في مصافي تكرير النفط



يعتمد حجم أبراج مياه التبريد على حجم الطاقة التكريرية، ونوع العمليات في المصفاة، كما يختلف مصدر المياه المستخدمة في التبريد، فقد تكون مياه مالحة من البحر، وفي هذه الحالة تستعمل لمرة واحدة، أو مياه الأنهار، أو البحيرات، أو الآبار، وفي هذه الحالة يمكن أن تستعمل لمرة واحدة أو بنظام التدوير والمعالجة. ويقدر معدل استهلاك مصفاة متوسطة الحجم حوالي 1.5 باوند لكل برميل نفط مكرر. (Dalebroux, J., & Aleynik, B., 2019)

أكثر الطرق المتبعة في تبريد المواد البترولية في صناعة التكرير والبتروكيماوية هي تمرير المياه داخل أنابيب مبادل حراري أنبوبي، بينما تمرر المادة الساخنة عبر السطح الخارجي للأنبوب. يبين الشكل 4-47 نموذج مبرد مائي أنبوبي.

الشكل 4-47: نموذج مبرد مائي أنبوبي



المصدر: Mousavian, R. et al., 2011

4-14-1: أنواع التآكل في دارة مياه التبريد

تعتمد الخصائص الأكالة لمياه التبريد على عدة عوامل، أهمها تركيز الأوكسجين المذاب، والرقم الهيدروجيني، ودرجة الحرارة، والمحتوى الميكروبي، وتركيز الأملاح، وإجمالي الجسيمات الصلبة المذابة TDA، وسرعة الجريان. (Papavinasam, S., 2014)

يختلف نوع التآكل وشدته في دارة مياه التبريد باختلاف نوع وخصائص كل من المياه والمعادن المستخدمة. فالمياه الحلوة التي تأتي من الأنهار والبحيرات والآبار تحتوي على بكتيريا تسبب تسريع تآكل الفولاذ الكربوني وحديد الصب، وتسبب النقر في العديد من السبائك بما في ذلك سبائك الفولاذ المقاوم للصدأ SS. كما يعتمد معدل تآكل الفولاذ الكربوني في كل من المياه المالحة والحلوة على محتوى الأوكسجين ضمن قيم الرقم الهيدروجيني pH (4 - 10)، ودرجة الحرارة، حيث يتضاعف معدل التآكل في منظومة مياه التبريد المغلقة كلما ارتفعت درجة حرارة المياه (33 مْ). وحيث أن انحلالية الأوكسجين في الماء تنخفض كلما ارتفعت درجة الحرارة في منظومة التبريد المفتوحة فإن ذلك يخفف من تأثير ارتفاع درجة الحرارة على معدل تآكل الفولاذ الكربوني. (Dalebroux, J., & Aleynik, B., 2019)

كما يعتمد معدل التآكل على نوع منظومة التبريد فيما إذا كانت مفتوحة أو مغلقة. ففي منظومة التبريد المغلقة التي يتم فيها تدوير المياه يطبق نظام معالجة كيميائية لضبط الرقم الهيدروجيني، وكبح نمو البكتيريا التي تسبب التآكل بإضافة مبيد للبكتيريا Biocides، حيث يستدل على وجود البكتيريا في المياه عندما يرتفع تركيز الحديد أو المنغنيز عن (5 ج.ف.م).

ويخفف من تأثير البكتيريا أيضاً ترسب الكربونات على سطح المعدن، إلا أن للكربونات تأثير سلبي من حيث دورها في إعاقة التبادل الحراري. ولتحديد مدى فعالية رواسب كربونات الكالسيوم في الحد من التآكل تستخدم بعض المؤشرات، مثل مؤشر الإشباع، الذي يحسب اعتماداً على درجة الحرارة، وقيمة كل من إجمالي الجسيمات الصلبة المذابة TDS، وكربونات الكالسيوم، والقلوية الإجمالية، والرقم الهيدروجيني. (White, R., 1998)

على الرغم من عدم تطبيق نظام التقليب أو الدارة المغلقة في حالة استخدام مياه البحر لعدم الجدوى الاقتصادية من نظام المعالجة الكيميائية، تتشابه أنواع التآكل في منظومة التبريد بالمياه المالحة مع الأنواع التي تحدث في المياه الحلوة مثل التآكل النقري، والتآكل الغلفاني، وإزالة التسبيك...إلخ

كما يزداد معدل تآكل الفولاذ الكربوني في مياه التبريد المالحة عندما ينخفض الرقم الهيدروجيني عن (6.5)، أو ترتفع سرعة الجريان عن (4.6 م/ثا).

4-14-1-1: التآكل الغلفاني Galvanic Corrosion

يحدث التآكل الغلفاني في منظومة مياه التبريد عندما تتوفر ثلاث عوامل، الأول هو تماس بين معدنين مختلفين كهربائياً في السلسلة الغلفانية، وكلاهما في وسط مائي واحد، والعامل الثاني هو توفر المحلول الناقل للإلكترونات. أما العامل الثالث فهو الزمن اللازم لحدوث التلف والذي يعتمد على ظروف العاملين الأول والثاني. (Kane, H., 2017)

4-14-1-2: التآكل النقري Pitting

من أكثر أشكال التآكل خطورة نظراً لصعوبة كشفه أو توقع حدوثه، ويتعزز حدوثه في ظروف سرعة الجريان المنخفضة أو الراكدة في جهة هيكل المبردات الأنبوبية، وبوجود شوارد الكلوريد. كما يزداد معدل التآكل النقري بزيادة حموضة وتركيز المواد الأكالة داخل النقرات.

عند حساب معدل التآكل يجب الأخذ بالاعتبار أن معدلات تآكل الفولاذ الكربوني وحديد الصب في المياه الحلوة ليست منتظمة، حيث أن معدل التآكل النقري يزيد بمقدار ضعف إلى خمس أضعاف معدل التآكل العام. وبشكل عام ينخفض معدل التآكل مع الزمن إلا في الحالات التي يتم فيها إزالة الطبقة الواقية عندما يتعرض سطح المعدن للتعرية.

يمكن التخفيف من شدة التآكل النقري باستخدام مانع تآكل مناسب وبجرعات مناسبة.

4-14-1-3: التآكل التجويفي Crevice Corrosion

يتشابه كل من التآكل التجويفي والتآكل النقري من حيث العوامل المؤثرة في حدوثهما. ومن أكثر السبائك التي تتأثر بالتآكل التجويفي هي التي تعتمد على طبقة أوكسيد المعدن للوقاية من التآكل، وذلك بسبب تعرض الغشاء الواقي للتلف بتأثير التركيز المرتفع لشوارد الكلوريد، وانخفاض الرقم الهيدروجيني pH.

من أهم العوامل المساعدة على منع حدوث التآكل التجويفي هي منع تشكل الرواسب على سطوح المعادن، من خلال ضبط محتوى المياه من الجسيمات الصلبة المعلقة Suspended Solids مثل الأملاح، والسيليكا،....أو أملاح الكالسيوم.

4-14-1-4: التآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion

يحدث التآكل بين الحبيبات في سبائك الفولاذ التي لم تخضع لمعالجة حرارية مناسبة. كما يحدث في سبائك الألمنيوم العالية المتانة، وبشكل عام لا يعتبر من مشكلات التآكل الهامة في منظومة مياه التبريد.

4-14-1-5: التآكل الانتقائي Selective Leaching

من أكثر أنواع التآكل الانتقائي الذي يحدث في منظومة مياه التبريد هو نزع الزنك من سبائك النحاس-الزنك Dezincification، وهذا النوع يسبب حدوث تآكل نقري في سبائك النحاس بشكل مماثل للتآكل النقري الذي يصيب سبائك الفولاذ.

أهم العوامل التي تؤدي إلى تعزيز التآكل الانتقائي هي انخفاض الرقم الهيدروجيني في مياه التبريد إلى أدنى من (6)، وارتفاع تركيز الكلوريد المتبقي إلى أعلى من (1.0 ج.ف.م)، إضافة إلى نوع السبيكة المستخدمة في إنشاء معدات منظومة التبريد. فعلى سبيل المثال تتميز سبيكة النحاس الأصفر المقوى Admiralty Brass (70-30-1% قصدير) بمقاومة أعلى للتآكل الانتقائي من سبيكة النحاس الأصفر (70-30)، كما تزداد مقاومة السبيكة بإضافة الزرنيخ Arsenic، والأنتيموان Antimony، أو الفوسفور Phosphorus.

4-14-1-6: التآكل الإجهادي التشققي Stress Corrosion Cracking

يعتبر الكلوريد أحد أكثر العوامل المسببة للتآكل الإجهادي التشققي في منظومة مياه التبريد، ويزداد معدل هذا النوع من التآكل كلما ازداد تركيز الكلوريد في المياه بتأثير ارتفاع محتوى

الكلور في مياه التعويض أو من زيادة معدل التقليب، وعلى الرغم من أن انخفاض درجة حرارة الماء يساهم في الحد من حدوث التآكل الإجهادي التشققي إلا أن سبائك الفولاذ المقاوم تصبح أكثر عرضة لهذا النوع من التآكل في منظومة مياه التبريد. كما يساهم وجود الأمونيا في منظومة مياه التبريد في تعزيز حدوث التآكل الإجهادي التشققي في سبائك النحاس.

من أكثر المناطق التي يحدث فيها التآكل الإجهادي التشققي في منظومة مياه التبريد هي التجاويف، أو المناطق التي يكون فيها إعاقة لجريان الماء نتيجة توضع الرواسب.

للحد من حدوث التآكل الإجهادي التشققي يجب الحرص على إبقاء المنظومة نظيفة وخالية ما أمكن من الرواسب من خلال تطبيق برنامج معالجة مناسب، وإضافة مانع تآكل من نوع الفوسفات والكرومات.

4-14-1-7: التآكل الناتج عن العضويات المجهرية Microbiologically Influenced Corrosion

يوجد أنواع عديدة من العضويات التي تفرز مواد أكالة نتيجة عمليات الأيض الميكروبي Microbial Metabolism مثل الحموض العضوية، وكبريتيد الهيدروجين، والتي تؤدي إلى حدوث مشكلات تآكل في معادن منظومة مياه التبريد.

كما للميكروبات دور في تخريب الطبقة الواقية التي يميل المعدن إلى تكوينها على سطحه للحد من تسارع تفاعلات التآكل.

4-14-1-8: التآكل بالتعرية Erosion Corrosion

يحدث التآكل بالتعرية في منظومة مياه التبريد نتيجة تعرض سطوح المعادن إلى جريان الماء في المبردات والأنابيب بسرعة عالية، أو بحركة مضطربة ينتج عنها ارتطام قطرات السائل بسطح المعدن وتؤدي إلى تشكيل خدوش تساهم في بناء بؤر للتآكل.

4-14-2: طرق الوقاية من التآكل في دارة مياه التبريد

الطريقة الأمثل لتخفيف تآكل الفولاذ الكربوني في مياه التبريد المالحة هي إضافة كاسح الأوكسجين Oxygen scavenger، وذلك لضمان عدم ارتفاع تركيز الأوكسجين في الماء عن (20 ج.ف.ب).

لوقاية المعادن من التآكل في منظومة مياه التبريد يمكن تطبيق الإجراءات التالية:

- تطبيق برنامج معالجة كيميائية يعتمد على إضافة مبيد المواد البكتيرية المسببة للتآكل، ومواد مانعة للتآكل. وهي عملية مكلفة ومعقدة وتحتاج إلى متابعة ومراقبة مشددة لضبط معدلات حقن المواد الكيميائية ومواصفات المياه.
- إضافة الكلور بتركيز (18-20 ج.ف.م Cl_2) للوقاية من التآكل تحت الرواسب، والحرص على عدم رفع الرقم الهيدروجيني pH لمياه التبريد عن (7)، تفادياً لمشكلة توضع الرواسب.
- استبدال الفولاذ الكربوني بسبائك النحاس لتفادي تكاليف المعالجة الكيميائية. إلا أن بعض العوائق تمنع تطبيق هذا الإجراء، حيث يصبح النحاس معرضاً للتآكل، كارتفاع تركيز الكبريتيدات Sulfides في المياه إلى أعلى من (0.007 ج.ف.م)، أو وجود مواد أكالة للنحاس في سوائل عمليات التكرير التي تمر في المبردات المائية.
- استعمال الطلاءات الواقية لحماية المعادن، كاستخدام أنابيب الفولاذ المغطاة بالزنك Galvanized steel
- تنظيم سرعة جريان المياه في المبادلات الحرارية بحيث لا تزيد عن الحد الذي يسبب التعرية وتخريب الطبقة الواقية على سطح المعدن، مع مراعاة عدم خفض السرعة إلى القيمة التي تؤدي إلى توضع الرواسب وارتفاع درجة حرارة المياه، وبالتالي انخفاض كفاءة المبادلات الحرارية.

4-14-3: أمثلة عملية لمشكلات التآكل في أبراج مياه التبريد

4-14-3-1: دراسة حالة تآكل نقري في مبرد مائي لمياه حامضية

تتناول هذه الحالة مشكلة تآكل نقري في حزمة أنابيب مبرد مائي أنبوبي يستخدم لتبريد مياه حامضية تجري داخل الأنابيب، بينما تجري مياه التبريد في هيكل المبادل الحراري.

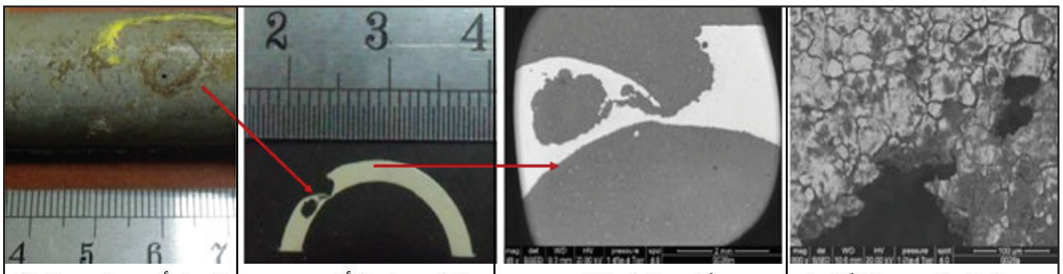
- وصف المشكلة

بعد أربع سنوات من إدخال المبرد المائي في دارة العمل لوحظ وجود تسرب في 130 أنبوب من أصل إجمالي عدد أنابيب حزمة المبرد 1300 أنبوب مصنوعة من سبيكة الفولاذ المقاوم (SS 304).

أظهر الكشف العيني للحزمة وجود ثقوب في السطح الخارجي للأنابيب التي تجري فيها مياه التبريد المعالجة بمانع التآكل وقاتل البكتريا، ومنظفات مانعة لتشكل الرواسب. كما أشارت نتائج تحليل مياه التبريد إلى أنها تحتوي على شوارد الكلوريد cl^- بمعدل (250-500 ج.ف.م)

بدأت المشكلة بتشكل نقرات تحت الرواسب الحاوية على الكلوريدات، ثم تفاقمت إلى أن أدت إلى تآكل نتج عنه تشكل ثقوب عميقة. يبين الشكل 4-48 تآكل أنابيب مبرد مائي.

الشكل 4-48: تآكل أنابيب مبرد مائي



نقر في أنبوب المبرد المائي	مقطع عرض للأنبوب	تكبير مقطع النقر	مسح النقر بالمجهر الإلكتروني

- **الحلول والتوصيات**

لوقاية المبرد من التآكل النقري تم تطبيق الإجراءات التالية:

- المحافظة على سرعة جريان مياه التبريد بمعدل أعلى من (1.2 م/ثا) لتفادي تراكم الرواسب على السطوح الخارجية للأنابيب.
- استبدال نوع سبيكة حزمة الأنابيب من الفولاذ المقاوم (SS 304) بسبيكة أخرى من نوع (SS 317L)، التي تتميز بمقاومتها العالية للتآكل النقري.

4-14-3-2: دراسة حالة تآكل أنابيب سبيكة ألمنيوم- نحاس أصفر في مبرد مائي في محطة توليد طاقة كهربائية

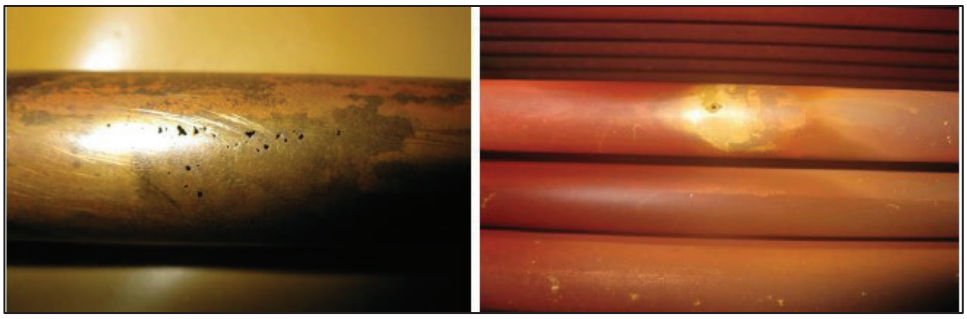
تتناول هذه الحالة أسباب تآكل أنابيب مكثف في محطة توليد طاقة كهربائية في إحدى المناطق الساحلية تعمل منذ 42 عاماً، وتستعمل مياه البحر للتبريد. (Sinha, A., 2010)

- **وصف المشكلة**

بعد أربعين عاماً من إنشاء المحطة لوحظ حدوث تسرب في العديد من أنابيب حزمة المكثف المصنوعة من سبيكة الألمنيوم – النحاس الأصفر، وصل عددها إلى 500 أنبوب خلال الأشهر التسعة الأخيرة.

أظهرت عمليات الكشف أن سبب التسرب هو حدوث تآكل نقري، وتآكل انتقائي من نوع نزع الزنك، Dezincification، وتآكل عام . كما لوحظ الأنابيب الأصلية مغطاة بطبقة من كبريتات الحديد Ferrous Sulphate البنية التي تقوم بدور حماية معدن الأنبوب من التآكل، بينما الأنابيب الجديدة لا يوجد عليها مثل هذه الطبقة. يبين الشكل 4-49 تآكل نقري في أنابيب حزمة مبرد بمياه البحر.

الشكل 4-49: تآكل نقري في أنابيب حزمة مبرد بمياه البحر



تعتمد آلية وقاية سبائك النحاس من التآكل على وجود الأوكسجين والمواد المؤكسدة الأخرى، التي تساهم في تشكيل غشاء من أوكسيد النحاس يقوم بدور حماية المعدن من التآكل. وعندما تتفاعل نواتج التآكل مع المكونات الموجودة في مياه البحر تتكون طبقات متعددة من $Cucl_2 3Cu.(OH)_2$، أو $Cu_2(OH)_3Cl$، التي تقوم بدور خفض معدل التآكل خلال أيام معدودات، وقد تصل هذه المدة إلى 8-12 أسبوعاً، وذلك تبعاً لنسبة المواد الأكالة الموجودة في المياه، كالأوكسجين والكلوريد والبكتريا والعضويات، وغيرها.

وبتقصي أسباب حدوث التآكل في أنابيب حزمة المكثف بعد فترة وجيزة من إدخالها في دارة العمل تبين وجود خلل في نظام حقن كبريتات الحديد التي كانت تستخدم لبناء الطبقة الواقية على سطح الأنابيب، حيث كانت الجرعة عالية إلى الحد الذي أدى إلى انسداد الأنابيب السفلية وتكوين طبقة سميكة من الرواسب على سطح الأنابيب ساهمت في تعزيز نوعين من التآكل الأول تآكل تحت الرواسب Corrosion under deposit، كالتآكل النقري Pitting، والتآكل الانتقائي من نوع نزع الزنك Dezincification، والثاني التآكل بالتعرية نتيجة تغير سرعة جريان السائل. يبين الشكل 4-50 انسداد وتآكل أنابيب المكثف.

الشكل 4-50: انسداد وتآكل أنابيب المكثف

- **الحلول والتوصيات**

لإطالة عمر أنابيب المبرد وتفادي تكرار المشكلة تم اقتراح الحلول والتوصيات التالية:

- تطبيق طريقة تغطية السطوح الداخلية لأنابيب المبرد بطلاء من الإبوكسي، على الرغم من أن الطلاء يخفض من معدل انتقال الحرارة لكنه يساهم في إطالة عمر الأنابيب لحوالي 4-5 سنوات أخرى، علاوة على دوره في تحسين معدل الجريان.
- استبدال سبيكة أنابيب المبرد بسبيكة التيتانيوم أو الفولاذ المقاوم الفرايتي الفائق Supper-Ferritic Stainless Steel، علاوة على تطبيق الحماية المهبطية على صناديق الماء المغلقة بالطلاء.

4-15: مشكلات التآكل في مراجل توليد بخار الماء

يعتبر بخار الماء Steam من المواد الأساسية في صناعة التكرير والبتروكيماويات، حيث تستهلك كميات كبيرة منه لأغراض عديدة، أهمها تعزيز عمليات فصل المنتجات، وأغراض التسخين في المبادلات الحرارية، وفي محطات توليد الطاقة الكهربائية.

ينتج بخار الماء في مصافي النفط بتسخين الماء في مراجل بخارية (مولدات بخار الماء)، أو من خلال الاستفادة من الحرارة الفائضة في عمليات التكرير.

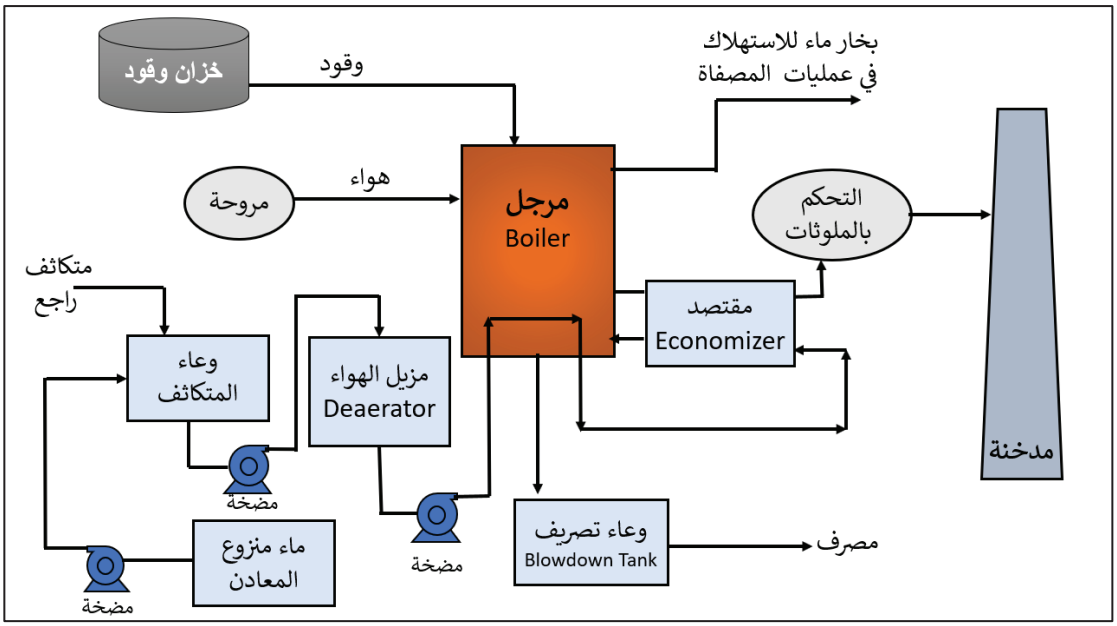
4-15-1: سير العملية في مراجل توليد بخار الماء

تكتسب مولدات بخار الماء الحرارة اللازمة لتحويل الماء إلى بخار من حرق الوقود (غاز، أو سائل، أو صلب)، وفي بعض الحالات يمكن استخدام الطاقة الشمسية.

يوجد نوعان من المراجل البخارية، فهي إما مراجل الأنابيب الساخنة Fire Tube Boiler، أو مراجل الأنابيب المائية Water Tube Boiler. تتكون مراجل الأنابيب الساخنة من مجموعة من الأنابيب التي يمرر فيها غازات ساخنة، وهذه الأنابيب مغمورة في وعاء مغلق يحتوي على ماء معالج فتنتقل الحرارة من الغازات الساخنة إلى الماء لتحويله إلى بخار. أما النوع الثاني فيمرر الماء المعالج داخل الأنابيب التي تحيط بها الغازات الساخنة. يستخدم النوع الأول للمراجل الصغيرة والمتوسطة الحجم، أما الثاني وهو الأكثر شيوعاً فيستخدم لإنتاج بخار ماء بدرجة حرارة وضغط عاليين، يستخدم في العمليات الصناعية أو في توليد الطاقة الكهربائية.

تتكون منظومة توليد بخار الماء من وحدة معالجة مياه تغذية المرجل BFW، ومسخن الماء Water Heater لتحويل الماء إلى بخار، ووعاء إزالة الهواء Deaerator لإزالة الأوكسجين المنحل في الماء قبل إدخاله إلى الفرن، والمقتصد Economizer للاستفادة من حرارة غازات الاحتراق قبل دخولها إلى المدخنة. يبين الشكل4-51 مكونات منظومة توليد بخار الماء في مصفاة تكرير النفط.

الشكل 4-51: مكونات منظومة توليد بخار الماء في مصفاة تكرير النفط



4-15-2: أنواع التآكل في مراجل توليد بخار الماء

واجهت مراجل توليد بخار الماء مشكلات التآكل منذ السنوات الأولى لابتكارها، ثم تعاظمت هذه المشكلات مع الزمن بتأثير تطور أنواع وتصاميم تتطلب إنتاج بخار بدرجات حرارة وضغوط عالية.

يمكن تقسيم مشكلات التآكل التي تحدث في مراجل توليد بخار الماء إلى مجموعتين، مجموعة تحدث في المعادن التي تلامس الماء وبخار الماء، ومجموعة المشكلات التي تصيب المعادن التي تلامس غازات احتراق الوقود. (Strang, A., 2000)

تعتبر أنابيب المرجل من أكثر الأجزاء المعرضة لمشكلات التآكل نتيجة تأثرها بالحرارة والضغوط المرتفعة، والمواد الكيميائية الموجود في الماء، علاوة على مشكلات الجريان داخل الأنابيب. تصنع أنابيب المرجل البخاري من الفولاذ الكربوني المتين، ويتم وصل الأنابيب بواسطة اللحام، حيث يتم رصفها على شكل صفوف.

تزداد فرص حدوث التآكل في أنابيب المرجل البخاري عندما تتوفر الظروف المناسبة لكمية قليلة من الأملاح أو الرواسب أن تتركز في نقاط معينة على سطح الأنبوب، فتؤدي إلى حدوث فرط إحماء في هذه النقاط. فعلى سبيل المثال، تحدث حالات التآكل الموضعي في الأنابيب عندما تتوضع المواد الكيميائية المستخدمة في معالجة مياه تغذية المراجل على سطح الأنبوب فتمنع ملامسة الماء لسطح المعدن، أو عندما يزداد الطور البخاري في الأنبوب يشكل حاجزاً أمام جريان المياه ما يمنع تبريد الأنابيب، فيحدث فرط الإحماء في المنطقة المعرضة للحرارة. (Harini, R., & Rao, T., 2016)

4-15-2-1: التلف الهيدروجيني Hydrogen Damage

تتعرض الأنابيب الفولاذية لمبخر مراجل توليد بخار الماء في محطات الطاقة الحرارية للتلف الهيدروجيني الذي يعتبر أحد أخطر أشكال التآكل، نظراً لضخامة الأضرار التي يسببها.

يحدث التلف الهيدروجيني بسبب التفاعل بين ذرتي الهيدروجين والكربون الذي يعتبر أحد مكونات سبيكة الفولاذ الفرايتي عند درجات الحرارة والضغط العاليين فيتشكل غاز الميثان على حدود حبيبات المعدن Metal grain، وقد تأخذ آليات حدوث هذا النوع من التلف عدة

أشكال، مثل التمزق Rupture، أو نزع الكربنة De-carburization، أو التقصف الهيدروجيني Hydrogen embrittlement. (Djukic, et al, 2006)

4-15-2-2: التآكل النقري

يحدث التآكل النقري في أنابيب المرجل البخاري عندما تنخفض قلوية المياه، أو عندما يتعرض الأنبوب للأوكسجين المذاب في الماء، سواء أثناء التشغيل النظامي للمرجل أو أثناء فترات التوقف عن العمل.

4-15-2-3 التآكل الإجهادي التشققي SCC

الشكل 4-52: تآكل إجهادي تشققي في أنبوب مرجل بخاري في المناطق المتأثرة باللحام

يحدث التآكل الإجهادي التشققي في الأنابيب التي يمر بها بخار الماء على شكل شقوق دقيقة في المناطق القريبة من اللحام، وقد يتمزق الأنبوب على شكل نافذة في المناطق المتأثرة بحرارة اللحام. يبين الشكل 4-52 تآكل إجهادي تشققي في أنبوب مرجل بخاري في المناطق المتأثرة باللحام. (Sinha, A., 2010)

يحدث التآكل الإجهادي التشققي في المراجل البخارية بتأثير آليتين مختلفتين، تنشأ الآلية الأولى بسبب الإجهادات المتكررة لعمليات التبريد والتسخين التي يتركز تأثيرها في نقاط محددة تظهر على شكل شقوق أو نقرات على سطح المعدن.

أما الآلية الثانية للتآكل الإجهادي التشققي فتحدث في المراجل البخارية بسبب الكلل التآكلي Corrosion Fatigue الناجم عن الإجهادات الميكانيكية التي تؤدي إلى تخريب طبقة الأوكسيد الواقية على سطح المعدن ما يؤدي إلى حدوث التشققات التي تكون عادة عميقة وتبدأ في البنية الحبيبية للمعدن ثم تمتد لتنتشر على محيط الأنبوب.

4-15-2-4: التآكل بالصودا الكاوية

عندما تتوضع الصودا الكاوية المركزة على سطوح أنابيب المرجل نتيجة تشكل حاجز بخار الماء Steam Blanketing، أو بسبب حدوث الغليان الموضعي تحت الرواسب المسامية

Porous Deposits، فإنها تقوم بتخريب طبقة أوكسيد الحديد Fe_2O_3 الواقية، ما يسمح للمواد الأكالة باختراق سطح معدن الأنبوب وتآكله.

يمكن تفادي حدوث التآكل بالصودا الكاوية في المراجل التي تغذى بمياه نظيفة معالجة من خلال حقن الفوسفات لضبط قيمة الرقم الهيدروجيني في الماء، وتخفيف فرص تغيرها نتيجة ارتفاع تركيز الصودا الكاوية.

4-15-2-5: تآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون

يحدث التآكل بتأثير غاز ثاني أوكسيد الكربون في منظومة توليد البخار في المناطق التي يتواجد فيها البخار المتكاثف، وذلك نتيجة تحلل الكربونات وثنائي الكربونات الصوديوم بتأثير ظروف تشغيل المرجل، بينما لا يتواجد في مياه تغذية المرجل، حيث أن عملية إزالة الهواء لمياه التغذية تزيل غاز ثاني أوكسيد الكربون أيضاً.

4-15-3: إجراءات التحكم بالتآكل في مراجل توليد بخار الماء

من أهم **الإجراءات المتبعة للوقاية من تآكل غاز ثاني أوكسيد الكربون الرطب** أو تخفيف آثاره في مراجل توليد بخار الماء هي كما يلي:

- تحسين ظروف معالجة مياه تغذية مراجل توليد بخار الماء لمنع دخول الكربونات Carbonates أو ثنائي الكربونات Bicarbonates من الدخول إلى المرجل.
- استخدام معدلات الحموضة الأمينية Neutralizing amines، التي تتفاعل مع غاز ثاني أوكسيد الكربون الموجود في بخار الماء المتكاثف.
- إضافة مانع تآكل إلى مياه تغذية مراجل توليد البخار، أو إلى خطوط بخار الماء، والتي تقوم بمنع تشكل غاز ثاني أوكسيد الكربون.(Abd El-Lateef, H., et al., 2012)

بما أن الأوكسجين المنحل هو سبب حدوث التآكل في الوسط القلوي الضعيف أو المحايد تعتبر عملية فصله طريقة فعالة لمنع التآكل. يوجد عدة طرق لإزالة الأوكسجين المنحل منها طرق فيزيائية كرفع درجة الحرارة وتخفيض الضغط، أو كيميائية بإضافة مواد مثل كبريتات الصوديوم أو الهيدرازين (JCCP, 2009)

4-15-4: أمثلة عملية لمشكلات تآكل في مراجل توليد بخار الماء

4-15-4-1:دراسة حالة تلف أنابيب مبخر مرجل بخاري في محطة لتوليد الطاقة

تتناول هذه الحالة مشكلة تلف أنابيب مبخر في إحدى محطات توليد الطاقة الحرارية طاقتها 210 ميغاوات تعمل على الوقود الأحفوري. (Djukic, et al., 2006)

- وصف المشكلة

بعد 73000 ساعة تشغيل لوحظ وجود تلف شديد في أنابيب مبخر المرجل البخاري Evaporator في المناطق التي يبلغ فيها الإشعاع الحراري قيمته العظمى.

يبلغ قطر أنابيب المبخر 60 مم، وسماكتها 6 ملم، ومصنوعة من الفولاذ نوع ST 20 حسب المعيار الروسي GOST.

تتعرض الأنابيب لظروف تشغيل قاسية من درجة الحرارة (350 °م)، وضغط 15.5 ميغا باسكال (158 كغ/سم^2)

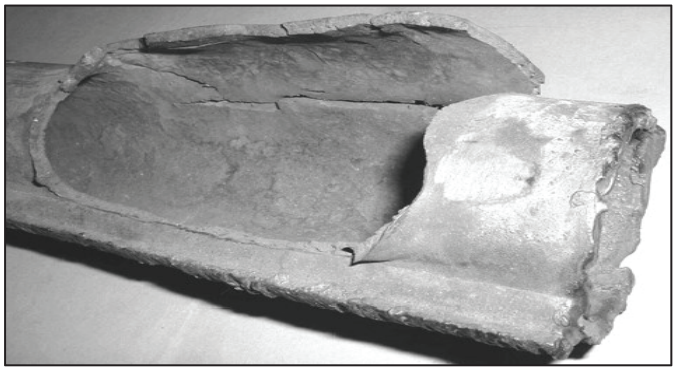
ولتحديد أسباب المشكلة تم إجراء القياسات التالية:

- قياس سماكة الأنابيب في عدة مواقع من طول الأنابيب وفي المناطق التالفة.
- فحص الخصائص الميكانيكية للأنابيب، مثل الصلادة Hardness، واختبار مقاومة الشد Tensile test في درجة حرارة الغرفة.
- فحص البنية التعدينية لعينات من الأنابيب التالفة.

أشارت نتائج القياس والتحليل والفحص العيني إلى وجود ثلاثة أنواع من التلف في الجهة الخارجية للأنابيب المقابلة للهب حراقات الفرن.

- شق مفتوح جزئياً على شكل نافذة Window fracture، وحواف سميكة، وبجواره انخفاض في سماكة الأنبوب. يبين الشكل 4-53 شق مفتوح جزئياً على شكل نافذة في أنبوب المبخر.

الشكل 4-53: شق مفتوح جزئياً على شكل نافذة في أنبوب المبخر



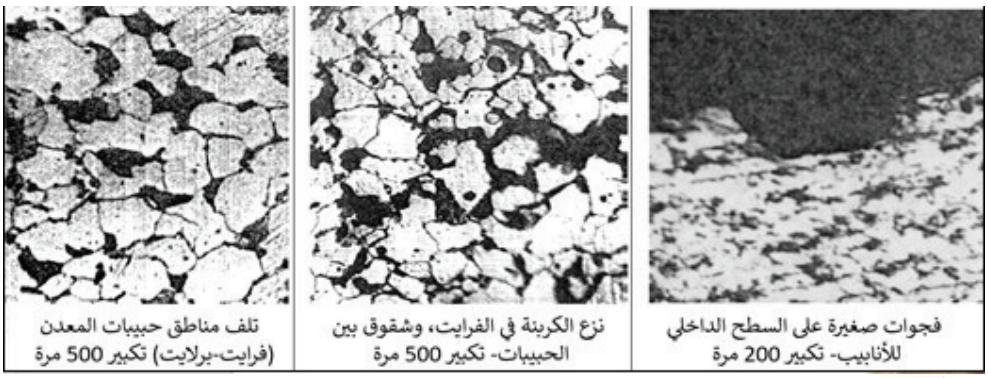
المصدر: Djukic, et al., 2006

- انخفاض سماكة في السطح الداخلي في مناطق متباعدة من الأنبوب وبأشكال ضحلة وغير متجانسة في مناطق قريبة من الشق، ضمن المجال (2.9-5.75 ملم).

كما أشارت اختبارات الخصائص الميكانيكية إلى وجود أشكال مختلفة من التلف، منها:

- تلف في مناطق حبيبات المعدن (الفرايت -البيرليت)
- تقصف ملحوظ في معدن الأنابيب
- شقوق مجهرية عديدة في السطح الداخلي للأنبوب ناتجة عن نزع كربنة Decarburization بشكل كامل في المناطق القريبة من السطح الداخلي للأنابيب.
- فجوات صغيرة على السطح الداخلي للأنابيب. يبين الشكل 4-54 نتائج الفحص المجهري لمعدن أنابيب المبخر التالفة.

الشكل 4-54: نتائج الفحص المجهري لمعدن أنابيب المبخر التالفة



أما التحاليل الكيميائية لمياه المراجل التي تعبر السطح الداخلي لأنابيب المبخر، مثل الرقم الهيدروجيني pH، ومحتوى الشوائب المنحلة Dissolved impurities، فقد أظهرت أنها متوافقة مع القيم التصميمية النظامية.

لم تسجل حالات اضطراب في شكل لهب حراقات المبخر يمكن أن تؤدي إلى فرط إحماء الأنابيب خلال فترة تشغيل المبخر. كما لم يلاحظ وجود رواسب على السطح الداخلي للأنابيب، ولكن لوحظ وجود طبقات مشوهة من أكسيد الحديد المغناطيسي Magnetite بسماكة متباينة. وقد أشار التحليل الكيميائي لعينة الأنابيب المصابة أن مكونات المعدن متوافقة مع القيم المحددة في المعيار الروسي.

- النتائج والتوصيات

بعد دراسة نتائج التحاليل المبينة أعلاه تبين أن سبب المشكلة هو نفاذ الهيدروجين عبر سطح الأنابيب أدى إلى حدوث ضغط كبير نتيجة تشكل جزيئات الميثان بين حدود حبيبات الفرايت في المعدن.

ولتفادي حدوث التلف الهيدروجيني لأنابيب المبخر تم خفض نسبة الشوائب في المياه التي تؤدي إلى تراكم الرواسب على سطح الأنابيب، وهذه بدورها تؤدي إلى انخفاض موضعي في الرقم الهيدروجيني، مما يعزز تلف طبقة الأوكسيد المغناطيسي الواقية، وتعريض المعدن للتآكل الذي يعزز نفاذ ذرات الهيدروجين.

4-15-4-2: دراسة حالة تلف أنبوب الماء المتكاثف الخارج من وعاء الإفلات

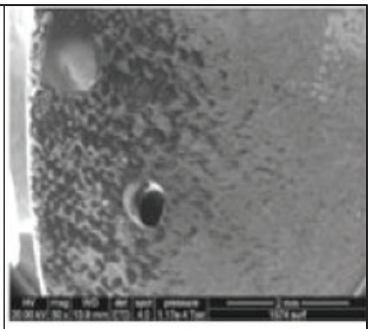
تتناول هذه الحالة مشكلة تلف في أنبوب الماء المتكاثف الخارج من وعاء الإفلات Flash Drum في محطة حرارية لتوليد الطاقة. (Djukic, et al., 2006)

- وصف المشكلة

بعد خمس سنوات من تركيب خط تصفية الماء المتكاثف من وعاء الإفلات بعد صمام التحكم المتكاثف لوحظ وجود ثقوب في لحام ربط فلنجة الأنبوب مع الخط الرئيسي، وفي انحناءات الأنبوب، كما لوحظ وجود تآكل موضعي على شكل نقرات مع انخفاض في السماكة في المنطقة المتأثرة بحرارة اللحام المجاورة للفلنجة، مع وجود نواتج تآكل على شكل أكاسيد الحديد بنوعين الأول أوكسيد الحديد الأحمر Fe_2O_3، والثاني أوكسيد الحديد الرمادي-الأسود Fe_3O_4.

بإجراء تصوير مسح البنية المجهرية لوحظ وجود علامات تدل على حدوث تآكل بالتعرية ناتج عن التكهف Cavitation. يبين الشكل 4-55 تآكل بالتعرية في فلنجة أنبوب تصفية الماء المتكاثف من وعاء الإفلات.

الشكل 4-55: تآكل بالتعرية في فلنجة أنبوب تصفية الماء المتكاثف من وعاء الإفلات

		
تكبير السطح الداخلي للفلنجة مع الثقوب	تآكل بالتعرية وثقوب في منطقة لحام الفلنجة	تآكل في منطقة لحام الفلنجة

أما سبب حدوث التعرية فكان نتيجة خفض الضغط من (130 إلى 14 بار) من صمام التحكم إلى الفلنجة أدى إلى تشكل الماء بكمية زائدة، وبالتالي تشكيل مزيج من طورين الأول سائل وهو الماء والثاني بخاري وهو بخار الماء عند الدرجة (130 ْم).

- الحلول والتوصيات

لمعالجة المشكلة ومنع حدوثها تم اتخاذ الإجراءات التالية:

- زيادة قطر الفلنجة والأنبوب الخارج من صمام التحكم وبأقطار متساوية.
- استبدال معدن إنشاء الفلنجة والأنبوب بسبيكة الفولاذ المقاوم نوع SS 316L

4-16: خلاصة الفصل الرابع

تحتوي مصفاة تكرير النفط العادية متوسطة الحجم على معدات يمكن أن يصل عددها إلى أكثر من ثلاثة آلاف قطعة بمختلف الأحجام والأشكال والوظائف. كما تحتوي المصفاة على شبكة أنابيب يصل طولها إلى أكثر من 3200 كيلو متر.

تصنف أشكال التآكل في مصافي النفط ضمن ثلاث مجموعات، وهي مجموعة أشكال التآكل الناتجة عن مكونات النفط الخام، والثانية مجموعة الأشكال الناتجة عن الكيماويات المستخدمة في عمليات التكرير، والثالثة مجموعة الأشكال الناتجة عن العوامل الجوية.

من أهم العوامل التي تؤثر في تآكل معدات صناعة التكرير والبتروكيماويات هي عمر الوحدات، ونوع عمليات التكرير، ومواصفات وخصائص تصميم المعدات، وترتيب موقعها الذي يمكن أن يساهم في تعزيز فرصة تراكم الرواسب الناتجة عن التآكل، وتغيرات ظروف التشغيل من درجة حرارة وضغط وسرعة جريان، ونوع المواد الأكالة الموجودة في النفط المكرر، كالحموض ومركبات الكبريت والأملاح، أو المواد التي تنتج بسبب عمليات التكرير، أو التي تضاف لتحسين العمليات، علاوة على نوع التقنيات المطبقة للحد من مخاطر التآكل.

هناك العديد من العوامل الدافعة لدراسة التآكل، والحد من آثاره الضارة في مصافي النفط، ومن هذه العوامل، خفض تكاليف التشغيل، والوقاية من الأخطار، والمحافظة على الموارد الطبيعية.

يتضمن الفصل الرابع عرضاً لأهم مشكلات التآكل وطرق معالجتها في عمليات التكرير الرئيسية، مثل عملية تقطير النفط الخام الجوي والفراغي، وعملية التهذيب بالعامل الحفاز، والعمليات الهيدروجينية، وعمليات تحويل مخلفات التقطير الثقيلة، كعملية التكسير بالعامل الحفاز المائع، وعملية التفحيم، علاوة على الوحدات المساندة الأخرى كمنظومة خزانات النفط الخام والمنتجات، ومنظومة أبراج مياه التبريد، ومنظومة توليد بخار الماء.

كما يستعرض الفصل الرابع العديد من الأمثلة العملية لمشكلات التآكل في كل عملية من عمليات المصفاة، تتناول وصفاً للمشكلة وأسبابها، والحلول والتوصيات التي يمكن من خلالها تفادي تكرار المشكلة، أو تخفيف انعكاساتها السلبية.

الاستنتاجات والتوصيات

تلعب الصناعة البترولية دوراً أساسياً في الاقتصاد العالمي، وخصوصاً بالنسبة للدول العربية المصدرة للبترول، حيث تعتمد الحكومات بشكل كبير على البترول لدعم دخلها القومي. وحسب بعض التقييمات تشكل تكاليف التآكل حوالي 25% من إجمالي تكاليف الأعطال التي تحدث في الصناعة البترولية في العالم، وإذا تركت دون إدارة فمن المؤكد أن العواقب ستتفاقم أكثر وتؤدي إلى خسائر باهظة للصناعة والاقتصاد القومي.

ومع انخفاض أسعار النفط وتراجع الواردات البترولية ازداد اهتمام القائمين على الصناعة البترولية بشكل عام، وصناعة التكرير والبتروكيماويات بشكل خاص بخفض التكاليف من خلال تحسين الأداء، والحد من الأسباب التي تؤدي إلى انقطاع الإنتاج، والتي تأتي في مقدمتها مشكلات التآكل.

من خلال الدروس المستفادة التي أمكن الحصول عليها من الأمثلة العملية لمشكلات التآكل في عمليات التكرير والبتروكيماويات التي استعرضتها الدراسة يمكن استخلاص الاستنتاجات والتوصيات التالية:

- تعد ظاهرة تآكل المعادن من أخطر المشكلات التي تتعرض لها المنشآت الصناعية، نتيجة ما يحدثه من تلف للمعدات واستهلاك للطاقات وهدرللجهد والوقت. ورغم الاجراءات الكثيرة المتبعة في منع حدوث هذه الظاهرة أو الحد منها، إلا أن الخسائر الناجمة عنها لاتزال كبيرة.
- تصنف مشكلات التآكل كأحد أهم الأسباب المؤدية إلى وقوع الحوادث الخطرة التي تهدد الصحة والسلامة في صناعة التكرير والبتروكيماويات.
- تشير العديد من الدراسات الإحصائية أن معظم الأسباب الرئيسية للكوارث التي وقعت في صناعة التكرير والبتروكيماويات تعود إلى عدم تقدير الإدارة لحجم النتائج المحتملة من مشكلات التآكل.
- على الرغم من تباين مصافي تكرير النفط من حيث نوع عمليات التكرير وخصائص النفط الخام المكرر، وتكاليف التشغيل، وهيكل المنتجات النهائية، إلا أن مشكلات التآكل وطرق معالجتها قد تكون متشابهة في كافة المصافي.

- تساهم إجراءات الوقاية من التآكل في حماية البيئة من التلوث الناتج عن تسرب المواد الهيدروكربونية، علاوة على تحسين ربحية المصفاة نتيجة تفادي الخسائر المحتملة من التوقفات الطارئة وتكاليف عمليات الصيانة.
- يمكن تخفيف معدل التآكل وإطالة العمر التشغيلي لمعدات صناعة التكرير والبتروكيماويات من خلال الإختيار الصحيح للمعادن والسبائك المستخدمة في مرحلة إعداد التصاميم والإنشاء.
- تهدف عملية مراقبة المعدات والأنابيب إلى الكشف المبكر عن التغيرات في معدلات التآكل، وبالتالي يمكن اتخاذ الإجراءات التصحيحية، كتعديل معدل حقن مانع التآكل، أو تغيير ظروف التشغيل، وذلك قبل أن تصل خسارة المعدن إلى الحد الذي يؤدي إلى تسرب المواد الخطرة إلى البيئة. وتزداد الحاجة إلى عمليات المراقبة المستمرة والاستباقية عندما تكرر المصفاة أنواع من النفط الخام الحامضية.
- إن صحة إجراءات الوقاية من التآكل ومتابعة تطبيقها تساهم في حماية المعدات وتقليل فرص تعرضها للعوامل المسببة للتآكل، وكشف نقاط الضعف المحتملة في بعض الأنابيب والمعدات التي لا تتوافق مع متطلبات معايير التصميم المطلوبة لعدة أسباب، منها عمر المعدات، والتغيرات التي طرأت على تصميم العمليات، ووجود أخطاء في تقييم المخاطر المحتملة، وقصور عمليات الإصلاح والصيانة الدورية والوقائية.
- تساهم التطورات التكنولوجية الحديثة في الحد من حدوث مشكلات التآكل، كاستخدام نماذج متطورة للتنبؤ بالعمر المتبقي للمعدات، وبرامج تساعد في تحديد كيف تؤثر التغيرات في مواصفات المواد الخام على معدل تآكل الأوعية والمعدات في الوحدات اللاحقة، علاوة على ضرورة تحسين تقنيات الفحص والمراقبة لأنظمة الأنابيب داخل وحدات المصفاة بكافة أنواعها السطحية أو المدفونة تحت الأرض.
- إن أي تغيير أو تعديل في تصميم المعدات أو العمليات أو نوع النفط الخام المكرر يجب أن يسبقه إجراء عملية إدارة التغيير التي تتضمن تحديد الانعكاسات المحتملة للعملية على معدل التآكل، واتخاذ الإجراءات الوقائية المناسبة قبل تنفيذ عملية التعديل.
- لتحسين أداء نظام إدارة التآكل في منشآت التكرير والبتروكيماويات لابد من رفع الوعي العام بحجم الأخطار والخسائر المحتملة من مشكلات التآكل، ودمج العاملين في دورات

تدريبية لتمكينهم من اكتساب مهارات الكشف المبكر عن مشكلات التآكل واختيار أفضل الحلول المناسبة.

- ضرورة تطوير قاعدة بيانات مشتركة للدول الأعضاء في أوابك توفر إمكانية تبادل المعلومات حول مشكلات التآكل التي تقع في منشآت صناعة التكرير والبتروكيماويات وطرق معالجتها والدروس المستفادة منها.

- لتخفيف معدل التآكل الناتج عن حمض الهيدروكلوريك في منظومة أعلى برج التقطير يمكن تطبيق تقنيات وقائية متنوعة تتضمن حقن معدلات حموضة Neutrilizers، مثل الأمونيا ومركبات الأمين العضوية القابلة للانحلال بالماء، وحقن مياه غسيل، ومانع تآكل، واستبدال مواد الإنشاء بسبائك ذات خصائص مقاومة للتآكل.

- توجد العديد من التقنيات التي تساهم في الوقاية من التآكل، منها على سبيل المثال، تقنية التفتيش على أساس الخطر Risk-based Inspection، وإدارة دورة حياة المعدات Life-cycle Management، ومؤشرات قياس الأداء الرئيسية، وغيرها.

- لتقنية التفتيش على أساس الخطر فوائد عديدة، فهي إضافة إلى توجيه جهود عمليات التفتيش نحو المعدات الأكثر أهمية، فإنها تساهم في تحسين المردود الاقتصادي للمصفاة من خلال تخفيض تكاليف الصيانة وتحسين كفاءة الإنتاج من خلال الحد من التوقفات غير المبرمجة.

- عند اختيار المعدن في مرحلة الإنشاء يجب أن يضمن الأداء المتوقع للمواد إعطاء شكل من أشكال التنبيه عن بدء مشكلة التآكل، فالمعادن التي تتمزق بشكل فجائي بدون ظهور علامات تشير إلى بدء حدوث المشكلة، كالانتفاخ أو أية علامات أخرى، يجب تجنب استخدامها في المناطق التي يؤدي تسرب المواد الخطرة منها إلى حدوث أضرار بالغة.

- على الرغم من أهمية إجراءات التحكم والمراقبة وقياس معدل التآكل وتحديد نوعه وأسبابه، ومعالجة المشكلات الناتجة عنه، إلا أنها تبقى غير كافية ما لم تترافق مع تطبيق نظام إدارة للتآكل يساهم في اكتشاف المشكلات والأخطار قبل وقوعها بطريقة منهجية.

- لا يعني تطبيق برنامج إدارة التآكل بالضرورة منع حدوث التآكل بشكل كامل، إنما الوصول إلى معدلات تآكل مقبولة، تضمن سلامة التشغيل دون تكبد تكاليف باهظة، وذلك من خلال إعداد خطط تفتيش فني منتظم لمعدات المصفاة، واختيار طرق مناسبة لعمليات مراقبة وقياس معدلات التآكل.
- تساهم عملية التواصل الداخلي في تحسين الوعي بنظام إدارة التآكل وحجم مشكلات التآكل التي تحدث في كافة معدات ووحدات المصفاة، بما في ذلك فهم سياسة وأهداف وخطط وعمليات وإجراءات التحكم بالتآكل. كما تساهم في تمتين العلاقة بين إدارة المصفاة والعاملين، وفتح قنوات التشاور في قضايا تحسين إجراءات التحكم بالتآكل، واقتراح الحلول للمشكلات التي تعترضها.
- تساهم عملية التحقيق في الحوادث في التحسين المستمر لنظام إدارة التآكل من خلال استخلاص الدروس المستفادة من المشكلات التي تحدث داخلياً أو خارجياً. وعلى إدارة المصفاة إعداد خطط للتحقيق في الحوادث المتعلقة بالتآكل يمكن من خلالها تقييم الأخطاء وأسبابها واتخاذ الإجراءات التصحيحية اللازمة لتفادي تكرارها.

المراجـــع

1. Abd El-Lateef, H., et al., 2012 **"Corrosion Protection of Steel Pipelines Against CO_2 Corrosion-A Review"** Scientific Journal. Vol. 02, Issue 02, pp. 52-63 Available at www.scientific-journals.co.uk
2. Adler, T., et al., 2003 **"Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection"** ASM international.
3. Aguilar-Otero, J., & Ovalle-Turrubiartes, J., 2003 **"Consider a risk-based Inspection Program to Improve Safety and Reliability"** Hydrocarbon Processing Magazine. February 2003. pp.92-94.
4. Ahmad, Z., 2006 **"Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control"** Elsevier. Linacre House, Jordan Hill, Oxford, UK.
5. AISI, 2000 **"The Role of Stainless Steels in Petroleum Refining"** American Iron and Steel Institute. Committee of Stainless-Steel Producers.
6. Akid, R., 2005 **"Corrosion of Engineering Materials"** Material Research Institute, Sheffield Hallam University, Howard Street, Sheffield, United Kingdom.
7. Akvan, F., & Javaherdashti, R., 2016 **"Source Detection and Removal of Organic Chloride Component in Crude Oil"** Young Researchers and Elites Club, North Tehran Branch, Islamic Azad University, Corrosion Department, Faranegar Zarfam Company, Tehran, IRAN
8. Al-Anezi, M., & Frankel, G., 2003 **"Investigation of the Susceptibility of Conventional ASTM A516-70 Pressure Vessel Steel to HIC and SOHIC in H_2S-Containing DGA Solutions"** Fontana Corrosion Center, The Ohio State University.
9. Al-Ghafri, A., et al., 2018 **"Successful Implementation of a Corrosion Management Strategy by Online Injection of Vapor Phase Corrosion Inhibitors to Extend Storage Tank Floor Life"** Oman Oil Refineries & Petroleum Industries Company (Orpic), Oman.
10. Aliofkhazraei, M., 2014 **"Developments in Corrosion Protection"** Published by: AvE4EvA.
11. Allevato, C., 2011 **"Utilizing Acoustic Emission Testing to Detect High-Temperature Hydrogen Attack (HTHA) in Cr-Mo Reformer Reactors and Piping During Thermal Gradients"** Elsevier, Available at: www.sciencedirect.com
12. Aluvihara, S., et al., 2018 **"Fundamental Corrosive Properties of Crude Oils and their Effect on the Ferrous Metals"** Journal of Chemical Engineering & Process Technology.
13. AISI, 2000 **"The Role of Stainless Steels in Petroleum Refining"** American Iron and Steel Institute, USA.
14. API, 2019 **"Mechanical Integrity: Fixed Equipment Standards & Recommended Practices"** Washington, DC, USA. Available at: www.api.org

15. API, 2014 **"Corrosion Under Insulation, Recommended Practice, API 583"** American Petroleum Institute. USA.
16. API, 2011 **"Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry"** American Petroleum Institute, USA.
17. ASM, 2000 **"Corrosion: Understanding the Basics. The Effects and Economic Impact of Corrosion"** ASM International, Materials Park, Ohio, USA. Available at: www.asminternational.org
18. Atanasova, S., 2016 "**Corrosion: plan for action"** Arabian Oil and Gas Magazine. Available at: http://www.arabianoilandgas.com
19. Bagdasarian, A., et al., 2010 **"Crude Unit Corrosion and Corrosion Control"** General Electric Company. Available at: www.ge.com/water
20. Bardal, E., 2004 "**Corrosion and Protection-Engineering Materials and Processes"** British Library Cataloguing. Springer-Verlag London Limited.
21. Benac, D., & McAndrew, P., 2012 "Reducing the Risk of High Temperature Hydrogen Attack (HTHA) Failures" ASM International. Available at: http://www.springer.com/journal/11668
22. Bhowmik, P., et al, 2012 **"Corrosion and Its Control in Crude Oil Refining Process"** Proceedings of the 6th International Mechanical Engineering Conference & 14th Annual Paper Meeting 28-29 September 2012, Dhaka, Bangladesh.
23. Bob, A, 2017 **"Corrosion prevention Starts at Fabrication"** Hydrocarbon Processing Magazine. March, 2017.
24. Bourgelas, T., 2017 "**The Advantages of Eddy Current Array over Magnetic Particle and Penetrant Testing for Inspecting the Surface of Carbon Steel Welds"** Olympus. Available at: www.olympus-ims.com
25. Brear, J., & Williamson, J. **2007 "Integrity and Life Assessment of Catalytic Reformer Units"** Available at: https://www.researchgate.net/publication/262184903
26. Carter, J., et al., 2006 **"Explosion at Conoco Humber Refinery- 16th April 2001"** Symposiums Series No. 151, Hazardous Installations Directorate
27. Cesnovar, A., 2013 **"Corrosion Inspection and Management in OKTA Crude Oil Refinery"** Professional paper, Corrosion and Materials Magazine. Skopje, Macedonia. Available at: http://www.hellenic-petroleum.gr/
28. Chambers, B., et al., 2011 **"Corrosion in Crude Distillation Unit Overhead Operations: A Comprehensive Review"** National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas, USA.
29. Chandler, K. et al, 2015 **"Checklist on Corrosion Control"** National Physical Laboratory, USA.
30. Chandrasekaran, A., & Srinivasan, S., Yap, K., 2018 **"Naphthenic Acid Corrosion Prediction using Crude Corrosivity JIP Model – Evaluation and Validation"** NACE International. Paper No.11381.

31. Chilingar, G., et al., 2008 "The Fundamentals of Corrosion and Scaling for Petroleum and Environmental Engineers" Gulf Publishing Company, Houston, USA.
32. Cottis, R., 2000 **"Stress Corrosion Cracking"** National Physical Laboratory, Queens Road, Teddington, Middlese. UK. Available at: www.npl.co.uk
33. Craig, B., et al., 2006 **"Corrosion Prevention and Control: A Program Management Guide for Selecting Materials"** Advanced Materials, Manufacturing, and Testing Information Analysis Center. Sponsored by the Defense Technical Information Center. USA.
34. Craig, H., et al., 2010 **"Corrosion Control in the Refining Industry"** National Association of Corrosion Engineers. Houston, Texas, USA.
35. Das, G., et al., 2010 **"Detection of In-service Wet-H2S Cracking at Reboiler Shell Weldment using Phased Array Ultrasonic Testing (PAUT)"**. Haldia Refinery, Indian Oil Corporation Limited. India.
36. Davies, J., 2017 **"Enhancing Refinery Reliability and Availability, Through Online Corrosion Monitoring"** A Journal of Institute of Corrosion, Issue 138 July/August 2017.
37. Davis, J., 1998 **"Metals Handbook"** ASM International.
38. Debolt, B., 2018 **"Corrosion Monitoring Boosts Productivity in Refineries' Plants"** BIC Magazine. Available at: www.bicmagazine.com
39. Dalebroux, J., & Aleynik, B., 2019 **"Improved Cooling System Performance Begins with Data"** Hydrocarbon Processing Magazine November 2019.
40. Dolladille, O., 2010 **"Industrial Installation Ageing Management Refinery Piping Benchmark"** Institute National de l'environnement Industriel et des Risques (Ineris) France.
41. Djukic, et al., 2006 **"Model of Influencing Factors for Hydrogen Damages of Boiler Evaporator Tubes"** Faculty of Mechanical Engineering, Department of Material Science, University of Belgrade, Serbia.
42. During, E., 2018 **"Corrosion Atlas. A Collection of Illustrated Case Histories"** Elsevier. Association of Companies and Organizations for Energy and Environment, The Netherlands.
43. El-meligi, A., 2010 **"Corrosion Preventive Strategies as a Crucial Need for Decreasing Environmental Pollution and Saving Economics"** National Research Centre, Physical Chemistry Dept, Dokki, Cairo, Egypt
44. Eskandarzade, M., et al., 2018 "**The Application and Limitation of Corrosion Management Process"** STRUCTURAL INTEGRITY AND LIFE, Vol. 18, No 3 (2018), pp. 159–162
45. Frankel, G., 1998 **"Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors"** Fontana Corrosion Center, The Ohio State University, Columbus, Ohio. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 145, No. 6, 1998.

46. Fontana, M., 1987 **"Corrosion Engineering"** Mc Graw – Hill, International Book Company, New York.
47. Ghais, A., Badia, H., & Hassan, E., 2015 **"Corrosion Management Methods of High TAN Crude. Case study: (Fula Crude Oil-Sudan)"** American Scientific Journal for Engineering, Technology, and Sciences. Volume 11, No 1, pp 1-7. Global Society of Scientific Research and Researchers. Available at: http://asrjetsjournal.org/
48. Garverick, L., 2011 **"Corrosion in the Petrochemical Industry"** ASM International, Materials Information Society. Available at: www.asminternational.org
49. Gao, W., & Li, Z., 2008 **"Developments in High-temperature Corrosion and Protection of Materials"** Woodhead Publishing and Manney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining. Cambridge England.
50. Goddard, A.,2012 **"Ageing Assets - A Risk Engineer's View"** Paper presented at OPERA Seminar, Swiss Re Building, London, UK 30th October 2012. Talbot Underwriting Limited.
51. John, C., et al., 2004 **"Assessing Corrosion in Oil Refining and Petrochemical Processing"** Material Research Magazine, Vol. 7, No. 1, 163-173, 2004.
52. Gregory, R., 2012 **"Computerized Corrosion Monitoring Steps Towards Preventing Unexpected Corrosion Failures"** Paper presented at IchemE Symposium.
53. Groysman, A., 2017 **"Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry"** Springer International Publishing. Switzerland.
54. Guan, K., et al., 2017 **"Study on Temper Embrittlement and Hydrogen Embrittlement of a Hydrogenation Reactor by Small Punch Test"** MDPI, Basel, Switzerland. Available at: http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
55. Guma, T., and Olukemi, A., 2018 **"Corrosion Management and Control in the Petroleum Industry-A Case Study of Practicalities at Kaduna Refinery"** Journal of Mechanical and Civil Engineering, Volume 15, Issue 4 Ver. IV (Jul. - Aug. 2018), PP 06-11. Available at: www.iosrjournals.org
56. Harston, J., 2017 **"Refineries: Assessing Current Conditions"** UOP Solutions & Services. USA.
57. Harston, J., and Ropital, F., 2007 **"Corrosion in Refineries"** Woodhead Publishing and Maney Publishing. European Federation of Corrosion Publications NUMBER 42.
58. Harini, R., & Rao, T., 2016 **"Boiler Tubes Overheating Failures and Actions to Control Them"** International Journal for Scientific Research & Development. 4, Issue 05, 2016.
59. Hatcher, N., et al., **2014 "Predicting corrosion rates in amine and sour water systems"** Petroleum Technology Quarterly Magazine, PTQ, 2014.

60. Hermans, J., 2020 **"Amine cleaning in gas treating"** Petroleum Technology Quarterly PTQ- Gas 2020.
61. Hendrix, D., 2011 **"Corrosion Control Document Revisited- An Essential Element of a Mechanical Integrity and Risk Based Inspection Program"** paper presented at 2011 API Inspection Summit and Expo. Available at: www.Hghouston.com
62. Herring, D. 2006 **"The Embrittlement Phenomena in Hardened & Tempered Steel"** Industrial Heating. Available at: www.IndustrialHeating.com
63. Hilti, 2015 **"Corrosion Handbook"** Hilti Corporation, 9494 Schaan, Liechtenstein. Texas, USA. Available at: www.hilti.com
64. Horvath, R., et al., 2007 **"Prediction and Assessment of Ammonium Bisulfide Corrosion Under Refinery Sour Water Service Conditions"** Honeywell International, Inc. Houston, TX.
65. HSE, 2011 **"Review of corrosion management for offshore oil and gas processing"** Prepared by Capcis Limited for the Health and Safety Executive.
66. Hughes, G., 2016 "Materials of Oil Refining: Corrosion Problems and Prevention" Paper presented at ASME Conference, California, USA.
67. Isaák, G., et al. 2013 **"Upgrading of Refinery of Refinery Corrosion Management System"** MOL Group, Hungary.
68. Jauseau, N., & Nesic, S., 2016 **"A Study of the Flow Effect on Naphthenic Acid Corrosion of Mild Steel"** NACE International. USA.
69. JCCP, 2009 "**Guidebook of Corrosion Control Technology for Facilities in Refinery"** Japan Cooperation Center, Petroleum.
70. John, C., et al., 2004 **"Assessing Corrosion in Oil Refining and Petrochemical Processing"** Materials Research Magazine, Vol. 7 No. 1, pp.163-173.
71. Kane, H., 2017 **"Galvanic Corrosion Prevention Guide for Water Cooling Systems"** Advanced Energy Industries, Inc.
72. Kane, R., et al., 2007 **"Implementation of Real-time Corrosion Monitoring with Industrial Process Control & Automation"** NACE Corrosion Conference and Expo.
73. Kansara, D., et al., 2018 **"Corrosion Monitoring and Detection Techniques in Petrochemical Refineries"** Instrumentation and Control, Faculty of Technology, Dharmsinh Desai University, India.
74. Kim, J., et al., 2011 **"Development of Corrosion Control Document Database System in Crude Distillation Unit"** Industrial &Engineering Chemistry Research.
75. KISR, 1996 **"Industrial Corrosion and Corrosion Control Technology"** Proceedings of the 2nd Arabian Corrosion Conference Kuwait, October 12-15, 1996 Published By Kuwait Institute for Scientific Research.
76. KLM, 2013 **"Hydrotreating: Engineering Design Guideline"** KLM Technology Group Practical Engineering Guidelines for Processing Plant Solutions. Available at: www.klmtechgroup.com

77. Koch, G., 2016 **"International Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study"** NACE International, Houston, Texas, USA.
78. Kolmetz, K., et al., **2015 "Design Guidelines for Chemical Treatments in Distillation Columns"** KLM Technology Group Johor Bahru, Malaysia.
79. Kopeliovich, D., 2016 **"Pitting Corrosion"** NACE International.
80. Koteeswaran, M., 2015 **"CO_2 and H_2S Corrosion in Oil Pipelines"** Master's Theses, University of Stavanger, Faculty of Mathematics and Natural Science.
81. KPC, 2014 **"Inspection & Corrosion Division in MAB Refinery Applies Corrosion Management Manual"** Kuwait Petroleum Corporation, Quarterly Magazine, Issue No. 69, July 2014.
82. Lazzari, L., and Pedeferri, M., 2018 **"Corrosion Science and Engineering"** Springer Nature Switzerland AG.
83. Lee, S., & Kim, E., 2020 **"Case study: Extend tube life in a waste heat boiler"** Hydrocarbon processing magazine, March. 2020.
84. Li, X., et al., 2018 **"Hazards of Organic Chloride to Petroleum Processing in Chinese Refineries and Industrial Countermeasures"** Progress Petrochem. Crimson Publisher. Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, China.
85. Lieberman, N., 2019 **"Understanding, Preventing Corrosion in Refineries"** Oil & Gas Journal. Feb. 4, 2019.
86. Lim, W., et al., 2016 "**The Development of Corrosion Control Document (CCD) in Refinery: Crude Distillation Unit (CDU) Process"** GS Caltex Corporation, Seoul, Korea.
87. Liu, M., et al., 2016 **"Effect of Microstructure and Crystallography on Sulfide Stress Cracking in API-5CT-C110 Casing Steel"** Materials Science and Engineering Publications, Iowa State University.
88. Maac, P., & Peicker, P., 2011 **"Corrosion and Corrosion Protection"**
89. McDaniel, J., & Olowu, W., 2016 **"Removing contaminants from crude oil"** Petroleum Technology Quarterly Magazine Q1, 2016.
90. Mackey, E., & Seacord, T., 2017 **"Guidelines for Using Stainless Steel in the Water and Desalination Industries"** American Water Works Association Journal, Volume 109, Issue 5. Available at: https://doi.org/10.5942/jawwa.2017.109.0044
91. Miller, P. 2015 **"Asset Integrity Management Handbook"** Available at: https://www.assetintegrityjigsaw.com/
92. Mohtadi, M., **2019 "Effects of Different Parameters on Initiation and Propagation of Stress Corrosion Cracks in Pipeline Steels: A Review"** Department of Mechanical Engineering, University of Bonab, Iran.
93. Moisavian, R., et al., 2011 **"Failure analysis of a shell and tube oil cooler"** Elsevier, Engineering Failure Analysis, Available at: www.elsevier.com/locate/engfailanal

94. Morshed, A., 2008 **"Improving Asset Corrosion Management Using KPIs"** Materials Performance Magazine, Issue May,2008.
95. Mostert, R., & Sharp, W., 2005 **"Low Temperature Hydrogen Damage Assessment in the Gas and Refining Industries"** paper presented at 3rd MENDT - Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition, 27-30 Nov 2005, Bahrain, Manama. Available at: www.ndt.net
96. Mucek, M., & Gray, G., 2011 **"Proper Design and Operation of NHT CFE Equipment"** UOP LLC, a Honeywell Company, Des Plaines, Illinois, USA.
97. Murselov, N., 2017 **"Low Temperature Hydrogen Damage Assessment in the Gas and Refining Industries"** 3rd MENDT - Middle East Nondestructive Testing Conference & Exhibition - 27-30 Nov 2005 Bahrain, Manama.
98. NACE, 2018 **"Corrosion Management System Framework and Guidance"** National Association of Corrosion Engineers, NACE International. Available at: www.nace.org
99. NACE, 2009 **"Techniques for Monitoring Corrosion and Related Parameters in Field Applications"** NACE International Publication 3T199.
100. Nagi-Hanspal, I., et al., 2013 **"Corrosion control with high-acid crudes"** Petroleum Technology Quarterly, PTQ. Q3.2013.
101. Nalco, 2017 **"Refinery Reduces Overhead Corrosion Through Continuous Analysis and Online Control"** Nalco Champion Co. Available at: www.nalcochampion.com
102. Nap, 2011 **"Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering"** The National Academies Press, Washington, DC. Available at: http://www.nationalacademies.edu/nmab
103. Nielsen, R., et al., 2010 **"Controlling Corrosion in Amine Treating Plants"** Materials Performance magazine, May 2010.
104. Njomane, L., 2018 **"Corrosion Management: A Case Study on South African Oil and Gas Company"** Paper presented at the International Conference on Engineering and Operations Management. Paris, France, July 26-27, 2018.
105. OAPEC, 2018 **"Basics of Petroleum Refining Industry"** Paper presented to the Seminar on Basics of Petroleum Industry held in Kuwait. Organization of Arab Petroleum Exporting Countries.
106. Ogden, B., 2005 **"Sulfide Stress Cracking – Practical Application to the Oil and Gas Industry"** Texas Tech University. USA
107. Olssen, A., 2012 **"Evaluation of Corrosion in different Parts of an Oil Refinery Using Corrosion Coupons"** Preem refinery, Gothenburg, Sweden.
108. OSHA, 2017 **"Process Safety Management for Petroleum Refineries-Lessons Learned from the Petroleum Refinery Process Safety Management National Emphasis Program"** Occupational Safety and Health. Available at: www.osha.gov

109. Otzisk, B., and Urschey, M., **2015 "Corrosion and Fouling Control in Process Equipment"** Petroleum Technology Quarterly Magazine, Q4, 2015
110. Papavinasam. S., 2014 **"Corrosion Control in the Oil and Gas Industry"** Elsevier Inc. USA.
111. Parker, 2016 **"Smarter Materials Selection for Corrosion Control"** Parker Hannifin Ltd. Instrumentation Products, UK. www.parker.com/ipd
112. Parrott, R., & Pitts, H., 2010 **"Chloride stress corrosion cracking in austenitic stainless steel – recommendations for assessing risk, structural integrity and NDE based on practical cases and a review of literature"** Health & Safety Laboratory. Harpur Hill, Buxton Derbyshire, SK17 9JN. Available at: www.hsl.gov.uk
113. Payer, J., et al., 1978 **"Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States"** National Bureau of Standards. USA.
114. Pierucci, S., et al., 2017 **"Asset Integrity Management System (AIMS) for the Engineering Transactions"** Chemical Engineering Transaction Vol 57. The Italian Association of Chemical Engineering. Available at: www.aicic.it/cet
115. Refaat, M., et al., **2016 "Sour Corrosion Failures in Hydrocracker Reactor Effluent Air Cooler System"** International Journal of Artificial Intelligence and Mechatronics. Volume 4, Issue 4.
116. Richez, M., & Zanoncelli, F., 2009 **"TOTAL Requirements for Equipment in Severe Wet H2S Service. Examples of Equipment Made from Dillinger Steel Plates"** Dillinger Pressure Vessel Colloquium – Dillingen – 16 & 17 September.
117. Roberge, P., 1999 **"Handbook of Corrosion Engineering"** McGraw-Hill Companies.
118. Rodijnen, F., 2010 **"Corrosion Protection Under Insulation"** Sulzer Technical Review, Germany.
119. Ruschau, G., and AL-Anezi, M., 1994 **"Petroleum Refining- Corrosion Control and Prevention"** Proceeding of Sixth Middle East Corrosion Conference 24th-26th January 1994 Bahrain Kingdom.
120. Ruparel, S., and Bansode, S., 2011 **"Fitness for Service Evaluation of Bulging in Delayed Coke Drums"** Institute of Technology, Nirma University, Ahmadabad.
121. Saji, V., 2010 **"A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors"** School of Energy Engineering, Ulsan National Institute of Science and Technology, Ulsan, Republic of Korea.
122. Schweitzer, P., 2010 **"Fundamentals of Corrosion Mechanisms, Causes, and Preventative Methods"** Taylor and Francis Group, LLC. USA
123. Shahnovsky, G., et al., 2018 **"Crude analyzers in corrosion prevention"** Petroleum Technology Quarterly. PTQ, Q1, 2018.
124. Sinha, A., **2010 "Aspects of Failure of Condenser tubes and their Remedial Measures at Power Plants"** AKS/Journal.

125. Smith, L., 2010 **"Corrosion and Materials Selection in CCS Systems"** International Energy Agency IEA.
126. Srinivasan, V., 2017 **"Corrosion Control Strategies for Hydrotreaters and Fluidized Catalytic Cracking unit"** Dorf Ketal Chemicals Pvt. Ltd, India and Dorf Ketal Chemicals PTE Ltd, Singapore.
127. Strang, A., 2000 **"Materials for High Temperature Power Generation and Process Plant Applications"** I0M Communications Ltd,1 Carlton House Terrace, London. UK.
128. Subramaniyam, M., 2015 **"Corrosion and Fouling: Challenges and Solutions"** Petroleum Technology Quarterly, PTQ, Q4, 2015.
129. Tan, Y., **2008 "Sensing localized Corrosion by Means of Electrochemical Noise Detection and Analysis"** Western Australian Corrosion Research Group, Department of Applied Chemistry, Curtin University of Technology, Australia.
130. Tebbal, S., & Kane, R., 1996 **"Methodology for Assessment of Crude Oil Corrosivity in Petroleum Refining"** Proceedings of the 2nd Arabian Corrosion Conference, Kuwait Institute for Scientific Research. Kuwait, October 12-15.
131. Topilinskij, P., 2007 **"Corrosion Protection of Oil Production and Refinery Equipment"** Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine. Chemistry and Chemical Engineering Magazine.
132. Trimborn, N., 2016 "**Detecting and Quantifying High Temperature Hydrogen Attack (HTHA)"** paper presented at the 19th World Conference on Non-Destructive Testing 2016 Mistras Group BV, Spijkenisse, Netherlands.
133. Tuan Dat, M., 2019 **"Corrosion threats and strategy to secure mechanical integrity of Dung Quat refinery"** Petrovietnam Journal. Volume 6/2019, p. 63 – 67.
134. Vetters, E., 2019 **"Development of a Naphthenic Acid Corrosion Model"** Petroleum Technology Quarterly. Q2.2019.
135. Warner, R., 2017 **"Western European Refineries and Acidity in Crude Oil"** S&G Global Platts. UK. Available at: www.platts.com/oil
136. White, R., 1998 **"Materials Selection a tor Petroleum Refineries and Gathering Facilities"** NACE International, Houston, Texas.
137. Williamson, K., & White, J., 2019 **"Getting the Most out of your Corrosion Control Documents"** Asset Integrity Intelligence. Inspectioneering Journal, Volume 25, Issue 3, May/June.
138. William, D., & Callister, J., 2007 **"Materials Science and Engineering"** An Introduction Department of Metallurgical Engineering, The University of Utah. USA.
139. Winston, R., & Uhlig H., 2008 **"Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering"** Wiley Interscience, NJ, USA.
140. Wold, K., and Jenssen, H., 2016 **"Solutions for Corrosion Monitoring in Refineries"** Emerson Process Management, Trondheim, Norway.

141. Wold, K., 2016 **"The Corrosion Challenge"** Hydrocarbon Engineering Magazine, January, 2016.
142. Wood, M., et al., 2013 **"Corrosion-Related Accidents in Petroleum Refineries Lessons learned from accidents in EU and OECD countries"** European Commission Joint Research Centre. Institute for the Protection and Security of the Citizen.
143. Yang, L., 2008 **"Techniques for Corrosion Monitoring"** Woodhead Publishing and Maney Publishing on behalf of The Institute of Materials, Minerals & Mining. CRC Press Boca Raton Boston New York Washington, DC.
144. Zaferani, S., 2015 **"Failure Analysis of Corrosion Case Histories"** OMICS Group eBooks,731 Gull Ave, Foster City, CA, USA
145. Zheng, S., 2011 **"Influence of Sulfur Contents on the Hydrogen Blistering and Hydrogen Induced Cracking of A350LF2 Steel"** Materials Sciences and Application. Available at: http://www.SciRP.org/journal/msa

قائمة المصطلحات

- **اتساخ Fouling:** تجمع الرواسب في أنابيب المبادلات أو الأفران يؤدي إلى إعاقة التبادل الحراري بين المادتين الجاريتين داخل وخارج الأنابيب.
- **إجهاد، Stress:** قياس الحمل الميكانيكي المطبق على المعدن. وهو نوعان إجهاد هندسي وإجهاد حقيقي.
- **اختبار التآكل المعجل Accelerated corrosion test:** طريقة صممت لتقدير التأثير الأكال في فترة زمنية قصيرة، في ظروف مماثلة لتلك التي يمكن أن تظهر على المدى البعيد.
- **أساس Base:** مركب كيميائي يعطي شوارد هيدروكسيل (OH_) عندما يذاب في الماء.
- **استقطاب مصعدي Anodic polarization:** تغير جهد القطب في الاتجاه الموجب (النبيل) نتيجة تدفق التيار
- **إزالة التسبيك Dealloying:** تآكل انتقائي لمكون أو أكثر من المحاليل الصلبة في تركيب السبيكة.
- **أزمرة Isomerization:** تحسين الرقم الأوكتاني للقطفات الخفيفة كالنافثا والبيوتان لإنتاج مكونات عالية الأوكتان للمزج مع منتج الغازولين.
- **ألكلة Alkylation:** تفاعل كيميائي لإدخال جذر الألكيل إلى مكون عضوي وتتم العملية في مصافي النفط بإضافة الأيزو اوليفين الى الأوليفين من الهيدروكربونات للحصول على مركب عالي الرقم الأوكتاني.
- **ألمنة Aluminizing:** طلي سطح المعدن بالألمنيوم بهدف تحسين مقاومته للأكسدة والتآكل.
- **امتصاص Absorption:** عملية يتم فيها تناول الجزيئات المائعة بواسطة سائل أو مادة صلبة، وتوزيعها في كامل كتلة السائل أو المادة الصلبة.
- **امتزاز Adsorption:** استبقاء شوارد أو ذرات أو جزيئات جسم سائل أو صلب أو غاز داخل سطحه بواسطة سائل أو صلب (عكس الامتصاص)
- **أوستنايت Austenite:** محلول صلب مكون من عنصر أو أكثر في البنية المكعبة الأمامية للحديد. وتكون المادة المذيبة عادة هي الكربون إلا إذا ذكر غير ذلك كالنيكل مثلا.
- **أوستنايتي Austenitic:** مصطلح يشير إلى نوع البنية الهيكلية للمعدن والتي توجد عادة في سلسلة الفولاذ 300، وسبائك النيكل.
- **برميل في اليوم (ب/ي) Barrel/day:** وحدة قياس الطاقة التكريرية، وطاقة عمليات التكرير في المصفاة.
- **بنية مجهرية عيانية Macrostructure:** بنية المعدن كما تظهر بالاختبار المجهري لسطح عينة المعدن بعد صقلها وتنظيفها.

- **بيئة Environment:** المحيط أو الظروف الفيزيائية أو الكيميائية أو الميكانيكية التي يتواجد فيها المعدن أو السبيكة.
- **تآكل التعرية Erosion-corrosion:** عندما يتعرض المعدن لتأثيرين في نفس الوقت سائل أكال يجري على السطح ينتج عنه تسارع في خسارة وزن المعدن.
- **تآكل حيوي Biological corrosion:** تلف المعادن نتيجة النشاط الاستقلابي للعضويات المجهرية.
- **تآكل موضعي localized Corrosion:** تآكل في مناطق متباعدة ومنفصلة من سطح المعدن أو السبيكة.
- **تآكلية Corrosivity:** قابلية وسط أو بيئة لأن تسبب التآكل في منظومة تآكل معينة.
- **تآكل تجويفي Crevice Corrosion:** تآكل موضعي لسطح المعدن تحت أو بجوار المناطق المغطاة بحيث تمنعها من التعرض الكلي للتآكل.
- **تأكل تكهفي Cavitation corrosion:** عملية تآكل في وسط فيه جريان تكهفي.
- **تآكل المصعد Anode corrosion:** عملية انحلال لمعدن يقوم بدور المصعد.
- **تأثير المصعد Anode effect:** التأثير الناتج عن استقطاب المصعد في التحليل الكهربائي.
- **تآكل جوي Atmospheric corrosion:** تلف تدريجي للمواد نتيجة تماسها بمركبات موجودة في الهواء مثل الأوكسجين وثاني أوكسيد الكربون وأبخرة الماء والكبريت والكلور.
- **تآكل بين الحبيبات Intergranular Corrosion:** تآكل يحدث عند حدود المناطق الفاصلة بين بلورات أو حبيبات المعدن.
- **تآكل غازي Gaseous Corrosion:** تآكل بسبب الغاز فقط دون وجود أي طور سائل آخر على سطح المعدن. ويدعى أيضا بالتآكل الجاف.
- **تآكل غلفاني Galvanic Corrosion:** تآكل المعدن بسبب تماس كهربائي بمعدن آخر أعلى منه في قائمة السلسلة الغلفانية، أو بناقل معدني في محلول كهروليتي أكال.
- **تآكل نقري Pitting Corrosion:** تآكل على شكل نقرات (ثقوب) موضعية ضيقة وعميقة يمكن أن تخترق جزء من المعدن بسرعة فائقة بينما يبقى الجزء الآخر سليماً .
- **تآكل كهروكيميائي Electrochemical Corrosion:** تآكل يترافق بجريان إلكترونات بين المناطق المهبطية والمصعدية على سطوح المعادن.
- **تحات بالتكهف Cavitation-erosion:** خسارة متتابعة في المواد الأساسية للسطح الصلب نتيجة استمرار تعرضه للتكهف.
- **تحويل إلى أوستنايت Austenitizing:** تشكيل الأوستنايت بتسخين سبائك الحديد إما بشكل جزئي (تحويل جزئي إلى الأوستنايت)، أو بشكل كامل (تحويل كامل إلى الأوستنايت)، واذا لم تذكر نسبة التحويل يعني أن التحويل كامل.

- **تحسيس Sensitization:** عندما يبرد الفولاذ ببطء من الدرجة 850 إلى 550 ْم تضعف مقاومته للتآكل بين الحبيبات في الأوساط الأكالة.
- **تعرية (حت) Erosion** تلف المعادن بتأثير الفعل الكاشط للسائل المتحرك، ويتسارع بوجود جسيمات صلبة معلقة في السائل.
- **تغطية مصعدية Anodic Coating:** غشاء على سطح المعدن ينتج عن المعالجة الكهروليتية على المصعد.
- **تقصف بالصودا الكاوية Caustic Embrittlement:** شكل من أشكال التآكل التشققي الإجهادي، يحدث بتأثير محاليل الصودا الكاوية بتراكيز عالية في درجة حرارة من 200 إلى 250 ْم.
- **تشقق تآكلي إجهادي بين الحبيبات Intergranular Corrosion Stress Cracking:** كسور أو تشققات ناتجة عن تآكل إجهادي تحدث بين الحبيبات أو بلورات المعدن.
- **تعب، Strain**: يمثل مقدار التشوه الناجم عن الإجهاد بنوعيه الهندسي والحقيقي.
- **تقرح هيدروجيني Hydrogen blistering:** نقاط بارزة تظهر نتيجة اختراق ذرات الهيدروجين الوليد بنية الفولاذ وتتجمع داخل البنية الحبيبية للسبيكة، وعندما تتحد لتشكل جزيئات الهيدروجين يولد ضغط ينتج عنه شقوق داخلية.
- **تفاعل مصعدي Anodic Reaction:** تفاعل قطب مكافئ لنقل شحنة موجبة من الناقل الإلكتروني إلى الشاردي.
- **تفحيم مؤجل Delayed Coking:** عملية تكسير حراري لتحويل مخلفات التقطير الفراغي الثقيلة إلى مكونات خفيفة كالنافثا وزيت الغاز، وإلى فحم بترولي Coke.
- **تفعيل Activation:** تغيير سطح المعدن من الحالة الخاملة كيميائيا إلى الحالة الفعالة، عكس تخميل.
- **تقطير جوي Atmospheric Distillation**: عملية فصل النفط الخام فيزيائياً إلى قطفات بترولية أولية، وهي غاز البترول المسال، ونافثا، وكيروسين وزيت غاز، وزيت وقود.
- **تقطير فراغي Vacuum Distillation**: عملية فصل مخلفات التقطير الجوي إلى زيت غاز فراغي يستخدم لقيم لوحدات إنتاج زيوت أساس المستخدمة في تحضير زيوت التزييت، كما ينتج عن العملية أسفلت ولقائم للوحدات التحويلية، كالتفحيم وكسر اللزوجة.
- **تكسير حراري Thermal Cracking**: تحويل القطفات الثقيلة إلى خفيفة من خلال تكسير الجزيئات الكبيرة إلى صغيرة وتقصير السلاسل الهيدروكربونية الطويلة، بالتسخين لرفع نسبة إنتاج المصفاة من المنتجات الثمينة.
- **تكسير بالعامل الحفاز Catalytic Cracking**: تحويل القطفات الثقيلة إلى خفيفة من خلال تقصير السلاسل الهيدروكربونية الطويلة بوجود عامل حفاز.

- **تكسـير بالعامل الحفاز المائع Fluidized Catalytic Cracking**: تحويل القطفات الثقيلة إلى خفيفة من خلال تقصـير السـلاسـل الهيدروكربونية الطويلة بوجود عامل حفاز على شكل مائع.
- **تكســير هيدروجيني Catalytic Hydrocracking**: تحويل القطفات الثقيلة إلى خفيفة من خلال تكسـير الجزيئات الكبيرة إلى صـغيرة بوجود الهيدروجين في مفاعل يحتوي على عامل حفاز.
- **تكهف Cavitation:** تشكل فجوات وفراغات في السائل ثم اضمحلالها بسبب تغير سريع وشديد في الضغط يؤدي إلى اضطراب الجريان **تلف تكهفي Cavitation Damage:** تلف ينتج عن تعرض المعدن لظاهرة التكهف، وقد يتضمن خسارة في وزن المعدن أو تشوه في شكل سطحه أو تغير في خصائصه أو مظهره.
- **تلبيس Cladding:** عملية إكسـاء المعدن الضـعيف المقاومة للتآكل بمعدن آخر أو سـبيكة تتميز بمقاومتها للظروف الأكالة. وتتم عملية ربط معدن التلبيس بالمعدن الأساس كهربائياً أو ميكانيكيا.
- **تلدين (تخمير)** Annealing: تسخين المعدن إلى درجة محددة والثبات عندها، ثم تبريده بمعدل مناسب. تهدف إلى تليين المواد المعدنية، وفي نفس الوقت إدخال بعض التغييرات المرغوبة، مثل قابلية التشكيل في درجات الحرارة العادية. وقد تطبق العملية فقط لإزالة الإجهاد، فتسمى تلدين إزالة إجهاد Stress relief annealing.
- **تهذيب بالعامل الحفاز Catalytic Reforming:** عملية رفع الرقم الأوكتاني للنافثا لإنتاج الغازولين بوجود عامل حفاز.
- **ثلاثي ميثيـل بيوتيـل الإيثير Methyl Tertiary Butyl Ether (MTBE):** أحـد المركبات الأوكسـجينية تمزج مع الغـازولين لرفع الرقم الأوكتاني للمنتج النهائي في المصفاة.
- **ثنائي إيثانول أمين Diethanolamine (DEA)** يستخدم في وحدة المعالجة بالأمين لإزالة كبريتيد الهيدروجين H_2S وثاني أوكسيد الكربون CO_2 من القطفات الهيدروكربونية.
- **ج.ف.م (جزء في المليون) PPM:** واحدة قياس محتوى الشوائب في المواد.
- **جهد نشط Active Potential** جهد المواد الأكالة.
- **حديد رمادي Gray Iron:** صنف واسع من سبائك حديد الصب تتميز ببنية مجهرية من قشور الغرافيت في مصفوفة الحديد. يحتوي حديد الصب عادة على2.5 إلى 4٪ كربون، 1 إلى 3٪سيليكون، مع إضافات من المنغنيز. كما يحتوي على كميات قليلة من الكبريت والفوسفور كشوائب.
- **حشوة Gasket**: طبقة رقيقة قابلة للانضغاط توضع بين سطحين ساكنين لمنع التسرب.
- **حلمهة** Hydrolysis: تفكيك كيميائي للمواد بواسطة الماء.

- **حماية مصعدية Anodic Protection**: تقنية خفض معدل تآكل المعدن باستقطاب المناطق الخاملة منه التي تكون معدلات الانحلال فيها منخفضة. وهي تسليط جهد كهربائي خارجي لحماية المعدن من التآكل. وتطبق فقط على المعادن التي تظهر فيها المناطق الخاملة بوضوح.
- **حماية من التآكل Corrosion Protection** تعديل منظومة التآكل لخفض معدل التلف.
- **حمض Acid:** مادة كيميائية تعطي أيونات هيدروجين (+H) عندما تذاب في الماء.
- **حماية مصعدية Anodic Protection:** تسليط جهد كهربائي خارجي لحماية المعدن من التآكل. وتطبق فقط على المعادن التي تظهر فيها المناطق الخاملة بوضوح.
- **خدش Abrasion:** تشكل خدوش على سطح المعدن نتيجة كشطه بمواد صلبة فيتغير شكله.
- **خلية غلفانية Galvanic Cell:** خلية يكون فيها التغير الكيميائي مصدرا للطاقة الكهربائية. وتتكون من ناقلين مختلفين متصلين ببعضها مغموسين في محلول كهروليتي. أو ناقلين متماثلين يصل بينهما محلولين مختلفين.
- **رابطة مهندسي التآكل الوطنية الأمريكية** National Association of Corrosion Engineers, NACE
- **الرقم الحامضي الإجمالي: Total Acid Number-TAN** قياس حموضة المحلول وتقدر بكمية هيدروكسيد البوتاسيوم (بالملليغرام) اللازمة لتعديل الحموض الموجودة في غرام واحد من النفط. ويستخدم في مصافي التكرير لقياس درجة التأثير التآكلي للنفط.
- **سبائك النيكل Nickle alloys:** طائفة من السبائك تحتوي على النيكل كعنصر رئيسي (أعلى من 30%)، منها السبائك 200، 400، K-500، 800، 800H، 825، 600، 600H، 617، 625، 718، X-750، و C276.
- **سلسلة غلفانية galvanic series** قائمة المعادن والسبائك مرتبة حسب قابلية التآكل في بيئة معينة.
- **شوارد سالبة Anions:** شوارد ذات شحنات سالبة تنتقل في المحلول الكهروليتي باتجاه المصعد تحت تأثير تدرج الجهد. يقابلها الشوارد الموجبة Cations.
- **صلادة Hardness**: قياس مقاومة المعدن للتشوه اللدن الموضعي لتأثير السطوح الخشنة. ولا يوجد ميزان مطلق لقياس الصلادة إلا أن لكل اختبار طريقة في التعبير عن جودة الصلادة.
- **عامل حفاز Catalyst: م**واد تستعمل بكميات قليلة مقارنة بالمواد المفاعلة، تساعد على تعديل وتسريع التفاعلات الكيميائية بدون أن تستهلك في العملية.

- **عطب Failure** مصطلح يستخدم للتعبير عن أن الجهاز أو جزء من وحدة قد خرج كليا من الخدمة أو إنه يعمل ولكن لا يحقق الأداء المطلوب أو أنه أصبح تشغيله غير آمن نتيجة التلف الذي أصابه.
- **عملية كلاوس Claus Process:** عملية حرق ثلث كمية غاز كبريتيد الهيدروجين H_2S لتحويله إلى SO_2، ليتفاعل مع الثلثين الباقيين وتحويلهما إلى كبريت عنصري Elemental Sulfur.
- **عياني Macroscopic:** يرى بالعين المجردة عند تكبيره حتى 25 مرة.
- **غرفتة Graphitization أو التآكل الغرافيتي:** تلف يصيب المكونات المعدنية من حديد الصب الرمادي وتتحول إلى منتجات تآكل بينما الغرافيتي لا يتأثر. ويفضل البعض عدم استخدام مصطلح الغرفته للتعبير عن التآكل الغرافيتي لأنه يعبر عن عملية تعدين تهدف إلى فصل الكربيد وتحويله إلى غرافيت.
- **غلفنة Galvanization:** تغطية سطح المعدن بالزنك بتطبيق أحد العمليات المتنوعة.
- **فرايت Ferrite:** محلول صلب مكون من عنصر أو أكثر في الحديد ذي البنية المكعبة المركزية الجسم body-centered cubic iron. إذا لم يذكر غير ذلك فالمادة المحلة هي عادة الكربون.
- **فرايتي Ferritic:** مصطلح بشير إلى نوع البنية التعدينية (فرايت)، والتي تتواجد عادة في الفولاذ الكربوني والفولاذ المنخفض التسبيك، والعديد من أنواع سلسلة الفولاذ المقاوم للصدأ 400.
- **فولاذ مقاوم للصدأ Stainless Steel:** يصنف إلى أربع فئات تبعاً لخصائص بنيتها التعدينية في درجة حرارة الجو، وهي الأوستنايتي، والفرايتي، والمارتنزايتي، والدوبلكس. وتختلف فيما بينها من حيث محتواها من الكروم وعناصر التسبيك الأخرى التي تقوم بدور تحسين خصائص مقاومة الأكسدة والسلفدة وأشكال التآكل الأخرى.
- **فولاذ مقاوم للصدأ دوبلكس Duplex Stainless Steel** فولاذ ذو حبيبات دقيقة مكونة من مزيج الفريات والأوستنايت المجهري بمكونات تتركز بحوالي Cr_6.5Ni26 يتميز هذا النوع من الفولاذ بمقاومة للتآكل مماثلة للفولاذ الأوستنايتي ولكنه يمتلك خصائص أعلى من قوة الشد ومقاومة الخضوع tensile and yield strength ومقاومة أفضل للتآكل الإجهادي التشققي stress correction cracking
- **فولاذ مقاوم للصدأ أوستنايتي Austenitic Stainless Steal:** هو سلسلة الفولاذ 300، ومنها الأنواع 304، 304L، 304H، 309، 310، 316، 316L، 316H، 321، 321H.
- **فولاذ كربوني Carbon Steel:** فولاذ لا يحتوي على عناصر تسبيك، ولكن يحتوي على كميات ضئيلة من العناصر التي تساعد على تحسين مواصفات مقاومة التآكل،

والصلادة بعد اللحام، والمتانة، ومن هذه العناصر، الكروم، والنيكل، والنحاس، والمولبيديوم، والفناديوم ....

- **فولاذ مقاوم للصدأ فرايتي Ferritic Stainless Steels:** ومنها الأنواع 405، 409، 430، 442، و446.
- **فولاذ مقاوم للصدأ مارتنزايتي Ferritic Stainless Steels:** وتتضمن الأنواع 410، 410S، 416، 420، 440A، 440B، و440C.
- **فولاذ منخفض التسبيك Low Alloy Steel:** طائفة من أنواع الفولاذ تحتوي على نسبة من الكروم تصل إلى 9%، إضافة إلى مواد أخرى لتحسين خصائص كل من مقاومة درجات الحرارة المرتفعة ومقاومة الزحف Creep.
- **قطب Electrode** ناقل إلكترونات يستخدم لبناء تماس كهربائي مع الجزء الكهروليتي من الدارة.
- **كلل Fatigue:** ظاهرة تؤدي إلى حدوث تشققات fracture بتأثير إجهادات متكررة ومتأرجحة بقيمة أدنى من مقاومة الشد tensile strength للمعدن، وتكبر التشققات مع الزمن بتكرار الإجهاد.
- **كلل تآكلي Corrosion Fatigue:** عملية تؤدي إلى تصدع المعدن بشكل مفاجئ نتيجة تعرضه للتآكل وأحمال متكررة دوريا في نفس الوقت وبمستويات إجهاد منخفضة أو عدد مرات قليلة من تلك اللازمة في حالة غياب البيئة الأكالة.
- **كهروليت Electrolyte:** محلول ناقل للشوارد ينغمس فيه المصعد والمهبط في خلية التآكل.
- **ليونة (قابلية السحب) Ductility:** قابلية المواد لتغيير شكلها دون أن تتشقق، وتقاس بمقدار الاستطالة أو انخفاض المساحة في اختبار الشد.
- **مائي Aqueous:** محلول يستخدم فيه الماء كمذيب.
- **مانع تآكل مصعدي Anodic Inhibitor:** مادة كيميائية أو مزيج من المواد تمنع أو تخفض من التفاعل أو الأكسدة المصعدية.
- **مارتنزايتي Martensitic:** وصف لنوع البنية التعدينية (مارتنزيت)، وتوجد عادة في بعض أنواع الفولاذ المقاوم للصدأ من السلسلة 400. وتنتج هذه البنية من خلال المعالجة الحرارية أو باللحام يتبعها عملية تبريد سريع. وتطبق هذه العملية على الفولاذ الكربوني والفولاذ المنخفض التسبيك.
- **محلول قلوي Alkaline** له خصائص القلوية ورقمه الهيدروجيني أعلى من 7.
- **معالجة هيدروجينية/ نزع الكبريت بالهدرجة Hydrodesulphurization:** لنزع المركبات الكبريتية من القطفات النفطية بوجود عامل حفاز وهيدروجين.
- **معادن قلوية Alkali Metals:** هي المعادن التي تشكل هيدروكسيدات قوية، وهي معادن المجموعة A1 في الجدول الدوري للمواد، وهي الليثيوم، والصوديوم والبوتاسيوم والروبيديوم والسيليوم والفراكيوم.

- **معادن مقاومة للحرارة Refractory Metals،** معادن ذات درجة انصار عالية، مثل التنغستن والمليدنوم والنيوبيوم، والكروم، والفناديوم، والرينيوم.
- **معدن فعال Active Metal:** المعدن القابل للتآكل أو المعرض للتآكل.
- **مصعد Anode:** قطب الخلية الكهروليتية الذي تحدث عنده الأكسدة، حيث تتدفق الالكترونيات بعيدا عن المصعد في الدارة الخارجية وهو القطب الذي يتآكل عادة وتنتقل شوارد المعدن إلى المحلول.
- **مسار معدني Metallic Path:** دارة خارجية تصل المصعد بالمهبط فتسمح بانتقال بانتقال الإلكترونات من المصعد إلى المهبط.
- **مصعد غلفاني Galvanic Anode:** معدن يستخدم لحماية معدن آخر بالتضحية يكون أعلى منه في قائمة السلسلة الغلفانية عندما يوصل معه في المحلول الكهروليتي.
- **معدن أساس Base Metal**: المعدن الذي يشكل الجزء الأكبر في السبيكة. فعلى سبيل المثال في سبيكة النحاس الأصفر brass يعتبر النحاس هو المعدن الأساس.
- **معدن مصفح Clad Metal**: معدن مركب مكون من طبقتين أو أكثر ملتصقة ببعضها بالدلفنة rolling آو باللحام، أو بالصب، أو بتركيب كيماويات ثقيلة، أو بالتصفيح الكهربائي.
- **معدل التآكل Corrosion Rate:** قياس مقدار تأثير التآكل على المعدن في واحدة الزمن. وقد يعبر عنه بمقدار عمق التآكل في واحدة الزمن (معدل الاختراق ميلز/السنة)، أو بمقدار وزن المعدن الذي تحول إلى منتجات تآكل في واحدة المساحة من السطح في واحدة الزمن (خسارة الوزن غ/م^2/السنة) وبما أن تأثير التآكل يمكن أن يتغير مع الزمن أو أنه غير منتظم على كامل سطح المعدل لذلك يجب الإشارة في تقرير التآكل إلى معدل التآكل إن كان يعتمد على الزمن أو على الموقع.
- **مغنيتيت Magnetite** يحدث في الطبيعة على شكل أوكسيد حديد مغناطيسي (Fe_3O_4)
- **مقاومة الكلل التآكلي Corrosion Fatigue Strength**: الإجهاد الأعظم المتكرر الذي يمكن أن يتحمله المعدن دون أن يتعطل تحت ظروف محددة من التآكل، وعدد مرات محددة من الإجهادات الدورية وخلال فترة زمنية محددة.
- **مقاومة الخضوع Yielding Strength** : قيمة الجهد المطبق على المعدن وتؤدي إلى تغير شكله والتي يبقى التشوه دائماً عندما يزيد الجهد عن هذه القيمة.
- **مقاومة الكسر- Toughness:** الوزن اللازم لكسر- واحدة الحجم للمعدن تحت حمل ثابت.
- **منتج التآكل Corrosion Product:** مواد تتشكل نتيجة التآكل.
- **منظومة التآكل Corrosion System:** منظومة مكونة من معدن أو أكثر وكافة أجزاء البيئة المؤثرة في التآكل.

- **منطقة متأثرة بالحرارة Heat Affected Zone:** هي الجزء من المعدن المجاور لمنطقة اللحام أو القص والتي تأثرت بنيتها المجهرية وخصائصها الميكانيكية بالحرارة.
- **مهبط Cathode:** قطب الخلية الكهروليتية الذي يحدث فيه تفاعل الاختزال.
- **نتردة Nitriding:** تصلد وهشاشة المعدن نتيجة تلامسه مع مركبات النيتروجين في درجات الحرارة المرتفعة.
- **هشاشة (تقصف) Embrittlement:** خسارة شديدة في الليونة Ductility أو الصلادة Toughness أو كليهما تصيب المعدن أو السبيكة. يوجد العديد من أشكال الهشاشة التي تؤدي إلى حدوث التشقق الهش. بعض هذه الأشكال يسمى بالهشاشة الحرارية عندما يتعرض المعدن لدرجات حرارة عالية، ومنها الهشاشة البيئية Environmental embrittlement نتيجة تعرض المعدن لبيئة أكالة مثل الحموض أو الهيدروجين.
- **هشاشة الهيدروجين Hydrogen Embrittlement:** الكسور الناشئة عن الهيدروجين Hydrogen-assisted Cracking
- **هشاشة المعدن السائل liquid Metal Embrittlement** تلف من نوع الهشاشة يصيب المعدن نتيجة تماسه مع معدن سائل أثناء تعرضه للإجهاد.
- **هشاشة الحمض Acid Embrittlement**: نوع من أنواع الهشاشة الهيدروجينية تصيب بعض المعادن بتأثير الحمض.

Abstract

Corrosion in Oil Refining and Petrochemical Industry

Aging plants, stringent industry standards and an increased focus on safety, encourage the refining and petrochemical industry to move forward on preventing corrosion to save the environment and the economy.

Petroleum refining and petrochemical industry represent a high hazard industry with media which are flammable, explosive, harmful to human and environment. The combination of numerous factors makes refinery equipment very vulnerable to a variety of corrosion phenomena that can lead to serious accidents.

The purpose of this study is to provide an overview of corrosion and metallurgical problems that may occur in petroleum refining and petrochemical industry, and also examines techniques and practices that may be used to control corrosion.

The study includes four chapters. The first chapter reviews the basic principles of corrosion, its forms and types. The chapter also reviews the factors affecting the formation of each of these types, and the most important measures that can be taken to reduce the rate of corrosion and minimize its impacts.

The **second chapter** explains the ways to avoid or control corrosion, such as, selection of corrosion resistant or suitable materials, correct design, use of anti-corrosive chemicals, modify the operating conditions, and change the corrosive environment.

The second chapter also reviews the methods and tools for monitoring and measurement processes through which potential problems can be monitored and acted to curb them and provide valuable information that enables the operator to choose the appropriate methods to control corrosion.

The **third chapter** includes an introduction to the corrosion management system through which the problems resulting from corrosion can be evaluated according to their degree of importance,

the control methods are defined, the analysis of every problem that occurs in the equipment, and its causes can be studied, throughout the entire life cycle. The corrosion management system can also help the operator to avoid resolving corrosion problems in one plant without pushing the corrosion to another plant.

The **fourth chapter** deals with the types of corrosion problems that occur in each of the main refining processes and utilities, the reasons for their occurrence and the preventive measures that can be taken to reduce its impacts.

The study includes many case studies of corrosion problems that occurred in petroleum refineries in several world regions, and in OAPEC member states and other non-OAPEC Arab countries. These case studies provide lessons learned from the experiences of others in dealing with the problems resulted from corrosion, as each of these cases included a description of the problem and the factors that led to its occurrence, and the solutions and recommendations that were followed to address it and measures taken to avoid its recurrence.

The study ended up with some conclusions and recommendations. The recommendations emphasized on the need for enhancing cooperation between oil research institutes in OAPEC member states to develop advanced techniques that enable the refining and petrochemical industry to solve corrosion problems and mitigate their implications.

The study also calls for creating a joint database in OAPEC member states that provides the possibility of exchanging information about corrosion problems that occur in the refining and petrochemical industry, measures taken for its prevention, and lessons learned from them.

منظمة الأقطار العربية المصدرة للبترول

أوابـك