

# بررسی رفتار الکتروشیمیایی و خوردگی فولاد زنگ نزن 316L در فرآیند سولفیران

پژوهش نفت

سال بیست و سوم  
شماره ۷۶  
صفحه، ۸۰-۹۱  
۱۳۹۲  
تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۳۰  
تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۶/۲۳

جابر نشاطی<sup>\*</sup>، شمس‌الدین عابدی<sup>۱</sup>، مسیح حسینی‌جناب<sup>۲</sup> و خالد فرصت<sup>۲</sup>

۱- پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت

۲- پژوهشکده علوم و فناوری گاز، پژوهشگاه صنعت نفت

Neshatij@ripi.ir

واژه‌های کلیدی: فرآیند سولفیران، خوردگی، پلاریزاسیون، کاهش وزن، امپدانس الکتروشیمیایی

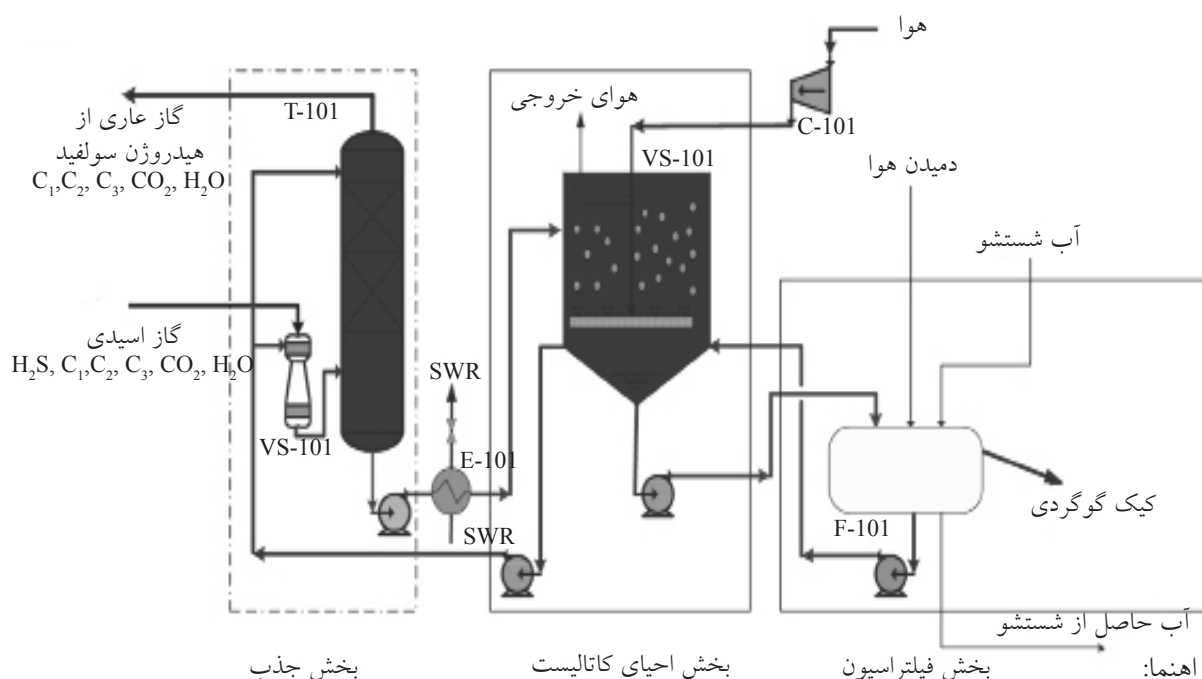
## مقدمه

فرآیندهای گوناگونی برای حذف گاز  $H_2S$  از گاز طبیعی توسط محققین ارائه شده است که برخی از این فرآیندها عبارتند از [۱]: فرآیند کلاوس (Claus)، فرآیند Selectox، فرآیند Crystasulf، فرآیندهای اکسیداسیون - احیاء تر<sup>۱</sup> فرآیند اکسیداسیون - احیاء تر یکی از فرآیندهای مهم برای حذف سولفید هیدروژن از گاز محسوب می‌شود. این فرآیند تحت عناوین Locat و Sulferox نیز معروف است این فرآیند در کشور ایران تحت عنوان سولفیران<sup>۲</sup> شناخته می‌شود. در فرآیند مذکور از ترکیبات کمپلکس آهن (III) و وانادیوم طی یک واکنش اکسیداسیون - احیاء در حضور اکسیژن جهت تبدیل سولفید هیدروژن به سولفور عنصری استفاده می‌شود [۲]. شماتیک فرآیند سولفیران در شکل ۱ نشان داده شده است. ستون جذب و احیاء دو بخش اصلی این فرآیند محسوب می‌شود.

## چکیده

در این مقاله رفتار خوردگی فولاد زنگ‌نزن 316L در محلول فرآیند سولفیران به طریق آزمایشگاهی و پیلوتی مورد ارزیابی قرار گرفت. از روش‌های الکتروشیمیایی شامل منحنی‌های تافل، منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای و اسپکتروسکوپی امپدانس (EIS) در بررسی‌های آزمایشگاهی استفاده شد. آزمایش‌ها در محدوده دمایی  $35-45^{\circ}C$  انجام شد. بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد نرخ خوردگی آلیاژ فولادهای زنگ‌نزن SS316L کمتر از 1mpy در محیط سولفیران است. همچنین علاوه بر خوردگی یکنواخت احتمال حفره‌زایی فولاد زنگ‌نزن SS316L در محیط سولفیران به مقدار کمی وجود دارد. برای ارزیابی پیلوتی خوردگی آلیاژ مذکور از روش کاهش وزن استفاده شد. نتایج حاصل با یافته‌های آزمایشگاهی مطابقت داشت. علاوه بر این ارزیابی‌های متالوگرافی و آنالیز سطح با استفاده از روش‌های XRD، SEM و XRF انجام شد. نتایج بررسی‌های ریزساختاری خوردگی SS316L نشان داد، علی‌رغم ساختار پر از آخال (ذرات کاربیدی کشیده شده و قرار گرفته در جهت نورد)، آلیاژ مذکور از مقاومت به خوردگی خوبی در محیط سولفیران برخوردار است و تنها مقدار بسیار جزئی خوردگی با مورفولوژی یکنواخت بر روی سطوح نمونه‌ها مشاهده شد.

1. Wet Oxidation (Redox) Process  
2. Sulfran



شکل ۱- شماتیک فرآیند سولفیران

بنابراین واکنش کلی فرآیند سولفیران را می توان به صورت واکنش کلی ۶ نشان داد.



در این مقاله رفتار خوردگی فولاد زنگ نزن 316L به طریق آزمایشگاهی و پایلوتی مورد بررسی قرار گرفت و از روش های پیشرفته الکتروشیمیایی و آنالیز سطحی برای این منظور استفاده شد.

### مواد و روش تحقیق

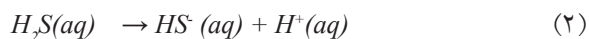
با توجه به واکنش های شیمیایی کلی درگیر در فرآیند سولفیران، آزمایش های الکتروشیمیایی در شرایط زیر انجام گرفت. (۱) محلول کاتالیست حاوی  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ -EDTA بود و آزمایش ها همراه با هوادهی در دماهای ۴۰، ۳۵ و ۴۵ °C برای تعیین رفتار خوردگی آلیاژ فولاد زنگ نزن 316L انجام شد. (۲) آزمایش ها در همان محلول کاتالیست همراه با دمش گاز  $CO_2/H_2S$  در دماهای مذکور تکرار گردید.

در ستون جذب، گاز سولفید هیدروژن موجود در گاز، جذب محلول آبی کمپلکس ( $EDTA/Fe^{3+}$ ) شده و یونیزه می شود (واکنش های ۱ و ۲). در مرحله بعد عمل اکسیداسیون  $HS^-$  در حضور  $Fe^{3+}$  اتفاق می افتد (واکنش ۳) [۳-۷].

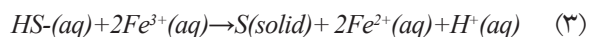
مرحله جذب:



یونیزاسیون:



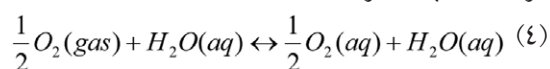
اکسیداسیون:



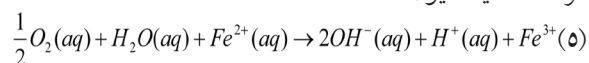
در این واکنش ها،  $aq$  نشان دهنده محیط آبی<sup>۱</sup> می باشد.

در ستون احیاء، هوا به داخل محلول آبی دمیده شده و جذب می گردد تا آهن (II) را به آهن (III) اکسید نماید (واکنش های ۴ و ۵).

مرحله جذب اکسیژن:



مرحله اکسیداسیون:



در اطراف پتانسیل مدار باز (OCP) و در محدوده فرکانسی  $0.01-10^4$  Hz رسم گردید.

در کلیه آزمایش‌های الکتروشیمیایی از دو الکتروود میله‌ای گرافیت به عنوان الکتروود کمکی و الکتروود کالومل (SCE) به عنوان الکتروود مرجع استفاده شد. از آلیاژ S.S316L به عنوان الکتروود کار مورد استفاده قرار گرفت. سطح آلیاژ در آزمایش‌ها متفاوت بود که به تفکیک ارائه خواهد شد. آماده‌سازی الکتروودهای کار با استفاده از کاغذ سنباده تا درجه ۸۰۰ صورت گرفت و با آب مقطر و استون چندین بار شستشو داده شد. لازم به ذکر است pH محلول‌های آزمایش ۸ بود.

محلول کاتالیست به عنوان الکتروولیت در آزمایش‌ها به کار گرفته شد. گاز  $CO_2/H_2S$  به نسبت تقریبی ۸۰٪ و ۲۰٪ باهم مخلوط شده و در طول آزمایش‌ها به سیستم الکتروشیمی دمیده شد. برای تنظیم دما از یک حمام آبی (LAUDA) استفاده گردید. آزمایش‌ها در یک سل استاندارد (ASTMG5) و در محیط ساکن انجام شد و اثر چرخش محلول در تست‌های پایلوتی مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی‌های پایلوتی از پایلوت شیشه‌ای استفاده گردید که شماتیک آن در شکل ۲ رسم شده است. شکل موجود حاوی دو ستون شیشه‌ای جذب و اکسیداسیون می‌باشد.

آزمایش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه و نرم‌افزار زیر انجام شد:

Potentiostat /Galvanostat Model 273A / SI 1255 (HF Frequency Response analyzer)

نرم‌افزارهای M352 و M388

برای شبیه‌سازی منحنی‌های امپدانس از نرم‌افزار Zview استفاده شد و برای بررسی رفتار خوردگی آلیاژ سه روش الکتروشیمی تحت شرایط ذیل مورد استفاده قرار گرفت.

#### الف- روش پلاریزاسیون (تافل)

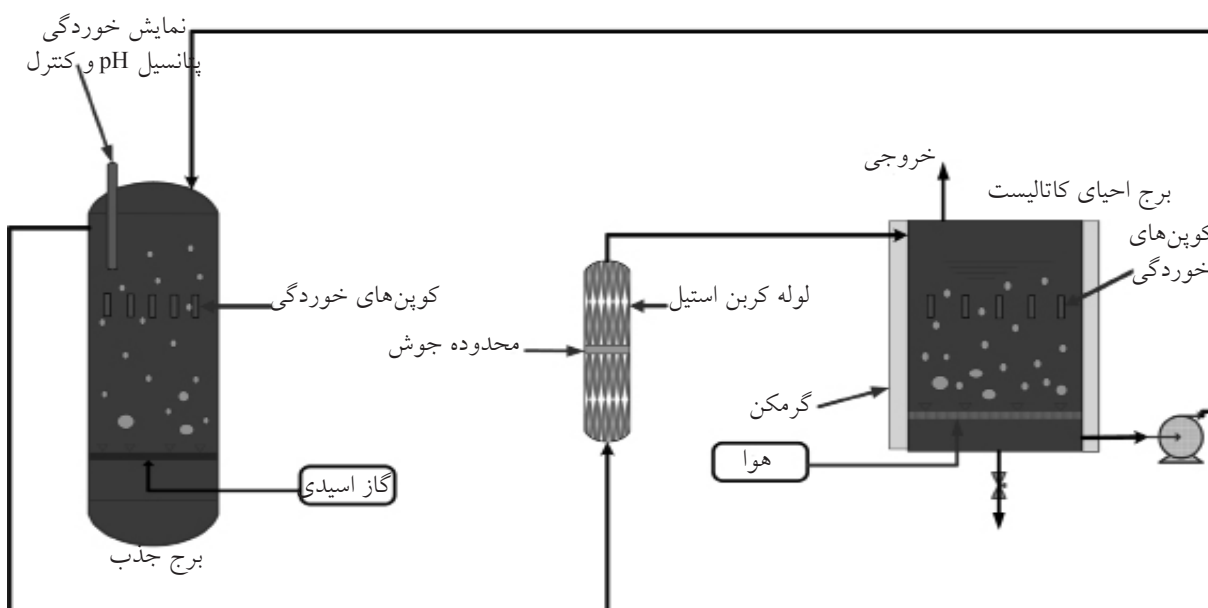
پس از استقرار تجهیزات آزمایش و رسیدن سیستم الکتروشیمیایی به یک حالت پایای نسبی (پتانسیل مدار باز تقریباً ثابت)، منحنی‌های پلاریزاسیون در محدوده  $\pm 300$  mV نسبت به پتانسیل مدار باز با سرعت  $1$  mVSec<sup>-1</sup> رسم گردید.

#### ب- روش پلاریزاسیون چرخه‌ای

در این روش پس از رسیدن سیستم الکتروشیمیایی به یک حالت پایای نسبی، به منظور رسیدن شاخه آندی منحنی‌های پلاریزاسیون به منطقه آزاد شدن اکسیژن، منحنی‌ها در محدوده  $1150$  mV تا  $800$  mV + نسبت به پتانسیل کالومل اشباع با سرعت  $1$  mVSec<sup>-1</sup> رسم شد.

#### روش اسپکتروسکوپی امپدانس

در این روش، اندازه‌گیری‌های امپدانس با ولتاژ  $5$  mV AC



شکل ۲- شماتیک پایلوت شیشه‌ای

را نشان می‌دهد.

با توجه به احتمال حفره‌زایی آلایژ S.S 316L در محیط کاتالیست، منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه‌ای در دمای  $45^{\circ}\text{C}$  در شکل ۴ رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود در دو منطقه، میزان شدت جریان در منحنی‌های رفت تقریباً ثابت می‌ماند که دلیل بر تشکیل فیلم بر روی سطح آلایژ S.S 316L می‌باشد. با توجه به اینکه براساس پارامترهای جدول ۳، میزان شدت جریان این فیلم (فیلم روئین) بزرگ‌تر از شدت جریان خوردگی ( $I_{\text{Corr}}$ ) می‌باشد، بنابراین فیلم تشکیل شده که عمدتاً مکیناوایت ( $\text{Fe}_3\text{S}_4$ ) است، نقش محافظتی ندارد و فیلم مذکور به صورت یکنواخت روی سطح تشکیل نمی‌شود. از طرف دیگر با توجه به رفتار هسترزیس منفی منحنی‌ها، احتمال حفره‌زایی این آلایژ در محیط سولفیران بسیار ضعیف می‌باشد [۸ و ۹].

علاوه بر این، از روش اسپکتروسکوپی امپدانس نیز برای بررسی سرعت و مکانیسم سیستم الکتروشیمیایی استفاده شد. در شکل ۵ منحنی‌های Bode حاصل در دو محیط ذکر شده در دماهای مختلف برای آلایژ S.S.316L نشان داده شده است. براساس منحنی‌های ارائه شده، در حضور  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  مقاومت پلاریزاسیون سیستم الکتروشیمیایی کم می‌شود که نشان‌دهنده افزایش سرعت خوردگی می‌باشد. نتایج حاصل از بررسی‌های EIS کاملاً با نتایج حاصل از رسم منحنی‌های پلاریزاسیون مطابقت دارد.

بررسی منحنی‌های امپدانس برخی محققین در محیط‌های  $\text{H}_2\text{S}$  منجر به این فرضیه شده است که عمل خوردگی فولاد در محیط‌های حاوی  $\text{H}_2\text{S}$ ، طی دو مرحله رخ می‌دهد. در مرحله اول که با نیمه دایره در فرکانس‌های بالای منحنی نایکوئیست مطابقت دارد، مربوط به حضور فیلم سولفیدی روی سطح فلز می‌باشد.

گاز اسیدی حاوی ۳۵٪ سولفید هیدروژن و ۶۵٪ دی‌اکسید کربن از پایین وارد برج جذب می‌شود و با محلول کاتالیست ورودی از بالای برج جذب تماس پیدا کرده و عمل جذب سولفید هیدروژن صورت می‌گیرد. سرعت ورود گاز اسیدی ۱ lit/hr و محلول کاتالیست ۲/۵ lit/min تنظیم گردید. با استفاده از یک المان حرارتی، دمای محلول در طول آزمایش  $42 \pm 2^{\circ}\text{C}$  تنظیم شد. جهت کنترل سرعت ورود گاز از pH متر استفاده شد به طوری که pH در محدوده  $8.1 \pm 0.2$  در طول آزمایش ثبت گردید. مدت زمان آزمایش حدود ۱۹۰ ساعت بود.

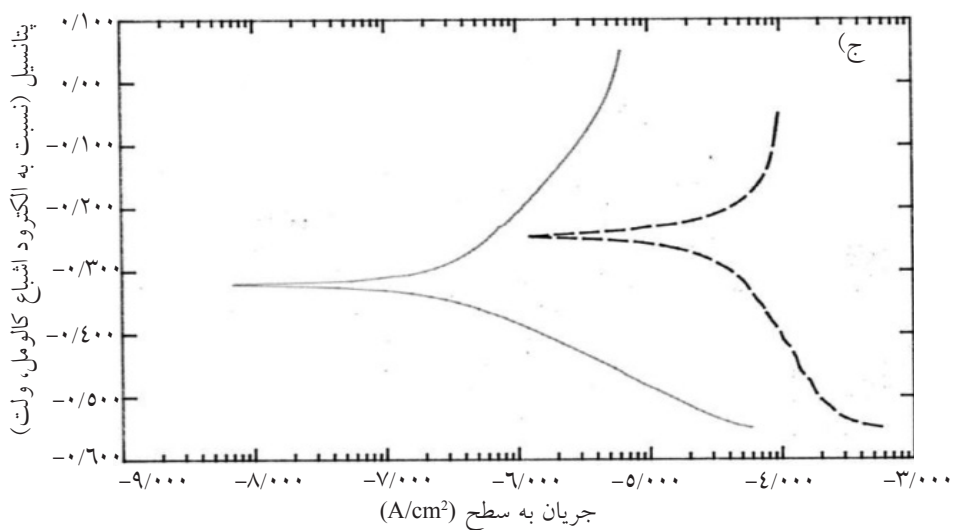
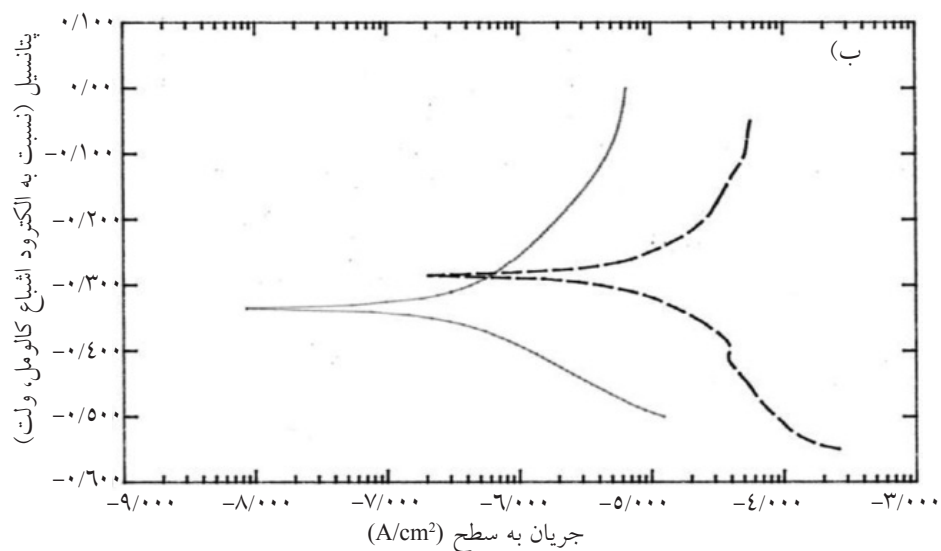
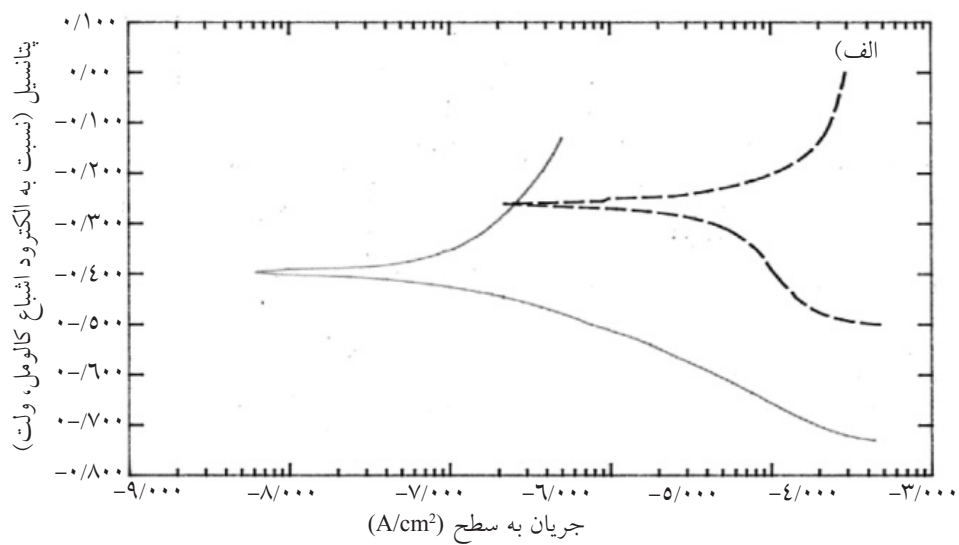
### بحث و بررسی نتایج

آنالیز شیمیایی لوله‌های فولاد زنگ‌نزن (316L) با روش کوانتومتری در جدول ۱ داده شده است. این نتایج با آلایژ استاندارد فولاد زنگ‌نزن 316L مطابقت دارد. بعد از آنالیز آلایژ با برشکاری و مانیت سرد، پروب‌های مناسب جهت آزمایش‌ها تهیه گردید. سطح الکتروود کار  $2/1 \text{ cm}^2$  بود. براساس نتایج آنالیز شیمیایی و مطابق روش استاندارد ASTM G102، وزن اکی والان آلایژ 316L ۲۵/۵ gr و دانسیته آلایژ بر اساس استاندارد ASTM G1 حدود  $7/98 \text{ cm}^3/\text{gr}$  در نظر گرفته شد.

در شکل ۳ منحنی‌های پلاریزاسیون در محیط کاتالیست هواده‌ی شده و محیط حاوی  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  در دماهای مختلف رسم شده است که آنالیز منحنی‌ها در جدول ۲ ارائه گردیده است. به نظر می‌رسد با افزایش دما، سینتیک تشکیل لایه‌های سولفیدی در سطح افزایش یافته و تا حدودی از سرعت خوردگی در محیط  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  می‌کاهد. مقایسه منحنی‌های هواده‌ی شده و سولفیدی نشان می‌دهد حضور  $\text{H}_2\text{S}$ ، دانسیته جریان شاخه آنودی و کاتدی را افزایش می‌دهد. در شکل ۳ منحنی‌های نقطه‌چین، محیط حاوی  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{S}$  و منحنی‌های توپر، محیط هواده‌ی شده

جدول ۱- آنالیز شیمیایی فلز پایه فولاد زنگ‌نزن L 316

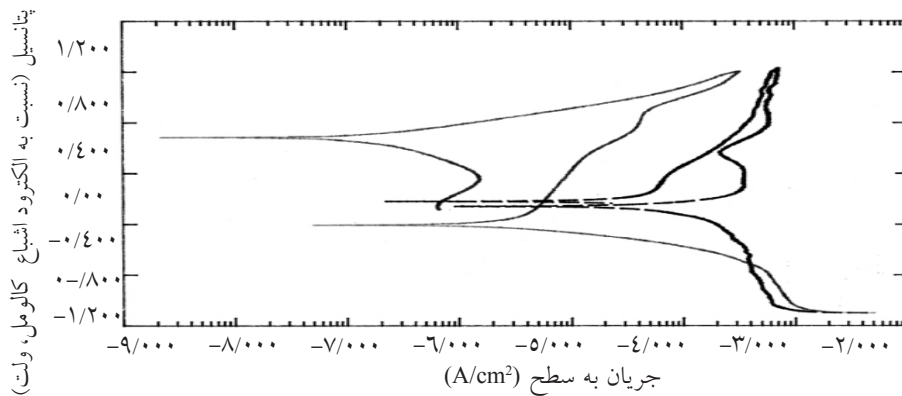
Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	MO
۶۷/۸	۰/۰۳۲۴	۰/۴۴۶	۱/۳۹	<۰/۰۰۵	<۰/۰۰۵	۱۷/۱	۱/۹۹
Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W
۱۰/۶	۰/۰۱۱۹	۰/۲۶۶	۰/۱۰۲	۰/۰۱۹	<۰/۰۰۵	۰/۰۸۷۲	<۰/۰۵



شکل ۳- منحنی‌های پلاریزاسیون آلیاژ S.S 316L در محیط کاتالیست هوادهی شده (منحنی تو پر) و محیط حاوی  $CO_2/H_2S$  (منحنی منحنی نقطه چین) در دماهای الف)  $35^\circ C$ ، ب)  $40^\circ C$  و ج)  $45^\circ C$

جدول ۲- نتایج آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون فولاد زنگ نزن ۳۱۶L در محیط ساکن کاتالیست در دماهای مختلف

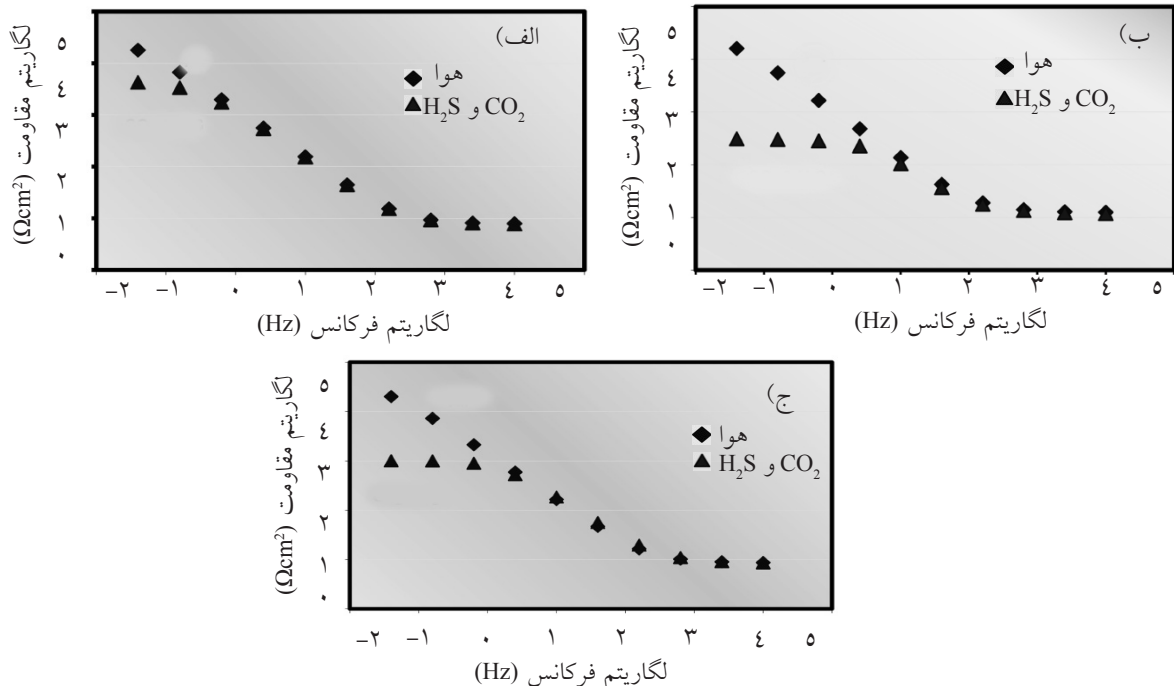
دما (C°)	سیستم هوادهی شده					سیستم حاوی CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S				
	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (v/decade)	β <sub>C</sub> (v/decade)	C.R (mpy)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	β <sub>a</sub> (v/decade)	β <sub>C</sub> (v/decade)	C.R (mpy)
۳۵	-۳۹۵	۱/۰۲۴	۰/۳۵	۰/۱۱۷۱	۰/۴۲۱۱	-۲۶۱	۴۸/۹	۰/۳۰۰۲	۰/۴۰۷۷	۲۰/۱۱
۴۰	-۳۳۳	۰/۲۸۵۷	۰/۲۱۹۰	۰/۱۰۶۹	۰/۱۱۷۵	-۲۸۴	۲۳/۷۸	۰/۳۳۷۷	۰/۵۵۷۷	۹/۷۷۶
۴۵	-۳۱۹	۰/۲۳۸۲	۰/۲۲۵۶	۰/۰۹۸۷	۰/۰۹۷	-۲۴۰	۳۰/۶۴	۰/۴۵۹۲	۰/۳۰۸۰	۱۲/۶



شکل ۴- منحنی‌های پلاریزاسیون چرخه ای آلیاژ S.S.316L در دمای ۴۵ °C برای محیط هوادهی شده و محیط حاوی CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S

جدول ۳- نتایج آنالیز منحنی‌های پلاریزاسیون سیکلیک در دمای ۴۰ °C آلیاژ S.S.316L

پارامتر	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>passive</sub> <sup>(1)</sup> (μA/cm <sup>2</sup> )	I <sub>passive</sub> <sup>(2)</sup> (μA/cm <sup>2</sup> )	E <sub>pit</sub> (mV)	E <sub>Protection</sub> (mV)
محیط هوادهی شده	-۴۰۳/۱	۵/۳۲۲	۸/۱۸	۶۸/۴۱	۵۶۶/۴	<-۲۹۸۸
محیط CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S	-۲۶۰	۱۱۲/۶	۳۵۰/۷۵	۶/۵۶۳	> ۴۸۹	-۲۳۸



شکل ۵- منحنی‌های امپدانس آلیاژ S.S.316 L در محیط هوادهی و محیط حاوی CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S کاتالیست در دماهای الف) ۳۵ °C ب) ۴۰ °C ج) ۴۵ °C

در مرحله دوم اثر ظرفیت خازنی در فرکانس‌های پایین ظاهر می‌شود که مربوط به حضور خسل و فرج در فیلم سولفیدی می‌باشد [۱۰-۱۷]. مطالعه حاضر نیز این فرضیه را تقویت می‌نماید. البته بیشتر منحنی‌ها وجود یک ثابت زمانی در مدار معادل را نشان می‌دهند که به نظر می‌رسد با توجه به عدم تشکیل کامل فیلم مذکور، نمی‌توان با دو ثابت زمانی مدل‌سازی را انجام داد. شبیه‌سازی منحنی‌های

امپدانس منجر به مدار ارائه شده در شکل ۶ گردید. نتایج حاصل از آنالیز منحنی‌های امپدانس در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس این جدول، مقاومت پلاریزاسیون محیط ترش نسبت به محیط هوادهی شده کمتر است که به مفهوم افزایش نرخ خوردگی در محیط ترش می‌باشد. با توجه به مقدار n رفتار CPE نزدیک به رفتار خازنی است که تغییرات آن در محیط‌های مورد مطالعه بسیار کم می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تغییرات CPE در محیط حاوی  $CO_2/H_2S$  بیشتر از محیط هوادهی است. در این محیط مقدار CPE با افزایش دما کم می‌شود که می‌توان دلیل آن را به کاهش ضخامت لایه‌های سولفیدی نسبت داد.

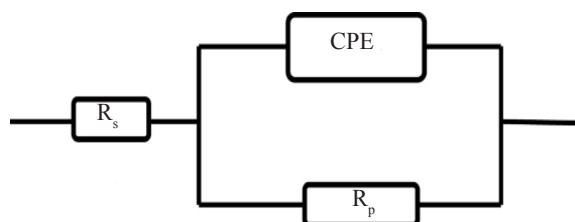
کلی تشکیل این ماده به صورت زیر می‌باشد [۱۸]:  

$$9Fe + 8 H_2S \rightarrow Fe_9S_8 + 8 H_2 \quad (7)$$
 در دماهای بالاتر، احتمال تشکیل ترولایت (troilite) و پیروتیت (pyrhotite) وجود دارد (واکنش ۸).



از طرف دیگر بررسی‌ها نشان می‌دهد در محیط‌هایی که فقط  $H_2S$  حضور دارد، فیلم‌های سطحی حاصل از عمل خوردگی ترکیبی از FeS (pyrhotite) و pyrite است. این محصولات نقش محافظتی مناسبی در برابر خوردگی آلیاژ دارند. ولی در حضور دی‌اکسید کربن و ترکیبات کلر، نقش محافظتی محصول خوردگی FeS، به شکل کانزیت (Kansite) کم می‌گردد. علاوه بر این وجود توربلانسی (تلاطم) در سیال، نقش حفاظتی فیلم‌های سولفیدی را کاهش می‌دهد. ضمناً ترکیبات کلر باعث ایجاد عمل حفره‌زایی در سطح آلیاژ می‌گردد.

نتایج حاصل از آنالیز منحنی‌های امپدانس در جدول ۴ ارائه شده است. بر اساس این جدول، مقاومت پلاریزاسیون محیط ترش نسبت به محیط هوادهی شده کمتر است که به مفهوم افزایش نرخ خوردگی در محیط ترش می‌باشد. با توجه به مقدار n رفتار CPE نزدیک به رفتار خازنی است که تغییرات آن در محیط‌های مورد مطالعه بسیار کم می‌باشد. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، تغییرات CPE در محیط حاوی  $CO_2/H_2S$  بیشتر از محیط هوادهی است. در این محیط مقدار CPE با افزایش دما کم می‌شود که می‌توان دلیل آن را به کاهش ضخامت لایه‌های سولفیدی نسبت داد. آنالیز رسوبات تشکیل شده در روی آلیاژ S.S 316L در ستون هوادهی باروش XRD نشان داد این رسوبات دارای عناصر



شکل ۶- مدار معادل حاصل از شبیه‌سازی محیط کاتالیست ساکن هوادهی شده و محیط حاوی  $CO_2/H_2S$  برای آلیاژ S.S 316L

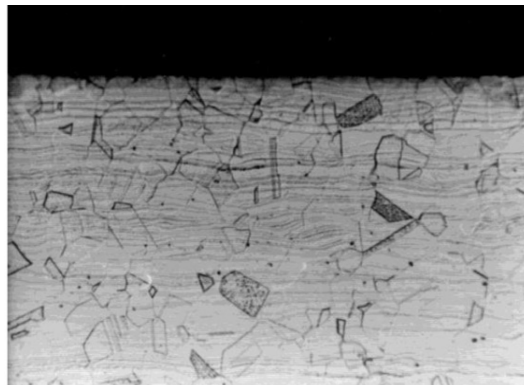
جدول ۴- نتایج حاصل از شبیه‌سازی منحنی‌های EIS آلیاژ S.S 316L

محیط	$R_s (\Omega cm^2)$	$R_p (\Omega cm^2)$	$CPE (\Omega^{-1})$	n
محیط کاتالیست هوادهی شده ( $35^\circ C$ )	۱۴	۲۷۵۰۰	$1/5 \times 10^{-4}$	۰/۹۵
محیط کاتالیست حاوی $CO_2/H_2S$ ( $35^\circ C$ )	۱۴	۳۰۰	$2/2 \times 10^{-4}$	۰/۸۸
محیط کاتالیست هوادهی شده ( $40^\circ C$ )	۸	۲۹۰۰۰	$1/6 \times 10^{-4}$	۰/۹۰
محیط کاتالیست حاوی $CO_2/H_2S$ ( $40^\circ C$ )	۸	۴۳۰۰	$1/5 \times 10^{-4}$	۰/۹۲
محیط کاتالیست هوادهی شده ( $45^\circ C$ )	۸	۳۲۰۰۰	$1/5 \times 10^{-4}$	۰/۹۲
محیط کاتالیست حاوی $CO_2/H_2S$ ( $45^\circ C$ )	۸	۱۰۰۰	$1/3 \times 10^{-4}$	۰/۹۰

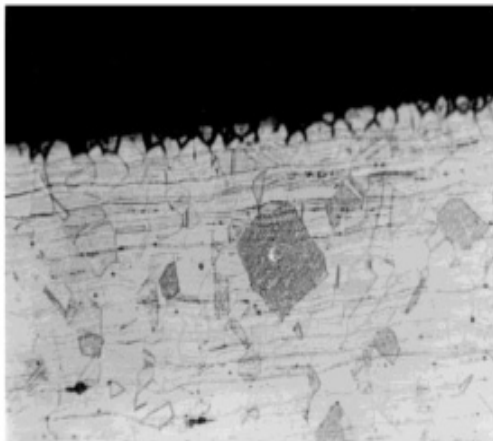
بررسی‌های پایلوتی به روش کاهش وزن آلیاژ مذکور با سطح تقریبی  $10 \text{ cm}^2$  در ستون هوادهی و جذب، منجر به نتایج ارائه شده در جدول ۵ گردید. همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، نرخ خوردگی متوسط آلیاژ SS316L بعد از ۱۹۰ ساعت غوطه‌وری در سیستم پایلوت ۷ نشان داده شده است.

جدول ۵- سرعت خوردگی متوسط آلیاژ SS316L بعد از ۱۹۰ ساعت غوطه‌وری در سیستم پایلوت

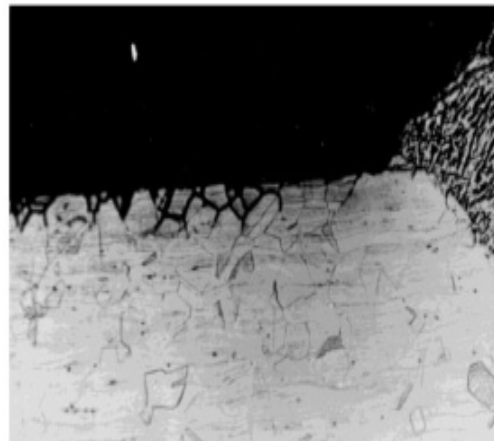
ستون	سرعت خوردگی متوسط (mpy)
جذب	۰/۲۵
هوادهی	۰/۳۹



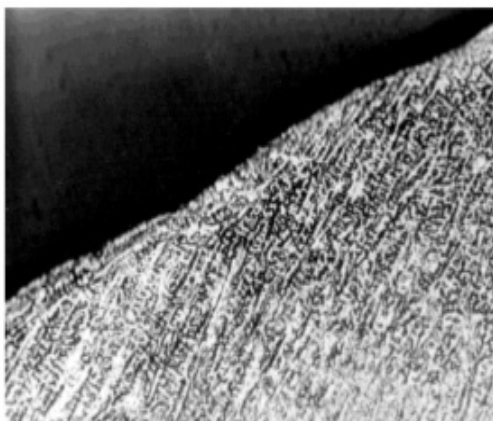
(الف)



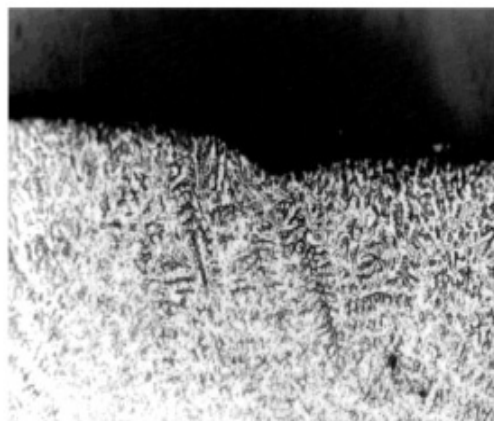
(ب)



(ج)



(د)



(ه)

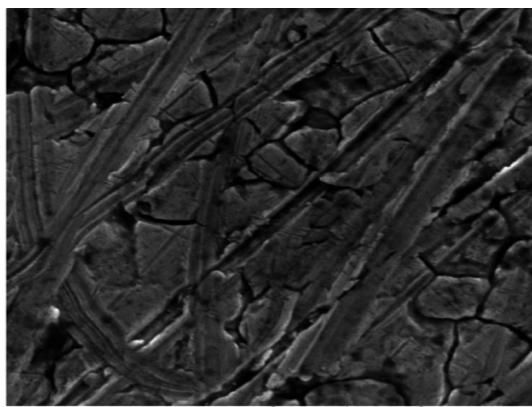
شکل ۷- تصاویر ریزساختار نمونه‌های فولاد زنگ نزن نوع 316L قبل از نصب نمونه‌ها در محیط خورنده (نمونه سالم و کارنکرده).  
 (الف) - فلز پایه (۲۰۰ x)، (ب) - ناحیه HAZ (۲۰۰ x)، (ج) - فصل مشترک ناحیه HAZ با جوش (۲۰۰ x)، (د) - کناره گرده جوش (۲۰۰ x)،  
 (ه) - نوک کله گرده جوش (۲۰۰ x)



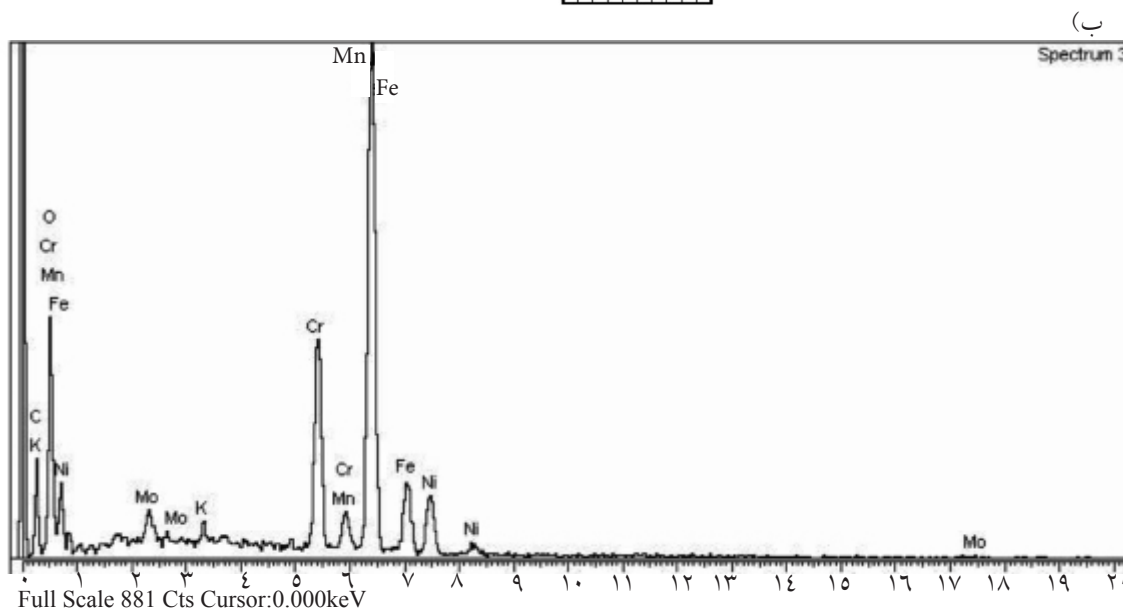
بوده و یک نوع عیب محسوب می‌شود. اگر چنین نمونه‌ای در یک محیط خورنده تحت تنش قرار گیرد، ممکن است از همین نواحی دچار ترک خوردگی و شکست گردد.

به منظور بررسی مورفولوژی<sup>۲</sup> خوردگی روی سطوح نمونه‌های قرار داده شده در ستون جذب، یکی از آنها در محلول اسیدکلریدریک<sup>۶</sup> نرمال حاوی ماده ممانعت‌کننده هگزامتیل تترامین با روش اولتراسونیک، تمیزکاری سطحی شد، تا محصولات خوردگی ترسیب شده از سطوح پاک گردد. سپس به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۳</sup> از مورفولوژی سطوح خورده شده، عکس‌برداری شد. تصاویر حاصل در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است.

آثار خورد سنگین انجام شده به صورت تشکیل Stream Line و جهت‌گیری آخال‌های موجود در ساختار در راستای خورد، مشاهده می‌شود. بر این اساس، ساختار مذکور یک ریزساختار تمیز نبوده و مقدار زیادی آخال که احتمالاً همان ذرات کاربیدی هستند و طی عملیات آنیل انحلالی حین ساخت آلیاژ نتوانسته‌اند در ریزساختار حل شوند، مشاهده می‌شود. علاوه بر این در مرزخانه‌ها نیز بعضاً ذرات کاربیدی وجود دارد که نشان می‌دهد ساختار نمونه تا حدودی حساس شده<sup>۱</sup> می‌باشد. همچنین در گذر از سمت فلز پایه به سمت گرده، جوش شیارهای سطحی به شکل خوردگی مرزخانه‌ای در سطح نمونه مشاهده می‌شود (شکل ۷- ب و ج). این شیارها ناشی از شرایط بد جوشکاری



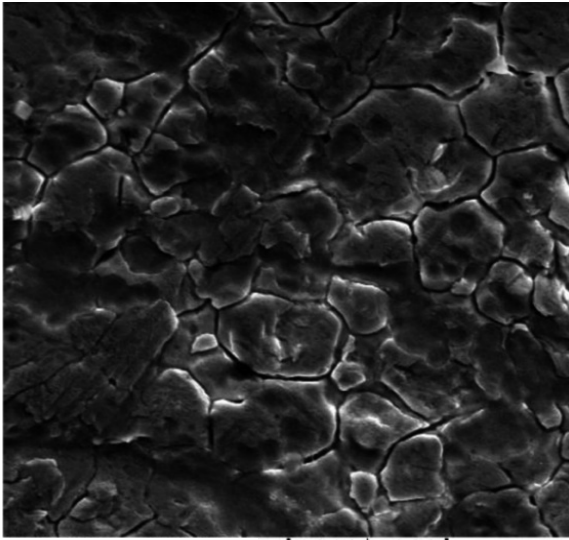
(الف)



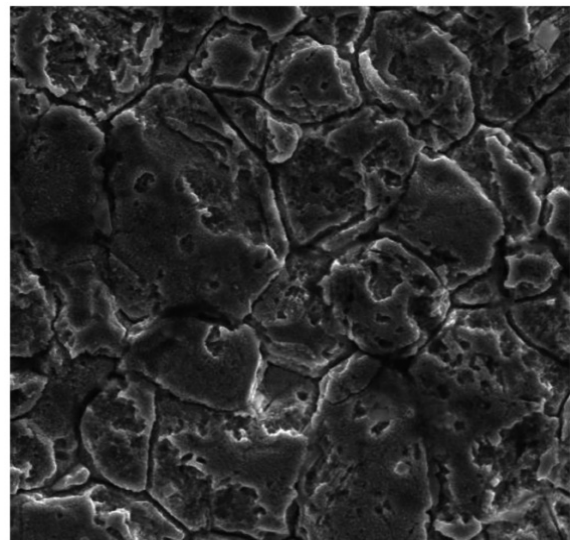
(ب)

شکل ۸- (الف)- تصویر مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی ناحیه فلز پایه نمونه‌های ۳۱۶L قرار داده شده در ستون جذب به همراه (ب)- آنالیز ترکیب شیمیایی این محصولات

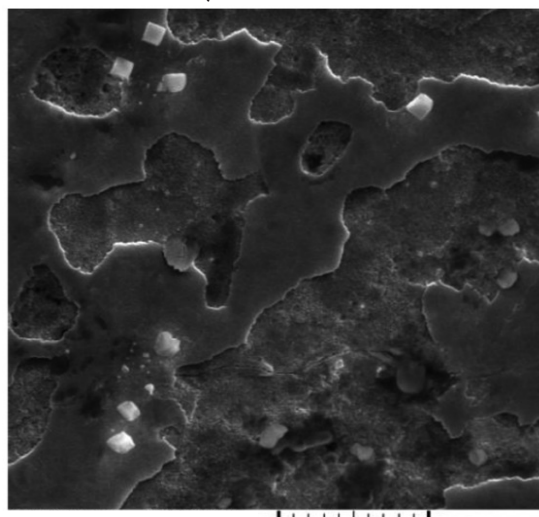
1. Sensitized  
2. Topography  
3. Scanning Electron Microscopy (SEM)



(ب)



(الف)

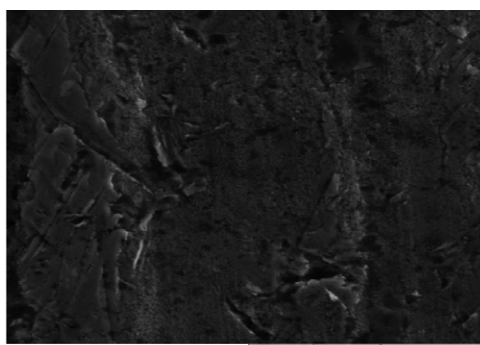


(ج)

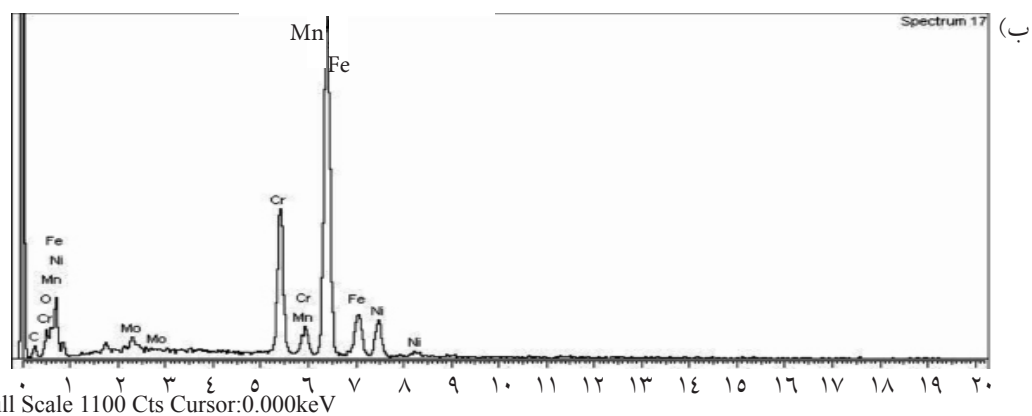
شکل ۹- تصاویر SEM از مورفولوژی (Topography) خوردگی حادث شده بر روی سطوح کوپن‌های 316L کار گذاشته شده در ستون جذب بعد از تمیزکاری محصولات خوردگی راسب شده از روی سطح. (الف- فلز پایه، (ب)- ناحیه HAZ (ج)- ناحیه جوش (weld).

هگزامتیل تترامین به صورت اولتراسونیک تمیزکاری شد، تا محصولات خوردگی راسب شده روی سطح پاک گردد. تصاویر مربوطه در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ رسم شده است. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، به جز مقدار بسیار جزئی خوردگی یکنواخت، پدیده خاص دیگری در سطوح مذکور مشاهده نمی‌شود. ضمناً بررسی‌های SEM نیز نشان از وقوع خوردگی یکنواخت اندک در سطح کوپن‌های قرار داده شده در ستون جذب و ستون هوادهی دارد.

همان‌گونه که ملاحظه می‌شود، لایه محافظ اکسیدکروم (که در بعضی نواحی مقدار بسیار جزئی خوردگی داشته است) در تصویر مشاهده می‌گردد. به طوری که خوردگی را می‌توان، در مجموع بسیار جزئی و کم در نظر گرفت. در اینجا نیز ترکیب خورنده خاصی ملاحظه نمی‌گردد. به منظور بررسی مورفولوژی سطوح خورده شده، یکی از کوپن‌های ۳۱۶L قرار داده شده در ستون هوادهی در محلول اسیدکلریدریک ۶ نرمال حاوی ماده ممانعت‌کننده

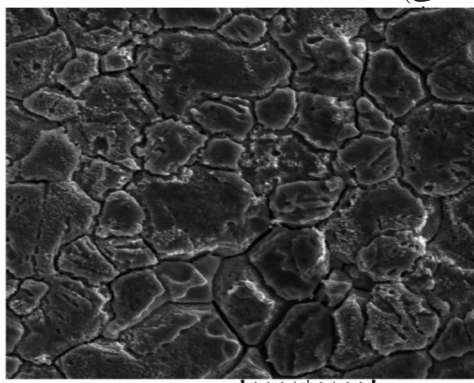


(الف)

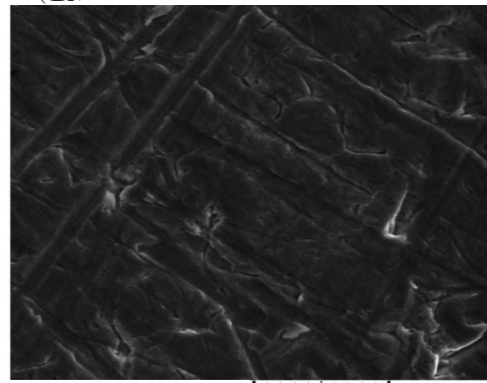


(ب)

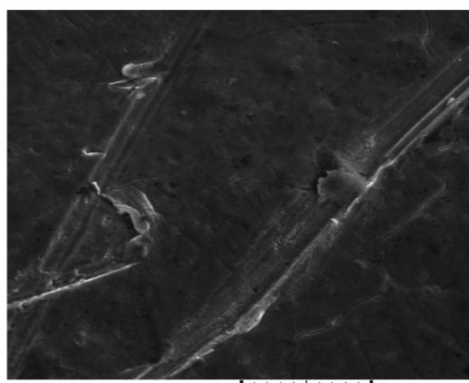
شکل ۱۰- (الف)- تصویر مورفولوژی محصولات خوردگی تشکیل شده در ناحیه فلز پایه کوپن های ۳۱۶L قرار داده شده در ستون هوادهی به همراه، (ب)- آنالیز ترکیب شیمیایی این محصولات



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۱۱- تصاویر SEM از مورفولوژی (Topography) خوردگی حادث شده بر روی سطوح کوپن های 316L کار گذاشته شده در ستون هوادهی بعد از تمیزکاری محصولات خوردگی راسب شده از روی سطح (الف)- فلز پایه، (ب)- ناحیه HAZ و (ج)- ناحیه جوش (weld)

## نتیجه‌گیری

مورد تأیید قرار گرفت. با وجود اینکه نمونه‌های مورد بررسی، ریزساختار تمیز و یکنواختی نداشتند و جوشکاری خوبی هم روی نمونه‌ها صورت نگرفته بود (به طوری که ترک‌های سطحی مرزانه‌ای در نواحی فلز پایه و HAZ به وجود آمده بود)، مقاومت خوبی در برابر محیط‌های خورنده ستون جذب (محیط ترش) و ستون هوادهی از خود نشان دادند. بنابراین آلیاژ SS316L در فرآیند سولفیران نمونه مقاومی به شمار می‌رود.

نتایج بررسی‌های آزمایشگاهی نشان داد آلیاژ SS316L در فرآیند سولفیران مقاومت به خوردگی خوبی دارد. تنها مقدار بسیار جزئی و اندک خوردگی یکنواخت (کمتر از ۱ mpy) بر روی سطح نمونه‌ها رخ داد که قابل صرف نظر کردن می‌باشد. علاوه بر این، احتمال حفره‌زایی آلیاژ مذکور در این فرآیند بسیار کم است. ضمناً با حادثه کردن شرایط آزمایش‌ها در بررسی‌های پایلوتی، نتایج آزمایشگاهی

## مراجع

- [1.] Claus-Prozess D., "Reich an Jahren und bedeutender denn je, Bernhard Schreiner", Chemie in Unserer Zeit, Vol. 42(6), pp 378 - 392, 2009
- [2]. Nick K., *Process screening analysis of alternative Gas treating and sulfur removal for Gasification*, revised final report, , www.sfapacific.com, Dec. 2002.
- [3]. Chute A. E., "Tailor sulfurs Plants to unusual Conditions, Hydrocarbon Processing", pp. 119-124, Apr. 1977.
- [4]. Johnson J. E., "oil & Gas Journal", pp.101-112, Nov. 22, 1993.
- [5]. Freeman D., "oil & Gas Journal", pp. 56-59, Oct. 2003.
- [6]. "The state of iron- redox sulphur plant technology", Hydrocarbon Asia, pp. 48-51, SEPT/OCT, 2004.
- [7]. "Process for H<sub>2</sub>S removal from low-volume gas streams tested", oil & Gas Journal, pp. 70-72, sep.1993.
- [8]. Gomez-Duran M. and Macdonald D. D., "Corrosion science", Vol. 48, pp. 1608-1622, 2006.
- [9] Gomez-Duran M. and Macdonald D. D., "Corrosion science", Vol. 45, pp. 145-152, 2003.
- [10]. Craig B., Metcorr F. "Corrosion product analysis- a road Map to Corrosion in oil and Gas production", Material performance, pp. 56-58, Aug. 2002.
- [11]. Kane R. D. and Cayard M. S., "Remediation and Repair Techniques for Wet H<sub>2</sub>S Cracking", Eurocorr 2001, Riva del Garda, Sept 30 – Oct. 2002.
- [12]. Jiang X., Zheng Y.G. and w.ke, "Corrosion science", Vol. 47, pp. 2636-2658, 2005.
- [13]. Lopez D. A., Simison S. N., SR.de Sanches, "Corrosion Science", Vol. 47, pp. 735-755, 2005.
- [14]. Galicia P., "Electrochimica Acta", Vol. 50, pp. 4451-4460, 2005.
- [15]. Sanches C., "Corrosion science", Vol. 47, pp. 735-755, 2005.
- [16]. Wen-fei LI, Yan-Jun Zhou and Yan Xue, "Journal of Iron and Steel", 19, pp. 59-65, 2012.
- [17]. De-jun Kong, Yong-Zhong Wu, Dan Long, "Journal of Iron and Steel" Vol. 20, pp. 40-46, 2013.
- [18]. Gomez-Duran M. and Macdonald D. D., "Corrosion science", Vol. 49, pp. 3112-3117, 2007.