

# تجزیه و تحلیل تشکیل رسوب و فرسایش در یک دستگاه کلریناتور

پژوهش نفت

سال بیست و چهارم

شماره ۷۹

صفحه، ۱۵۶-۱۶۵ ۱۳۹۳

تاریخ دریافت مقاله: ۹۱/۱۱/۱۶

تاریخ پذیرش مقاله: ۹۲/۳/۱۹

محسن صبوری\* و اکرم نوری دلاور

گروه پژوهش خوردگی فلزات، پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

حاصل، به نظر می‌رسد رطوبت همراه با گاز در بروز فرسایش قطعات کلریناتور و رسوب‌گرفتگی نقش مهمی دارد.

واژه‌های کلیدی: سیستم خنک‌کننده، کلریناتور، رسوب‌گرفتگی، فرسایش، پلی‌وینیل کلراید (PVC)

## مقدمه

گاز کلر در صنایع، عموماً برای بهینه‌سازی آب‌های خنک‌کننده استفاده می‌شود. میزان رطوبت همراه با گاز کلر خشک کمتر از ۴۰ ppm است. به همین دلیل گاز کلر در شرایط خشک و دمای محیط عموماً خورنده نیست و می‌توان از مواد فلزی و غیر فلزی گوناگون برای تماس با گاز کلر خشک استفاده نمود. همین موضوع باعث شده فولاد کربنی برای ساخت تجهیزات نگهداری و انتقال گاز کلر خشک مناسب باشد. سرعت خوردگی فولاد کربنی در محیط گاز کلر خشک تا دمای °C ۱۵۰ کمتر از ۰/۱ mpy گزارش شده است [۱]. پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌وینیل دن فلوراید (PVDF)، پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) و پلی‌وینیل کلراید کلرینه شده (CPVC) نیز از جمله مواد غیر فلزی قابل استفاده برای ساخت تجهیزات در تماس با گاز کلر خشک می‌باشند [۲].

## چکیده

در این تحقیق دلایل رسوب‌گرفتگی در یک دستگاه کلریناتور و فرسایش برخی قطعات آن بررسی شده است. کلریناتور مذکور برای تزریق گاز کلر به آب خنک‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد. ارزیابی‌های ظاهری به وضوح تشکیل رسوب خاکستری رنگ در جداره داخلی محفظه کلریناتور و ایجاد فرسایش در این قسمت را نشان می‌دهد. علاوه بر این، تجمع شدید رسوب سفید رنگ در داخل محفظه شیشه‌ای فلومتر کلریناتور باعث انسداد مسیر انتقال گاز کلر و در نتیجه عدم کارایی دستگاه مذکور گردیده است. آنالیزهای TGA، FTIR و EDS انطباق خوبی بین جنس دو نمونه رسوب با پلی‌وینیل کلراید را نشان می‌دهد. نتایج آنالیز TGA نشان داد که نمونه رسوب داخل محفظه کلریناتور (رسوب تیره رنگ) و محفظه شیشه‌ای فلومتر (رسوب صمغی سفید) به ترتیب حاوی ۲۸/۵۱٪ و ۱۶/۷٪ وزنی رسوب معدنی است. همچنین نتایج آنالیز FTIR، آب درون مولکولی در ترکیب معدنی دو نمونه رسوب را نشان می‌دهد. مطابق آنالیز EDX، عناصر آهن و مس در هر دو نمونه رسوب شناسایی شد. مطابق نتایج

در محیط گاز کلر مرطوب، دچار خوردگی می‌شوند، تلاش می‌شود کاربرد مواد غیر فلزی برای استفاده در محیط گاز کلر مرطوب مورد توجه قرار گیرد. پلاستیک‌های ترموست مسلح شده، شیشه و سرامیک‌ها عموماً برای تماس با گاز کلر مرطوب به کار می‌رود، ولی محدودیت عمده استفاده از این مواد، شوک‌های مکانیکی و حرارتی وارد به آنها حین سرویس‌دهی است. پلی‌وینیل کلراید (PVC)، پلی‌وینیل دن فلوراید (PVDF)، پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) و پلی‌وینیل کلراید کلرینه شده (CPVC) به عنوان متداول‌ترین مواد برای کار در محیط گاز کلر معرفی می‌شوند [۲].

کلریناتور دستگاهی است که در مسیر تزریق گاز کلر به سیستم‌های خنک‌کننده برای کنترل و اندازه‌گیری میزان گاز کلر تزریقی مورد استفاده قرار می‌گیرد. ایجاد رسوب و گرفتگی دستگاه‌های کلریناتور یکی از مهم‌ترین مشکلات استفاده از سیستم‌های تزریق گاز کلر است. در این تحقیق دلایل رسوب‌گرفتگی و فرسایش قطعات یک دستگاه کلریناتور که در مسیر تزریق گاز کلر به آب خنک‌کننده مورد استفاده قرار می‌گیرد، بررسی شده است.

### روش کار

نمونه‌گیری از رسوب تیره (داخل محفظه کلریناتور) و سفید (داخل لوله شیشه‌ای فلومتر) صورت گرفت. برای شناسایی دو نمونه رسوب، آزمایش‌های FTIR و TGA انجام شد. علاوه بر این، نمونه‌های رسوب با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد مطالعه قرار گرفت. میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد استفاده در این تحقیق مدل VEGA II شرکت TESCAN بوده است. آنالیزهای TGA طبق استاندارد ASTM E1131 صورت گرفت. در این آزمایش، حدود ۱۰-۱۵ mg رسوب درون دستگاه قرار گرفت و درصد کاهش وزن رسوب با افزایش دمای رسوب (که به طور یکنواخت و با نرخ ثابت اعمال می‌شود) ثبت شد. نتیجه حاصل از این آزمایش، رسم نمودار کاهش وزن نمونه پلیمر بر حسب دما است. به عبارت دیگر درصد کاهش وزن پلیمر بر اثر تجزیه حرارتی تعیین می‌شود. آنالیز TGA دو نمونه رسوب توسط دستگاه TGA/SDTA851 ساخت

وجود رطوبت در گاز کلر باعث می‌شود شرایط شیمیایی و خوردگی آن تغییر یابد. در حضور رطوبت و دماهای زیر نقطه شبنم، میعان حاصل، ترکیبی اسیدی و اکسید کننده دارد که بسیار خورنده است. تیتانیم متداول‌ترین فلز مورد استفاده در محیط گاز کلر مرطوب محسوب می‌شود. اگر رطوبت همراه با گاز کلر به میزان کافی باشد، تیتانیم به خوبی غیرفعال شده و حداقل تا دمای  $175^{\circ}\text{C}$  در محیط گاز کلر مقاوم خواهد بود. در صورتی که میعانات در محیط گاز کلر زیاد نباشد و سرعت خوردگی  $50\text{ mpy}$  برای ظروف بلامانع و قابل تحمل باشد، گاز کلر مرطوب در دمای اتاق با ظروف فولاد ضد زنگ (مانند آلیاژ ۲۰) نیز قابل حمل است. در دماهای بالاتر، آلیاژ C276 برای این منظور مناسب می‌باشد. تانتالم و نیوبیم از مقاومت به خوردگی بیشتری نسبت به آلیاژ C276 در مواجهه با گاز کلر مرطوب برخوردار است. عملکرد آلیاژهای آهنی در محیط گاز کلر مرطوب به دما و نوع آلیاژ بستگی دارد. عموماً آلیاژهای آهنی به دلیل سرعت خوردگی زیاد یا مشکلات خوردگی حفزه‌ای برای تماس با گاز کلر مرطوب توصیه نمی‌شوند. آلومینیوم از دیگر فلزات صنعتی است که برای استفاده در محیط کلر مرطوب توصیه نمی‌شود. البته سرعت خوردگی آلومینیوم در دماهای بالاتر از  $130^{\circ}\text{C}$  کاهش می‌یابد. همچنین افزایش میزان رطوبت همراه با گاز کلر از شدت خوردگی آلومینیوم می‌کاهد. مس و آلیاژهای آن نیز در محیط گاز کلر مرطوب و دمای محیط دچار خوردگی می‌شود. نیکل و آلیاژهای آن در محیط کلر مرطوب دچار خوردگی شدید می‌شود. نتایج محققین نشان می‌دهد وجود  $1/5\%$  رطوبت می‌تواند سرعت خوردگی نیکل و گاز کلر را به حدود دو برابر افزایش دهد. همچنین افزایش رطوبت به  $30\%$  می‌تواند نرخ واکنش را به  $20\%$  برابر افزایش دهد. نرخ خوردگی آلیاژ C276 در حضور گاز کلر مرطوب  $1000-2$  برابر بیشتر از حالتی است که گاز کلر خشک در تماس با این آلیاژ قرار گیرد. رفتار خوردگی سایر آلیاژهای نیکل مانند نیکل-مس، نیکل-کروم-آهن و نیکل-کروم-مولیبدن نیز در محیط گاز کلر مرطوب، شدید است [۱].

با توجه به اینکه اغلب فلزات و آلیاژهای صنعتی مختلف

جریان آب تزریق می‌شود. کلریناتور طبق معرفی شرکت سازنده، برای تصفیه‌خانه‌های کوچک و مجتمع‌های صنعتی بزرگ طراحی شده و دارای قابلیت تزریق گاز کلر از ۰/۵ تا ۱۲ kg/hr است. در خصوص جنس قطعات کلریناتور مورد مطالعه در این تحقیق، اطلاعات خاصی از سوی شرکت سازنده ارائه نشده است.

پس از گذشت حدود ۲ ماه از نصب دستگاه کلریناتور، رسوب‌گرفتگی شدید باعث بسته شدن کامل مسیر انتقال گاز کلر در داخل کلریناتور شد. در شکل ۱، کلریناتور نصب شده در مسیر تزریق گاز کلر و در شکل ۲ وضعیت رسوب‌گذاری و تخریب در قسمت‌های مختلف کلریناتور نشان داده شده است.

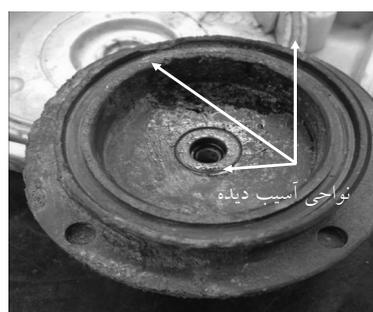
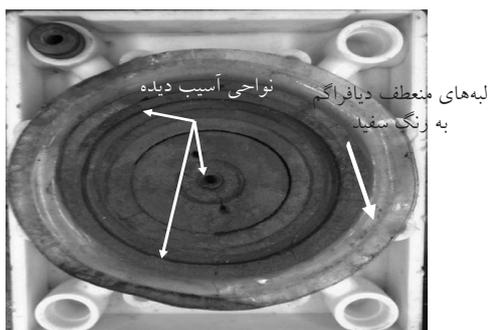
شرکت METTLER با نرخ حرارت‌دهی  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ، در آتسمفر نیتروژن صورت گرفت. آنالیز FTIR نمونه‌ها با روش KBr توسط دستگاه IFS 88 Bruker انجام شد.

### نتایج و بحث مشاهدات ظاهری

بررسی مسیر تزریق نشان می‌دهد که گاز کلر بدون عبور از هیچ‌گونه فیلتری، مستقیماً از سیلندر ذخیره وارد کلریناتور می‌شود. فشار گاز کلر در ورودی کلریناتور با شیر سوزنی کنترل می‌گردد. فشار ورودی به کلریناتور حدود ۲-۳ bar است که با فشارسنج روی محفظه کلریناتور قابل اندازه‌گیری است. گاز کلر با عبور از کلریناتور و فلومتر به



شکل ۱- کلریناتور نوع بتا مورد استفاده در مسیر تزریق کلر (رسوب‌گذاری در داخل فلومتر کلریناتور مشهود است)



شکل ۲- وضعیت رسوب‌گذاری و فرسایش قسمت‌های مختلف آن به دلیل تماس با گاز کلر

## آنالیز TGA

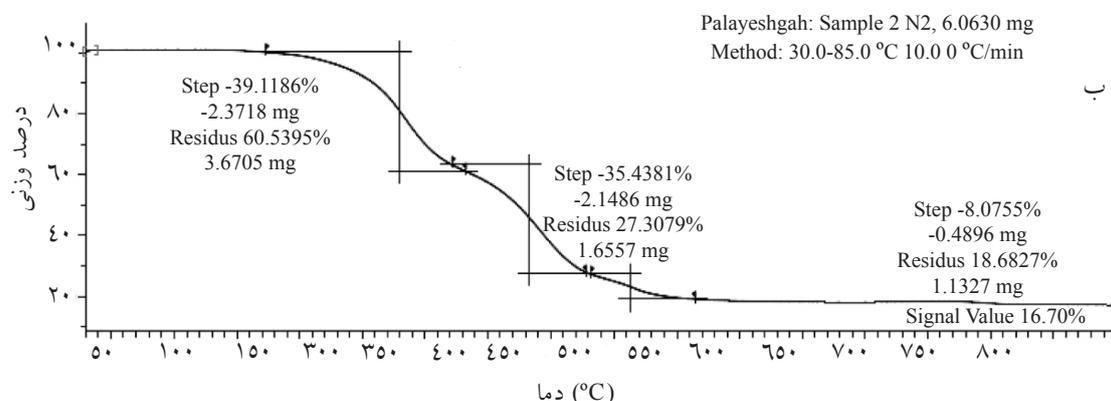
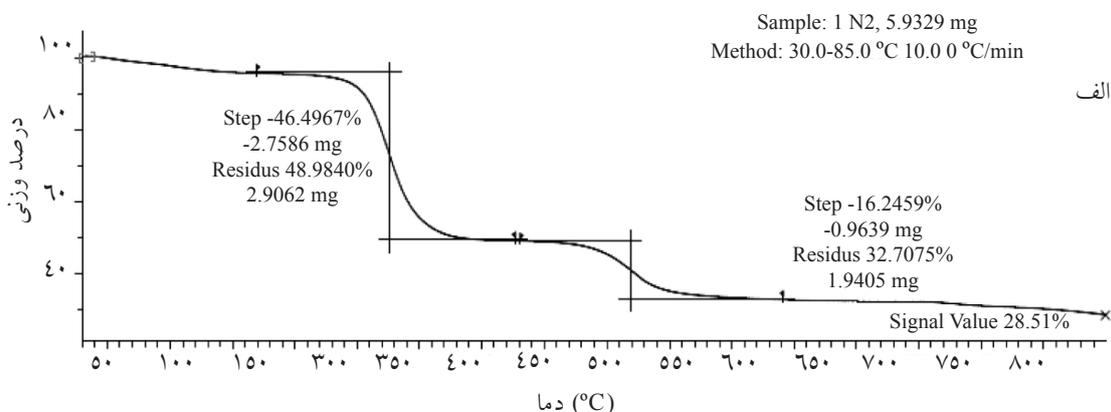
در شکل ۳ نتایج آنالیز TGA دو نمونه رسوب تیره و سفید ارائه شده است. در مرحله اول حدود ۴۹٪ وزنی و در مرحله دوم حدود ۳۳٪ وزنی رسوب اولیه باقی مانده است. همچنین مقدار مواد معدنی موجود در این نمونه رسوب حدود ۲۸/۵۱٪ وزنی رسوب اولیه است.

تجزیه حرارتی رسوب سفید مطابق شکل ۳-ب فرآیندی سه مرحله‌ای است که به ترتیب در دماهای ۲۸۳ °C، ۳۹۲ °C و ۴۶۵ °C صورت گرفته است. مقدار مواد باقی مانده در مراحل اول، دوم و سوم فرآیند تجزیه حرارتی این رسوب به ترتیب ۶۰/۵۴٪، ۲۷/۳٪ و ۱۸/۶۸٪ وزنی رسوب اولیه است. علاوه بر این، مقدار مواد معدنی موجود در این نمونه رسوب حدود ۱۶/۷٪ وزنی رسوب اولیه است. به نظر می‌رسد مرحله دوم تجزیه حرارتی نمونه رسوب سفید (در دمای ۳۹۲ °C) بر اثر وجود مواد آلی افزودنی (مانند مواد پلاستیک کننده<sup>۱</sup>) ایجاد شده باشد [۳].

نکته قابل توجه این است که محل رسوب‌گذاری صرفاً به داخل محفظه کلریناتور و مسیر شیشه‌ای فلومتر محدود شده و محفظه دیافراگم‌دار درون کلریناتور بر اثر تماس با گاز کلر ورودی علاوه بر گرفتگی ناشی از تشکیل رسوب، دچار تخریب موضعی نیز شده است.

رسوب محفظه دیافراگم تیره و خشک و رسوب داخل محفظه شیشه‌ای (فلومتر) سفید و صمغ مانند است. با توجه به آسیب وارده به قطعات محفظه دیافراگم‌دار، منشا رسوب تیره به سهولت قابل تشخیص است.

به منظور شناسایی دقیق‌تر ترکیب رسوب، نمونه‌برداری از مکان‌های رسوب‌گذاری انجام شد. به نظر می‌رسد منشا تشکیل رسوب سفید و صمغ مانند داخل محفظه شیشه‌ای فلومتر، قطعات سفید رنگ داخل محفظه کلریناتور باشد که بر اثر تماس با گاز کلر دچار زوال شده است. در بخش‌هایی از این قطعات آثار تخریب مشاهده می‌شود.



شکل ۳- نمودار TGA (الف) نمونه رسوب تیره داخل محفظه کلریناتور و (ب) نمونه رسوب سفید داخل محفظه شیشه‌ای کلریناتور

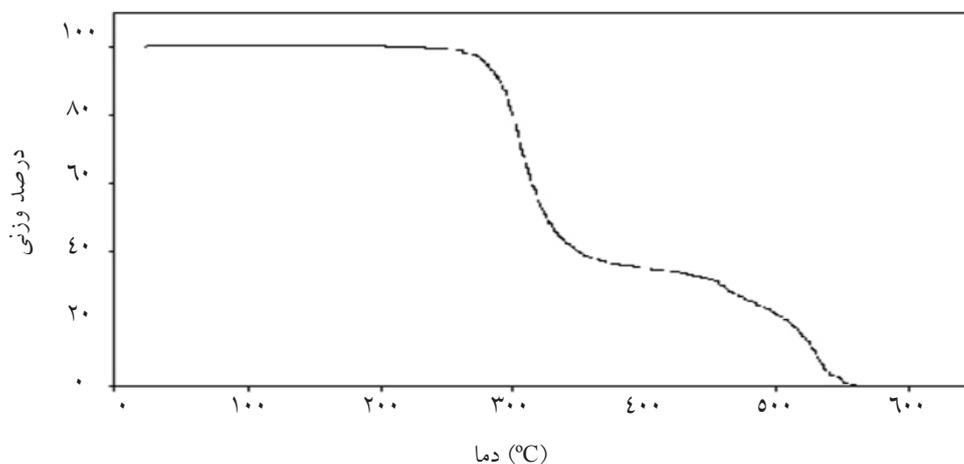
نمونه‌های رسوب تیره و سفید در دمای  $562^{\circ}\text{C}$  به ترتیب  $28/65\%$  و  $16/72\%$  وزن اولیه رسوب بوده است. با افزایش دما به مقادیر بیشتر از  $562^{\circ}\text{C}$  (تا  $850^{\circ}\text{C}$ )، کاهش وزن مواد باقی‌مانده برای دو نمونه رسوب تیره و سفید بسیار ناچیز است که بیان‌گر طبیعت معدنی رسوب باقی‌مانده در دماهای بالاتر از  $562^{\circ}\text{C}$  می‌باشد. به عبارت دیگر، نتایج آنالیز TGA، وجود مواد معدنی در نمونه رسوب سفید و تیره را تأیید می‌کند. از این رو طبق نتایج آنالیز TGA، به نظر می‌رسد رسوب داخل کلریناتور به ویژه رسوب سفید که منجر به گرفتگی مسیر فلومتر کلریناتور شده، ناشی از تخریب قطعات کلریناتور در اثر تماس با گاز کلر می‌باشد.

#### آنالیز FTIR

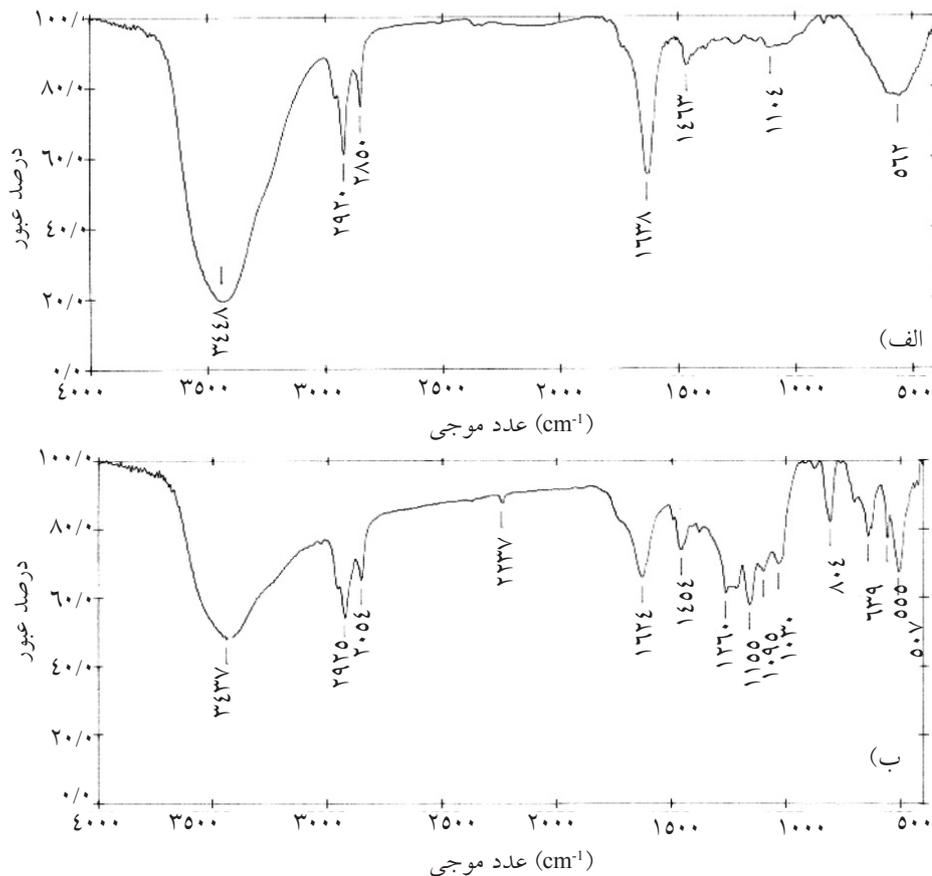
طیف FTIR دو نمونه رسوب تیره و سفید کلریناتور در شکل ۵ ارائه شده است. در طیف‌های FTIR، پیک‌های  $3440\text{ cm}^{-1}$  و  $1630\text{ cm}^{-1}$  در نمودار (۵-الف) و پیک‌های  $3437\text{ cm}^{-1}$  و  $1624\text{ cm}^{-1}$  در نمودار (۵-ب) به ترتیب از رفتار ارتعاشی و خمشی پیوندهای O-H ایجاد شده و مربوط به آب درون مولکولی ترکیبات معدنی دو نمونه رسوب می‌باشد [۵]. قبلاً نیز طبق نتایج آنالیز TGA، به ترتیب  $28/51\%$  و  $16/7\%$  وزنی رسوب معدنی در نمونه رسوب تیره و سفید تعیین شد. با توجه به اینکه نمونه رسوب تیره و سفید بر اثر تماس گاز کلر با قطعات کلریناتور ایجاد شده است، به نظر می‌رسد منشأ آب درون مولکولی، دو نمونه رسوب معدنی ناشی از رطوبت همراه با گاز کلر باشد.

با توجه به اینکه قطعات مختلف دستگاه‌های کلریناتور عموماً از PVC ساخته می‌شوند، به منظور مقایسه و درک بهتر تجزیه حرارتی دو نمونه رسوب تیره و سفید، نمودار TGA یک قطعه PVC در شکل ۴ ارائه شده است [۴]. مقایسه نتایج آنالیز TGA دو نمونه رسوب با نمودار TGA پلی‌وینیل کلراید، بیان‌گر شباهت رفتار تجزیه حرارتی این دو ماده است. مطابق شکل ۴، فرآیند تجزیه حرارتی PVC دو مرحله‌ای است. در مرحله اول تا حدود  $350^{\circ}\text{C}$  به دلیل دی‌هیدروکلریناسیون پلیمر، پیوندهای دوگانه مزدوج ایجاد می‌شود. در مرحله دوم (تا حدود  $562^{\circ}\text{C}$ )، شکست و تجزیه شیمیایی - حرارتی پیوندهای دوگانه مزدوج ادامه یافته و هیدروکربن‌هایی با ساختار خطی و حلقوی تشکیل می‌گردد. علاوه بر آن، تجزیه حرارتی PVC حداکثر تا دمای  $562^{\circ}\text{C}$  ادامه یافته و پس از آن هیچ‌گونه رسوبی بر اثر افزایش حرارت باقی نمی‌ماند. در نمودار TGA پلی‌وینیل کلراید (PVC) مقدار مواد باقی‌مانده در دمای  $400^{\circ}\text{C}$ ، حدود  $35\%$  وزن اولیه رسوب می‌باشد. در دمای بالاتر نیز همه مواد تحت آنالیز از بین رفته است [۴].

مقایسه نمودارهای آنالیز TGA دو نمونه رسوب و قطعه PVC، انطباق رفتار تجزیه حرارتی و محدوده بروز آن برای مواد رسوب و قطعه PVC را نشان می‌دهد. بر اساس شکل ۳، در دمای  $400^{\circ}\text{C}$  حدود  $46\%$  وزنی از رسوب تیره و حدود  $34\%$  وزنی از رسوب سفید باقی‌مانده است. با ادامه فرآیند تجزیه حرارتی، مقدار مواد باقی‌مانده برای



شکل ۴- نمودار TGA نمونه استاندارد PVC [۴]



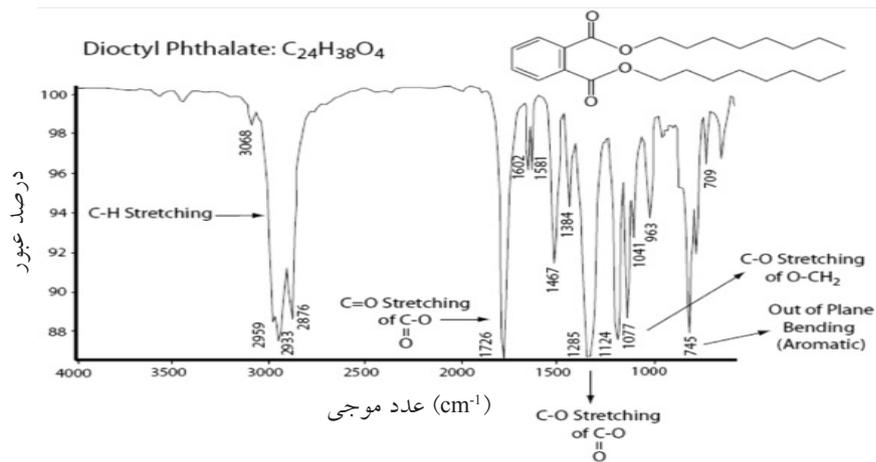
شکل ۵- طیف FTIR (الف) نمونه رسوب تیره و (ب) نمونه رسوب سفید

DOP، بیانگر احتمال وجود این ماده در ترکیب رسوب سفید می‌باشد. لذا با توجه به نتایج به دست آمده در این تحقیق، به نظر می‌رسد منشا رسوب سفید فلومتر کلریناتور تخریب قطعات پلیمری سفید رنگ داخل محفظه کلریناتور باشد. با توجه به زمینه‌های کاربرد قطعات PVC، انواع و اقسام مواد افزودنی در ترکیب شیمیایی آنها یافت می‌شود [۹]. از این رو شناسایی دقیق ترکیب شیمیایی مواد آلی عملاً بسیار دشوار خواهد بود. در ادامه، به منظور شناسایی بهتر دو نمونه رسوب، مطالعات SEM انجام شده است. به دلیل محدودیت مقدار رسوب، امکان آنالیز XRF دو نمونه رسوب میسر نشد.

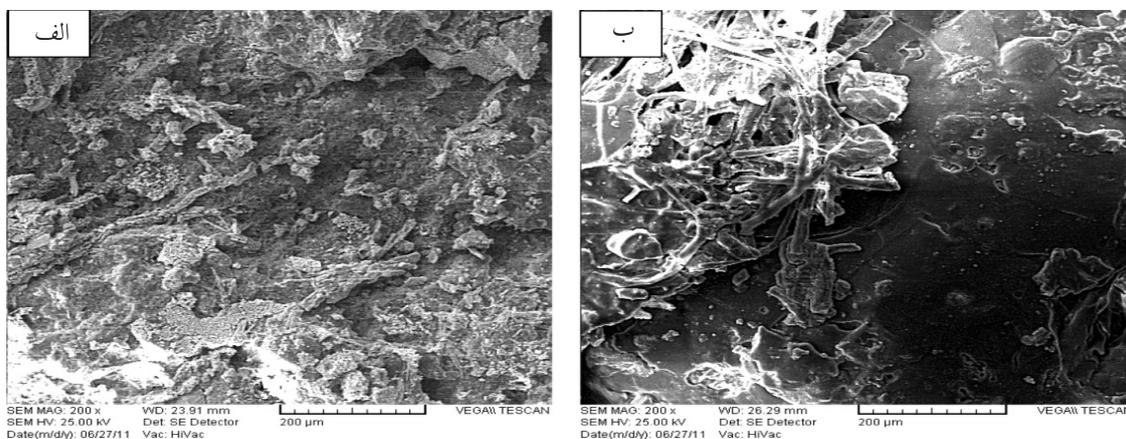
#### ارزیابی SEM

در شکل ۷ تصاویر SEM دو نمونه رسوب تیره و سفید ارائه شده است. مطابق تصویر، نمونه رسوب تیره ساختاری الیافی دارد که مشخصه مواد پلیمری می‌باشد. نتایج آنالیز عنصری این دو نمونه رسوب نیز در شکل ۸ ارائه شده است.

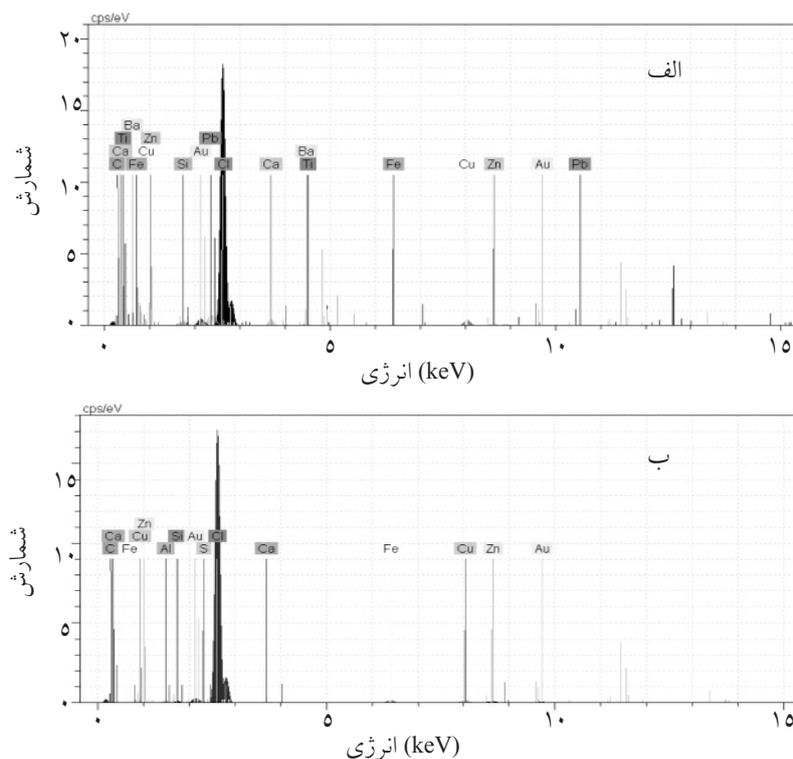
پیوندهای کششی متیلنی متقارن و نامتقارن و پیوندهای برشی متیلنی که مشخصه پلی‌وینیل کلراید است، به ترتیب با پیک‌های  $2920 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2850 \text{ cm}^{-1}$  و  $1463 \text{ cm}^{-1}$  در طیف (الف-۵) و با پیک‌های  $2925 \text{ cm}^{-1}$ ،  $2854 \text{ cm}^{-1}$  و  $1454 \text{ cm}^{-1}$  در طیف (ب-۵) مشخص شده است [۶]. وجود پیک پهن  $562 \text{ cm}^{-1}$  یا  $539 \text{ cm}^{-1}$  در طیف (الف-۵) و  $639 \text{ cm}^{-1}$  یا  $678 \text{ cm}^{-1}$  در طیف (ب-۵) بیانگر پیوند کششی C-Cl است که در ساختار شیمیایی PVC وجود دارد [۷]. در طیف FTIR نمونه رسوب سفید، تعدد پیک‌ها نسبت به رسوب تیره بیشتر است. وجود پیک‌های سمت راست  $3000 \text{ cm}^{-1}$  عموماً بیانگر وجود گروه‌های عاملی در ساختار ماده مورد آنالیز می‌باشد که حاکی از ماهیت ترکیبات پلیمری آن است [۵]. دی‌اکتیل فتالات از جمله مهم‌ترین موادی است که جهت ایجاد خاصیت انعطاف‌پذیری به PVC افزوده می‌شود. در شکل ۶ طیف FTIR دی‌اکتیل فتالات ارائه شده است [۸]. وجود پیک‌های  $1729 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1268 \text{ cm}^{-1}$ ،  $1071 \text{ cm}^{-1}$  و  $1729 \text{ cm}^{-1}$  در طیف FTIR رسوب سفید که مشخصه پیوندهای کششی اکسیژن و کربن است و انطباق آن با پیک‌های نمونه استاندارد



شکل ۶- طیف FTIR ماده پلاستیک‌کننده دی‌اکتیل فتالات (DOP) مورد استفاده در قطعات PVC [۸]

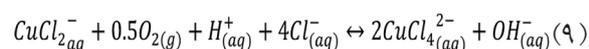
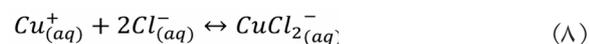
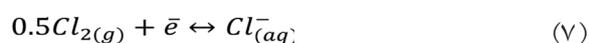


شکل ۷- تصاویر SEM دو نمونه رسوب تشکیل شده در کلریناتور: (الف) نمونه رسوب تیره و (ب) نمونه رسوب سفید



شکل ۸- طیف‌های حاصل از شناسایی عناصر موجود طی مطالعه SEM (الف) نمونه رسوب تیره و (ب) نمونه رسوب سفید

برای خوردگی مس در محیط گاز کلر مرطوب نیز مکانیسم زیر پیشنهاد شده است [۱۲]:



عموماً واکنش (۹) به دلیل غلظت کم اکسیژن به طور کامل انجام نمی‌شود. لذا  $CuCl_2^-(aq)$  به صورت کامل به  $CuCl_4^{2-}(aq)$  تبدیل نمی‌شود.

منشأ عناصر سرب و باریم در ترکیب رسوب را می‌توان به ترکیبات رنگی افزودنی به قطعات مورد استفاده در ساخت دستگاه کلریناتور نسبت داد. تیتانیم شناسایی شده در آنالیز رسوب تیره نیز می‌تواند بیانگر وجود پیگمنت اکسید تیتانیم در قطعات دستگاه کلریناتور باشد.

نتایج آنالیز عنصری نیز به میزان زیادی بیانگر تجمع رسوب PVC در داخل کلریناتور است؛ زیرا عناصر شناسایی شده در ترکیب رسوب تیره همه از عناصری هستند که در ترکیبات افزودنی قطعات PVC وجود دارند.

ساختار الیافی نمونه‌های رسوب سفید در تصویر SEM شکل ۷- ب مشاهده می‌شود. در نمونه رسوب سفید، همانند رسوب تیره، عناصر کربن و کلر بیشترین درصد وزنی را نسبت به سایر عناصر دارا هستند. منشأ عناصر کربن و کلر مانند رسوب تیره، طبیعت آلی نمونه رسوب سفید است. در این نمونه رسوب، عناصر کلسیم، آهن، مس و روی به ترتیب با  $3/73\%$ ،  $2/27\%$ ،  $3/57\%$  و  $2/08\%$  وزنی شناسایی شده است (شکل ۸- ب و جدول ۲). بنابراین آثار مواد افزودنی و خوردگی گاز کلر مانند رسوب تیره مشهود است. عدم استفاده از فیلتر در مسیر تزریق گاز کلر (قبل از ورود گاز کلر به کلریناتور) نیز می‌تواند یکی از دلایل وجود عناصر مختلف در نمونه رسوب باشد.

آنالیز عنصری نمونه رسوب تیره توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان می‌دهد درصد وزنی کربن و کلر در نمونه رسوب تیره نسبت به سایر عناصر بیشتر است. حضور کربن را می‌توان به ماهیت آلی ترکیب رسوب نسبت داد. همچنین وجود کلر می‌تواند ناشی از ترکیب شیمیایی رسوب (به احتمال قوی PVC) باشد.

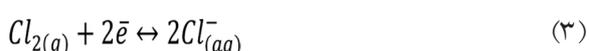
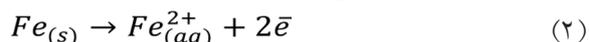
در این نمونه رسوب، علاوه بر کلسیم عناصر مس، آهن، روی و سرب به ترتیب با  $4/72\%$ ،  $2/46\%$ ،  $1/3\%$  و  $1/4\%$  وزنی شناسایی شد (شکل ۸- الف و جدول ۱). درصد سایر عناصر شناسایی شده قابل توجه نیست. عناصر آهن و مس می‌تواند بر اثر تماس گاز کلر با مسیرهای فلزی انتقال ایجاد شده باشد. به عبارت دیگر گاز کلر سیلندر ذخیره خورنده بوده است. با توجه به اینکه گاز کلر خشک خاصیت خوردگی ندارد و وجود رطوبت موجب خوردگی شدید آن می‌شود، فرضیه مرطوب بودن گاز کلر تقویت می‌شود [۸]. این موضوع به خصوص از آن جهت حائز اهمیت است که نتایج آنالیز FTIR، وجود آب بین مولکولی در نمونه رسوب تیره را نشان می‌دهد.

گاز کلر در معرض رطوبت و زیر نقطه شبنم روی سطوح فلزی تشکیل می‌دهد. این ماده میعان شده طبق واکنش (۱) به دلیل وجود اسید کلریدریک و اسید هیپوکلرو بسیار اسیدی و اکسید کننده است [۱۰].

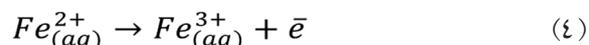


آهن و مس در تماس با ماده میعان شده اسیدی، دچار خوردگی می‌شود.

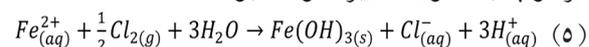
برای خوردگی آهن در محیط گاز کلر مرطوب واکنش‌های زیر ارائه می‌شود [۱۱]:



در هر حال گاز کلر به عنوان یک عامل اکسیدکننده باعث تبدیل کلرور آهن (II) به کلرید آهن (III) می‌شود:



به طور کلی واکنش خوردگی آهن در محیط گاز کلر مرطوب به صورت زیر خواهد بود:



جدول ۱- نتایج آنالیز عنصری رسوب تیره داخل محفظه کلریناتور با SEM

نوع عنصر	کربن	سیلیسیم	کلرین	کلسیم	تیتانیم	آهن	مس	روی	باریم	طلا	سرب
درصد وزنی	۲۱/۳۹	۰/۶۷	۴۷/۴۳	۱/۷۲	۰/۱۰	۱/۹۷	۳/۷۹	۱/۰۴	۰/۵۱	۰/۶۱	۱/۱۳

جدول ۲- نتایج آنالیز عنصری رسوب سفید داخل فلومتر کلریناتور با SEM

نوع عنصر	کربن	آلومینیوم	سیلیسیم	سولفور	کلرین	کلسیم	آهن	مس	روی	طلا
درصد وزنی	۶/۹۶	۰/۶۵	۰/۳۵	۰/۳۳	۶۷/۲۲	۳/۲۷	۱/۹۹	۳/۱۳	۱/۸۲	۱/۹۸

### نتیجه گیری

۳- در آنالیزهای FTIR، برای رسوب تیره و سفید پیوندهای O-H ناشی از وجود آب بین مولکولی ترکیبات معدنی شناسایی شده است. در رابطه با نامناسب بودن سیستم تزریق کلر به موارد ذیل می توان اشاره نمود:

- عدم استفاده از خشک کن گرمایی<sup>۱</sup> بلافاصله پس از کپسول ذخیره.
- عدم استفاده از صافی گاز کلر بلافاصله پس از کپسول ذخیره و ورود گاز کلر با انواع آلودگی به کلریناتور.
- عدم استفاده از فشارشکن مناسب و ورود گاز کلر با فشار زیاد (۲-۳ bar) به کلریناتور.
- عدم کنترل دما بین سیلندر کلر، لوله های انتقال گاز و کلریناتور؛ دمای گاز کلر از سیلندر ذخیره به سمت کلریناتور باید روندی افزایشی داشته باشد.
- بازرسی نامناسب دستگاه کلریناتور.

مشاهدات ظاهری، نتایج حاصل از آنالیزهای TGA و FTIR و نیز نتایج مربوط به مطالعه SEM و آنالیز عنصری نشان می دهد رسوبات کلریناتور و زوال قطعات داخلی آن در اثر تماس گاز کلر مرطوب با این قطعات ایجاد می شود. با توجه به اینکه PVC از جمله متداول ترین مواد پلیمری مورد استفاده در ساخت قطعات دستگاه های کلریناتور است، تخریب آن بر اثر تماس با گاز کلر خشک نباید مسأله ساز باشد.

وجود رطوبت در گاز کلر از چند جهت قابل استنباط است:

- ۱- در دو نمونه رسوب، آثار خوردگی مسیرهای انتقال (با شناسایی عناصر آهن و مس) مشهود است.
- ۲- طبق آنالیزهای TGA، ترکیبات معدنی در هر دو نمونه رسوب سفید و تیره وجود دارد.

### مراجع

- [1]. Liening E. L., Corrosion by Chlorine, in: Cramer S. D., Covino B.S. (Eds.), Corrosion: Environments and Industries, ASM International, Vol. 13C, pp. 704-709, 2006.
- [2]. Dillon C. P., Corrosion control in the chemical process industries, 2<sup>nd</sup> ed., McGraw-Hill Inc., 1986.
- [3]. Hidalgo M., Beltrán M. I., Reinecke H. and Mijangos C., "Thermal and mechanical properties of silane-cross-linked poly(vinylchloride)", J. Appl. Polym. Sci., Vol. 70, No. 5, pp. 865-872, 1998.
- [4]. Benaniba M. T., Bensemra N. B. and Gelbard G., "Stabilizing effect of deoxidized sunflower oil on the thermal degradation of poly (vinyl chloride)", Polym. Degrad. Stab., Vol. 74, No. 3, pp. 501-505, 2001.
- [5]. Pochert C. J., The aldrich library of FT-IR spectra, 1<sup>st</sup> ed., Aldrich Chemical Co., 1985.
- [6]. Göktepe S. E., Increasing thermal stability of poly (Vinyl Chloride) by calcium-zinc stabilizers, M.S.C. Thesis, Ege University, Graduate School of Natural and Applied Sciences, 1996.

- [7]. Stuart B., *"Infrared spectroscopy: fundamentals and applications"*, 1<sup>st</sup> ed., Analytical Techniques in the Sciences (ANTS), 2004.
- [8]. Evans Analytical Group, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Services*, Technical Note 105, Version 1.0, 17.4. 2009
- [9]. Cheremisinoff N. P., *Advanced Polymer Processing Operations*, 1<sup>st</sup> ed., NOYES Publications, 1998.
- [10]. Garverick L., *Corrosion in the petrochemical industry*, 1<sup>st</sup> ed., ASM International, 1994.
- [11]. Metcalf & Eddy, *"Wastewater Engineering: Treatment", Disposal, and Reuse*, McGraw-Hill, New York, pp. 739 - 740; 755, 1991.
- [12]. Kam T. H., *Hong Kong Chemistry Olympiad for Secondary Schools*, STFA Leung Kau Kui College, <http://www.hkedcity.net/article/project/hkcho/1P.pdf>, 2009-2010.