التقنيات المتقدمة للنظافة الكيميائية في صناعات البترول و تسييل الغاز و البتروكيماويات

Advanced Chemical Cleaning Techniques in the Petroleum, Gas Liquefaction & Petrochemical Industries

مهندس استشارى/ تيمور مراد

ملخص:

من المعلوم ان صناعات البترول و الغاز و البتروكيماويات تعتمد اساسا على ظاهره الانتقال الحرارى " *Heat Transfer* " . و الحفاظ على الكفاءه الحراريه لمعدات و اجهزه التبادل الحرارى " *Heat Exchangers* " ،هو الهدف الرئيسى لصيانتها.

و يستلزم ذلك ازاله تراكم طبقات الأملاح و الاكاسيد و الملوثات العضويه و الغير عضويه من هذه المعدات. والوسائل التقليديه المتبعه حاليا لاجراء هذه الصيانه هى النظافه اليدويه ، او الميكانيكيه ، او الغسيل بالاحماض المعدنيه الغير عضويه الشرسه، علما بان جميع هذه الوسائل لها تاثيرات جأنبيه ضاره جدا بسلامه المعده الهندسيه ، و كذا الانسان و البيئه.

لذلك ، استلزم الامر البحث عن وسائل اخرى اكثر امنا و سلاما ، فاسفرت الأبحاث عن تصنيع مركبات كيميائيه خاصه متقدمه ، تتكون اساسا من احماض عضويه غير ضاره بالبيئه او المعده الهندسيه ، و توفر المميزات الآتيه:-

- **ذات فعاليه كبيره و سريعه فى التعامل مع الملوثات المترسبه ، دون التأثير علي معدن المعده او تآكلها.**
- **صديقه للبيئه والانسان ، لخلوها من المواد السامه او الكاويه ، و تتحلل بيولوجيا فى الماء ، و غير قابله للاشتعال.**
- **استعمالها يحقق قيمه اقتصاديه مضافه " *Economical Added Value* " و ذلك نتيجه لخفض زمن و تكاليف الصيانه ، و استثمار الوقت المتوفر فى رفع الكفاءة الانتاجيه للصناعات المختلفه و تعزيز القدره التنافسيه للوحده الانتاجيه.**

مقدمه:

جميع أنواع المبادلات الحراريه بأشكالها المختلفة من غلايات و سخانات و مبخرات و مكثفات و مبردات، تعاني بشكل او آخر من الترسبات العضوية و الغير عضويه ، التي تتكون علي جدرانها الداخلية و على مواسيرها على وجه الخصوص ، مما يقلل من كفاءتها الحراريه . لذلك يستلزم الأمر ضرورة أزاله هذه الرواسب و الملوثات المعوقة و التخلص منها

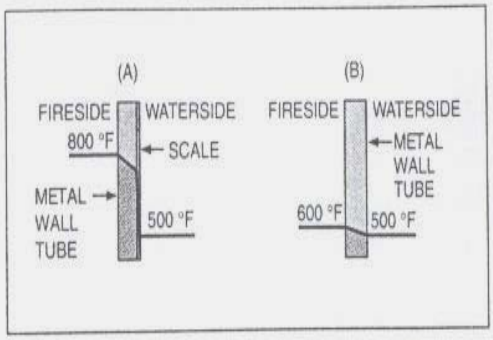


Figure 12-2. Deposition reduces heat transfer from boiler tube to boiler water, increasing the tube metal temperature. Tube metal overheating and failure can occur.

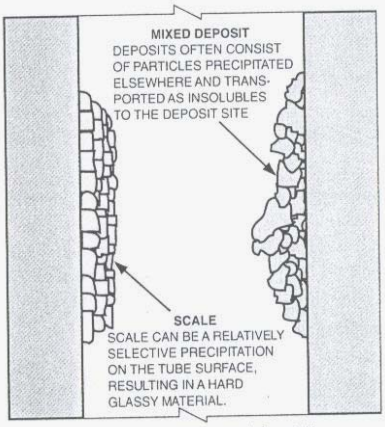


Figure 12-1. Boiler tube deposits can be crystalline or amorphous.

Figure 12—Oxidized Tube

أساليب النظافة التقليدية:

أساليب النظافة المتبعه حاليا للتخلص من هذه الترسبات والملوثات هى:-

1- النظافة الميكانيكية، وتتفرع إلى:

أ – أساليب نظافة هيدروليكية:

و تنقسم إلى نظافة هيدروليكية ذات ضغط متوسط أو عالى أو ضغط فوق العالى، أو كعامل مساعد مع الثقب الميكانيكى أو الكسح الأسفنجى أو الكسح الميكانيكى Pigging ، أو الكسح التربينى

1 - نظافة بالماء الجارى أو ضغط متوسط (20 جوى) Medium Pressure Water Cleaning

2 - نظافة بالماء ذو الضغط العالى (70 – 700 جوى) High Pressure Water Jetty

3 - نظافة فائقة الضغط العالى (700 – 2200 جوى) Ultrahigh – Pressure Water Blasting

ب- أساليب النظافة اليدوية:

تنقسم بدورها إلى نظافة بطرق الاسياخ – الثقب الميكانيكى – الكسح بالرمل المضغوط – الكسح البخارى.

1 - التنظيف بواسطة أسياخ الحديد Rodding

2 - التنظيف بالثقف الميكانيكى Drilling

3 - التنظيف بالرمل المضغوط Sand Blast

4 - التنظيف بالكسح Pigging

5 - التنظيف التربينى Turbining

6 - النظافة الحرارية بالبخار Thermal or Steam Cleaning

2 – <u>النظافة الكيميائية</u>:

يتم تنفيذ الغسيل الكيميائى بالأساليب الآتية:-

- النظافة بالتدوير والتقليب Circulation Cleaning
- النظافة بالملئ والتشبع Fill and Soak Cleaning
- النظافة بالتدفق الشلالى Cascade Cleaning
- النظافة بالرغوة Foam Cleaning
- النظافة بالبخارى Vapor Phase Cleaning
- النظافة بالحقن البخارى Steam – Injected Cleaning

ويستخدم فى الغسيل الكيميائى على وجه العموم المواد الكيميائية الآتية:-

- أحماض غير عضوية (غسيل حامضي) (Acidizing) Inorganic or Mineral acids-
- أحماض عضوية Organic acids or Non-mineral acids-
- مواد قلويه /قاعديه (غسيل قاعدى) Alkaline Wash-
- معاملات أكسده Oxidizing Agents-
- مذيبات عضويه Organic Solvents-
- معاملات اختزال Reducing agents-
- مكونات فائقة التعقيد Complexing agents(Sequestrants & Chelants)-

علما بأن جميع هذه الأساليب لها مضارها وتأثيراتها الجانبية على سلامة المعده الهندسية وكذا الأنسان والبيئة.

<u>سلبيات النظافة التقليدية وآثارها الجانبية</u>:

أ – ***سلبيات النظافة الميكانيكية:-***

- تستهلك وقت طويل نسبيا ، لا سيما الأساليب البسيطه والبدائية منها.
- الأساليب المتقدمه منها باهظة التكاليف وشديدة التعقيد وتحتاج إلى تقنيه عاليه وعماله فنيه مدربه فى التنفيذ.
- احتمال حدوث تلف بالأسطح المطلوب نظافتها قائم، وخاصه الأسطح الداخلية للمواسير.
- تشغيلها لا يخلو من المخاطر ، وعليه يستلزم الأمر أتخاذ أحتياطات *<u>أمن وسلامه عاليه</u>*.
- لا تصلح لجميع الأغراض والتطبيقات ، لا سيما الأسطح الغير مستويه او المستتره أو المواسير المشكله مثل الـ U- .Shape Tube Bundles .

ب – *سلبيات النظافة الكيميائية التقليدية:-*

- الأحماض المستخدم فى الغسيل الحامضى (Acidizing Wash) هى أحماض شرسه مثل حامض كبريتيك – هيدروكلوريك – نيتريك – سلفاميك أو سلفونيك. وهذه الأحماض شرسه وتتفاعل (تهاجم) المعادن بشراهه متفاوته، وتسبب تأكسدها وتآكلها بالصدأ. لذلك يستلزم الأمر أن يضاف إلى محاليلها مركبات كيميائية مقاومة للصدأ ومنع الأكسده De-Oxidizers و Corrosion Inhibitorمواد مثبطه Passivators و فى النهاية إضافة مواد معادله Neutralizers لإزالة الأثر الحامضى من على الأسطح التى تمت معالجتها.
- اختيار مقاوم الصدأ المناسب (Proper Corrosion Inhibitor) ليس بالأمر السهل ، حيث تدخل عدة عوامل مختلفه تصعب من عملية الاختيار ، كما سيلى شرحه.

نعلم أن معدل التآكل بالصدأ عامه (Corrosion Rate) يتناسب طرديا مع شدة التيار الكهربى المتولد من خلية الصدأ (Galvanic Cell) طبقا للعلاقة.

$$\mathbf{I_{corrosion}} = \frac{E-(E_a \# E_c)}{R}$$

$\mathbf{I_{corrosion}}$ = Current in corrosion cell

E = Potential difference of Open Cell

Ea = Anodic Polarization

Ec = Cathodic Polarization

R = Resistance

مقاوم الصدأ المناسب يجب أن يكون قادرا على خفض قيمة E و ذلك بزيادة فى قيمة Ea أو Ec

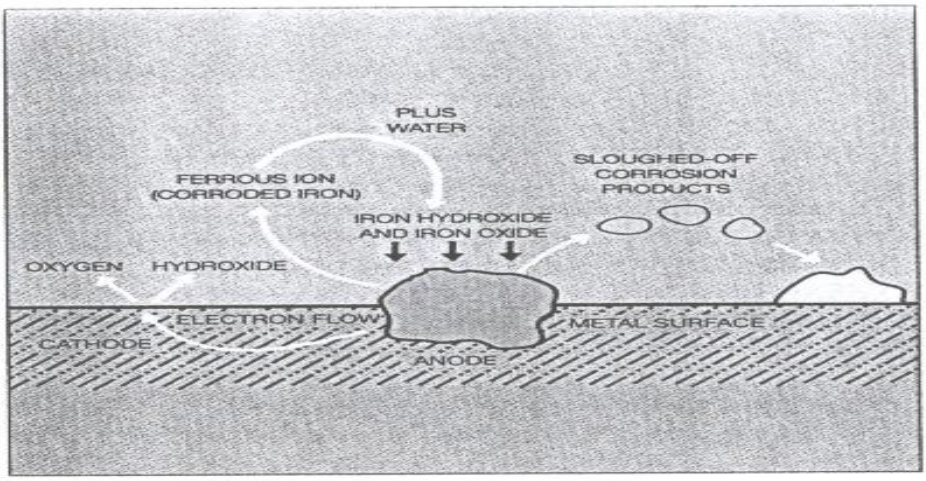


Figure 30-1. Classic steel corrosion cell.

كذلك يرتبط معدل التآكل بالصدأ (Corrosion Rate) بالقوة المؤكسده للمحلول الحامضى كما هو موضع بهذا الشكل:

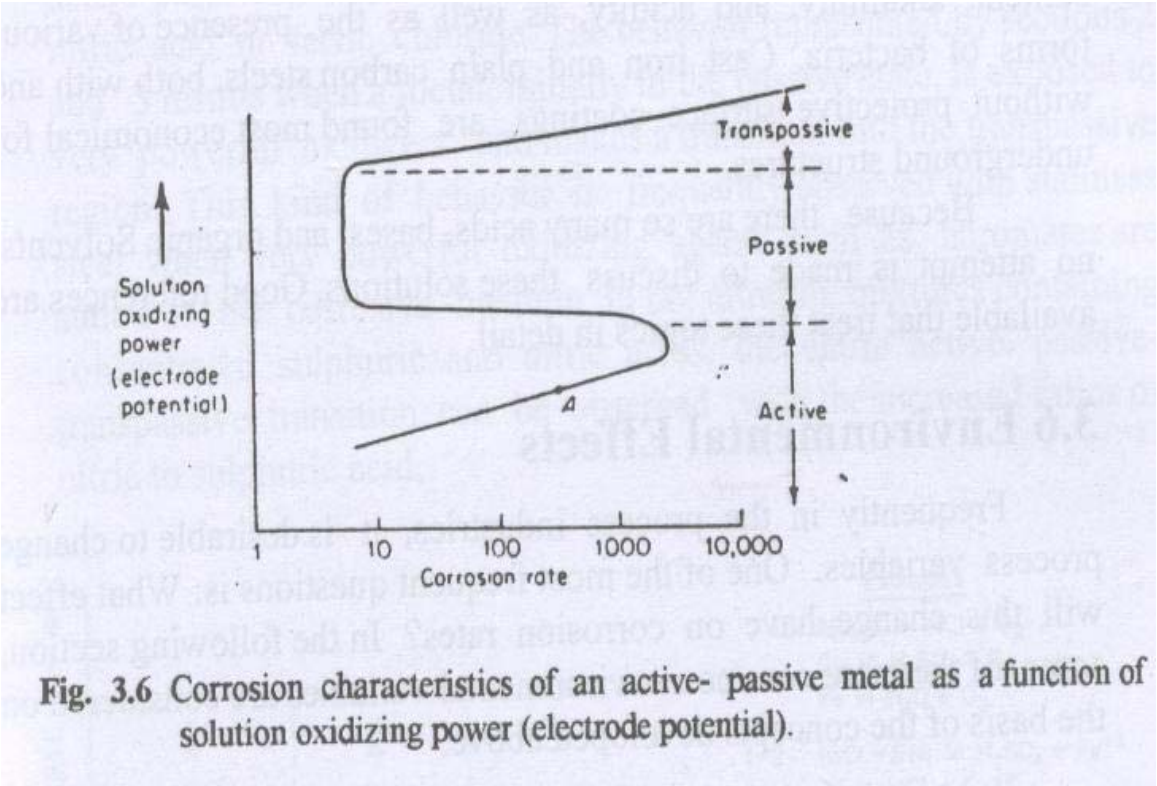
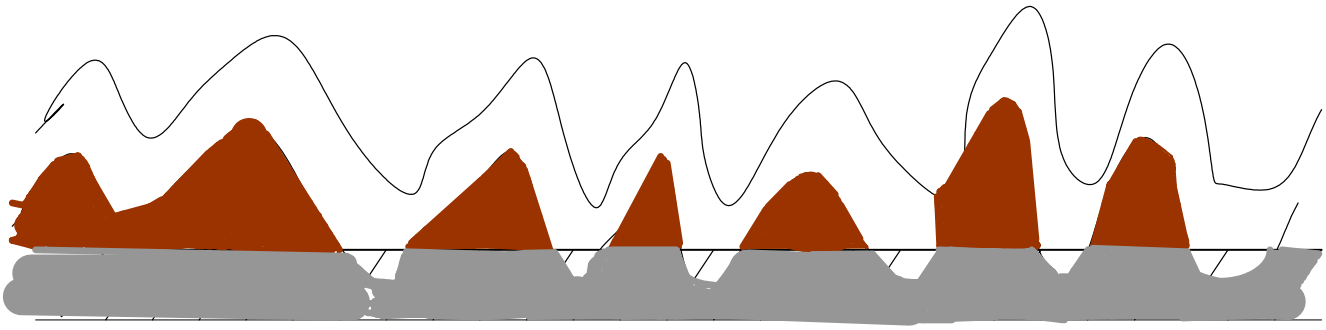


Fig. 3.6 Corrosion characteristics of an active- passive metal as a function of solution oxidizing power (electrode potential).

يشرط وجود مقاوم الصدأ (C.I.) فى المحلول الحامضى بقدر وفاعلية مناسبة لجعل قوة محلول الحامض المؤكسد عند المستوى الذى يجعل سطح المعدن فى حالة سالبه دائما (Passive State) ، فيكون معدل الصدأ ال Corrosion Rate فى هذه الحالة فى أدنى قيمة له .أما اذا تغير مقداره أو فاعليته عن هذا القدر المعين (بالنقص أو الزيادة) ينتج عن ذلك زيادة مضطرده فى معدل التأكل.

- لا يمكن التحكم بدقة فى نسب كيماويات ال(C.I.) أثناء التفاعل الكيميائى. كما أنه لا يمكن ضمان أو التحكم فى اتمام عملية التفاعل الكيميائى للحامض على سطح المعدن

بالكامل وبنفس المعدل وذلك لاختلاف كمية ترسبات الأملاح والقشور من مكان إلى آخر على سطح المعدن كما هو واضح من الشكل الآتى:-



- لذلك فإن تأثير مقاوم الصدأ (C.I.) فى هذه الحالة يمكن أن يكون معاكسا وضارا لأنه يتسبب فى أنتقال أو تحول سطح المعدن من الحالة السا لبة (Passive State) إلى الحالة النشطه (Active State) ويرتفع معدل تآكل الصدأ إلى معدلات عاليه ، مما يؤدى إلى أنهيار أو (تلف) سطح المعدن المطلوب نظافته.
- مقاومات الصدأ لها درجات سميه متفاوته فى الشده ، مثل مجموعات الكرومات أو الزرنيخ ، كما فى حالة مقاومات الصدأ الأنودية (Anodic Cathodic Inhibitor) . أما مقاومات الصدأ الأقل سميه مثل المقاومات الكاثوديه و هى اقل في الفاعليه (Cathodic Corrosion Inhibitors)، إلا أنها باهظة الثمن.
- لم يكشف بعد النقاب عن الغموض الذى يحيط بكيفية وأسباب تغير تأثير مقاومات الصدأ فى تحول سطح المعدن من الحالة السالبة إلى الحالة النشطة.
- التخلص من نواتج الغسيل الحامضى بما تحتويه من ملوثات وأضافات كيميائيه سامه غير قابلة للذوبان والتحلل فى الماء يمثل مشكله من حيث الالتزام بقوانين الحماية والمحافظة على البيئة.

- كما أن بعض أنواع الأحماض مثل حامض الهايدروكلوريك ، فله تأثير ضار جدا بسطح الصلب الغير قابل للصدأ (Stainless Steel) ، وخاصة فى منطقة اللحامات ال (H.A.Z) حيث يسبب تلف شروخ ال (Synthesized Stress Corrosion Cracking).

- وقد ثبتت خطورة هذا الأمر خلال صيانة المفاعلات الذرية ، مما استلزم البحث عن بديل آمن يكون له نفس فعالية الأحماض الشرسه فى التعامل مع الترسبات والملوثات ، دون التعامل مع أسطح المعادن. ويكون كذلك غير ضار بالبيئة والصحة العامة.

النظافة الكيمائية المتقدمة:- **Advanced Chemical Cleaning**

- فى أعقاب حادثة المفاعل الذرى المذكور، تم تطوير الغسيل الكيميائى بالتوصل إلى مركبات كيميائية تعتمد في تركيبها أساسا على مكونات مجاميع الكربوكسايل Carboxilic Group ، ومعالجتها بحيث أصبحت لها خاصية التفاعل الشديد مع جزىء الأكسجين الموجود فى الترسبات والملوثات ، فأمكن بذلك التعامل مع ترسبات مثل :
- كربونات الكالسيوم ، سلفات الكالسيوم ، أكسيد الحديد (الصدأ) ، ترسبات الهيماتايت و المجنيتايت

- FeO2, FeO3, FeO4, CaSO4, CaCO3

دون التأثير على سطح المعدن مما أتاح الأستغناء عن أستعمال ال:

Neutralizers, Passivators, Corrosion Inhibitors

وبذلك أمكن تلافى أهم سلبيات النظافة الحامضية التقليدية ، وكذلك أكسبتها المميزات البيئية الآتية:

مميزات المنظفات الكيميائيه الصناعيه المتقدمه:

١ ـ صديقه للبيئه و الانسان حيث انها :- **User & Environment Friendly**

- ذات أساس مائي Water Based
- تتحلل تلقائيا في الماء عند التخلص منها Bio-Degradable
- غير سامه طبقا للمواصفات العالميه Non-Toxic
- غير قابله للاشتعال Non-Flammable
- لا تتبخر في الهواء Non-Volatile
- لا تسبب التلوث البيئي Non-Polluting

ب - صـديقه للمعـده او المـاكينـه حيث انها :-

- لا تسبب أكسـده او صـدأ الأسـطح المعـدنيـه Non-Corrosive
- لا تحتوي علي قلـويات حارقه او مسببه للشـروخ Non-Caustic
- لا تحتـوي علـي مـاده الكلـورين الـسامه و المـسببه للـشروخ Non-Chlorine Containing
- يمكن خلط مركبات مختلفه من نفس المجموعه لازاله عده انـواع مختلفـه من الترسيبات في نفس الوقت ، دون الاخلال بوظائفها او اتلاف معدن المعده.

ج - التفاعل الشـديد و التـأثير الفعال علـي معظم التـرسبات و الملوثـات و القشـور (scales) العضـويه و الغير عضويه اللآتيه ، دون التـأثير علي سـطح معـدن المعده او المـاكينه:-

ا – الترسـبات و الملـوثات العضـويه :-

المواد الدهنيه – الشـحومات الصناعيه – الـزيوت المخـتلفه – السـوائل الهيدروكاربونيـه – الترسبات الكربونيه – القطران - الأسـفلت – الأحبـار – الـمذيبـات - الـصمغيـات – الشـمع – البرافين – البويات والدهانات – المنتجات الزيتيه – الكريوزوت.

ب – الترسـبات و الملوثـات الغير عضـويه :-

جميـع انـواع اكاسـيد الحـديد مثـل منتجـات الـصـدأ او الهيماتايـت او المجنيتايـت – ترسبـات كـربونات الكالسيـوم – سولوفات

الـكالـسيـوم - هيدروكـسيد المـاغنـسيـوم – اكاسـيد النحـاس – اكاسـيد الألومنيـوم – فوسفـات الـزنك – سولوفات البـاريـوم –

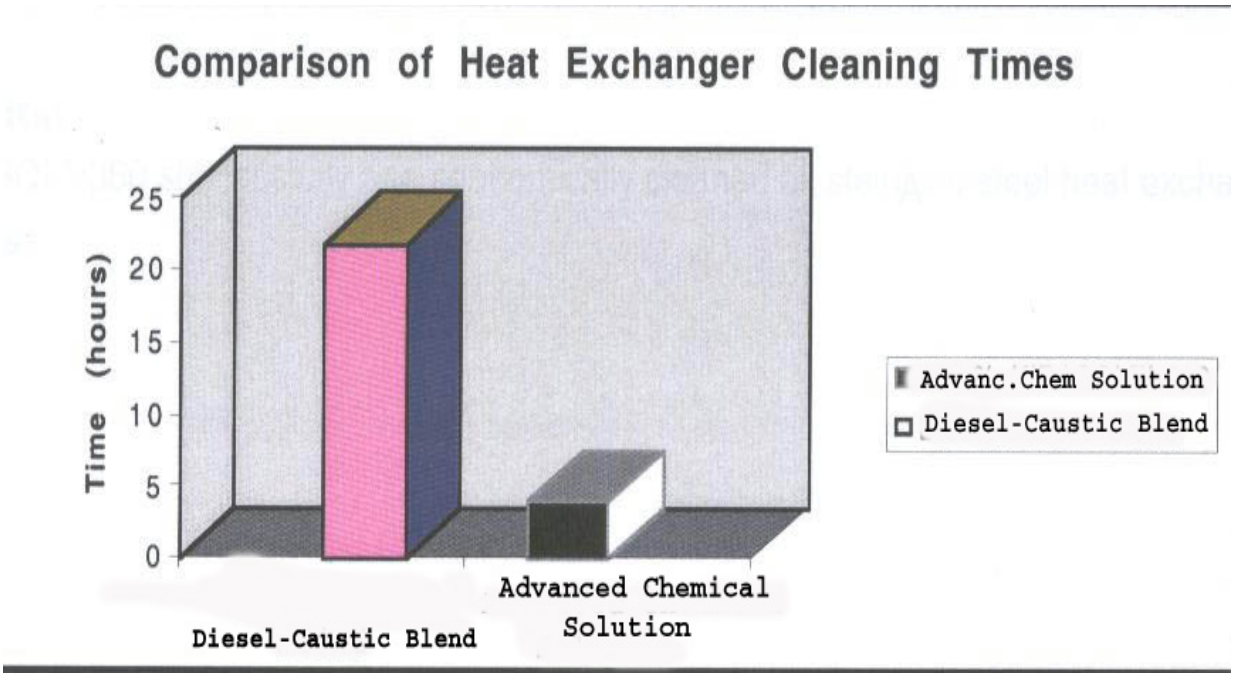
سولوفات الـراديوم – سولوفات السترنتيـوم –ألأصـداف و القـواقع و الحيـوانات البحريـه الدقيقه.

دراسة الجدوى لأستعمال النظافة الصناعية الكيميائة المتقدمه

جدوى أستعمال النظافة الصناعية الكيميائية المتقدمة تتحقق على الثلاث محاور الآتية:-

- **الجدوى العمليـاتية:-**

– نظرا للخواص المتميزه السابق ذكرها ، التى يوفرها النظام المتقدم فى حماية البيئة والأنسان ، فقد أمكن أستخدام النظام بأمان تام فى معالجة المعدات والماكينات بأماكن تواجدها بالمصنع أو المعمل أو السفينة دون الحاجة لحلها أو فكها ونقلها من أماكنها إلى مراكز المعالجه التقليدية ، فأمكن بذلك توفير ما بين 60 الى 70% من الوقت اللازم للصيانة، كما هو مبين فى المقارنه **بالشكل الآتى:**

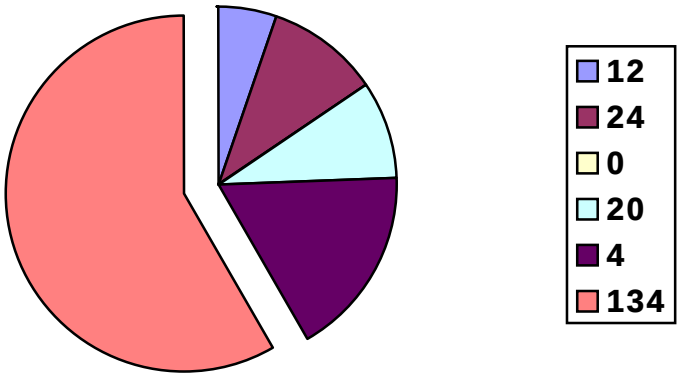


Time Analysis between Conventional and Advanced Chemical Cleaning Systems

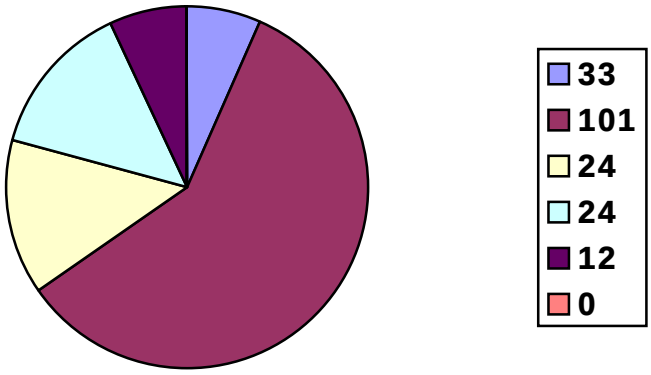
(Economical Advantage Highlight)

Activities	Conventional Cleaning (hour)	Advanced Cleaning (hour)
Mechanical Preparation & Dismantling	33	12
Cleaning Activities	101	24
Mechanical Refitting	24	0
Pressure Test, Inspection, Tubes Plugging	24	20
Final Installation and boxing up	12	4
Total Time Duration	194	60
Time Saved	0	134

Advanced System

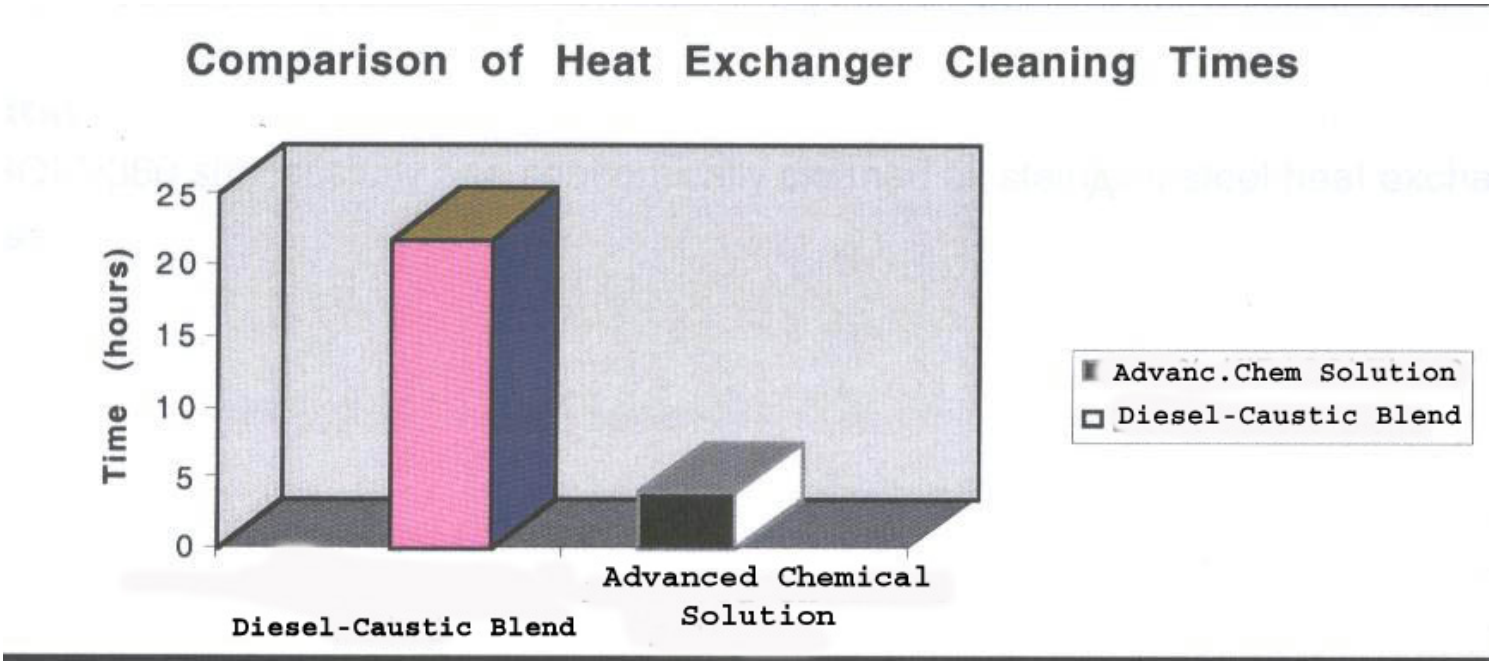


Conventional System



الجـدوى الفنيـة:-

- نظـرا لعـدم نقـل المعـده مـن مكانهـا ، أمكـن بـذلك حمايتهـا مـن الأجهـادات الميكانيكـة المصاحبه لعمليات الفك والنقل وأعادة التركيب وما يلحقها من أحتمال حدوث تلفيات وشروخ بالمعدة.
- عدم تعرض المعدة لنشاط كيميائى متلف لسطحها وذلك لأن التفاعل الكيميائى يتم مع ذرات الأكاسيد والأملاح المترسبة فقط .
- الأستغناء عن تعقيدات أستعمال الأضـافات الكيميائيـة اللازمـة لمقاومـة التـأثير الحامضى المؤكـسد والمـسبب للـصدأ مثـل Corrosion Inhibitors, Pasivators and Neutralizers .
- عدم تعرض الموارد البشرية القائمة بالعمل لأخطار الغسيل الحامضى التقليدى.
- سهولة التخلص من نواتج الغسيل دون تعريض البيئة للتلوث والضرر والألتزام بقوانين حماية والمحافظة على البيئة .



الـجـدوى الاقتصـادية:-

يتحقق للوحدة الإنتاجية قيمة اقتصادية مضافة Economic Added Value ناتجه عن :

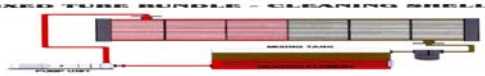
- إطالـة العمـر الافتراضـى للمعده الهندسـية نـاتج عـن الحفـاظ علـى سـلامتها أثنـاء عمليـة الغسيل دون حدوث تلفيات أو أضرار بها.
- توفير فى تكاليف الصيانة وتوفير فى الوقت اللازم لأجرائها كما سبق شرحه.
- الأستفادة من الوقت المكتسب وأستثماره فـى رفـع كفـاءة المعدة الهندسية وزيـادة أنتاجيـة المصنع وتحقيق القيمة الأقتصادة المضافة المرجوة.
- نرى مما سبق ذكره أنه بتطبيق نظام النظافة الكيميائية المتقدمة فـى المصـانع و الوحـدات الانتاجيه، أصبح فـى الإمكـان رفـع مؤشـر الـصيانية لهـا Increase Maintainability Index ، وتحسين معاملات الأعتمادية Improve Reliability & Dependability Factors ، كـذلك تحقيـق معـدل عـالي لتواجديـه المعـده الهندسـيه Confirm High Availability Rate .
- تسهم ، معـاملات الكفـاءة المـذكورة عاليـه فـى تـدعيم القدرة التنافسيه للمصنع أو الوحدة الأنتاجيـة فـى تـوفير متطلبـات الـسوق المحليـة والعالميـة فـى الوقـت المحـدد و بـالجوده المطلوبه.

التطبيقات العالمية والمحلية:-

- جارى أستخدام هذا النظام حاليا بكفاءة عالية فى وحدات أنتـاج البتـرول ومعامـل التكريـر ومصانع تسييل الغاز فى منطقة الخليج العربى وبحر الشمال بأوروبا والولايات المتحدة.
- محليا ، تم أستخدام النظام بنجاح كبير فى غسيل دوائر الحريق والتبريد فـى بعض الـسفن البحرية ، كذلك غسيل دوائـر التبريد Cylinder Heads and Blocks لوحـدات ديـزل بحرى قدرة 2000 حصان.

Most common types of heat exchangers

FIXED TUBE BUNDLE – CLEANING SHELL SIDE

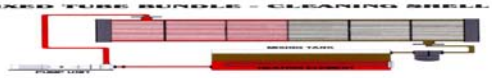


U TUBE BUNDLE – CLEANING TUBE SIDE

PLATE HEAT EXCHANGER

Most common types of heat exchangers

FIXED TUBE BUNDLE – CLEANING SHELL SIDE

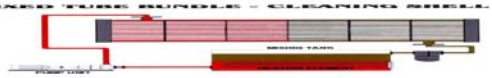


U TUBE BUNDLE – CLEANING TUBE SIDE

PLATE HEAT EXCHANGER

Most common types of heat exchangers

FIXED TUBE BUNDLE – CLEANING SHELL SIDE



U TUBE BUNDLE – CLEANING TUBE SIDE

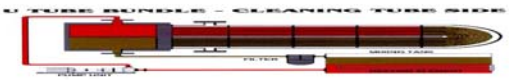
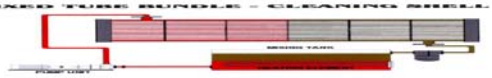


PLATE HEAT EXCHANGER

Most common types of heat exchangers

FIXED TUBE BUNDLE – CLEANING SHELL SIDE



U TUBE BUNDLE – CLEANING TUBE SIDE

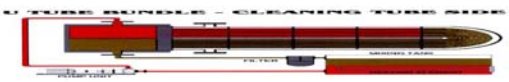
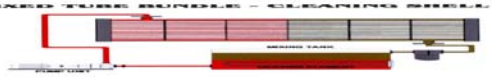


PLATE HEAT EXCHANGER

Most common types of heat exchangers

FIXED TUBE BUNDLE – CLEANING SHELL SIDE



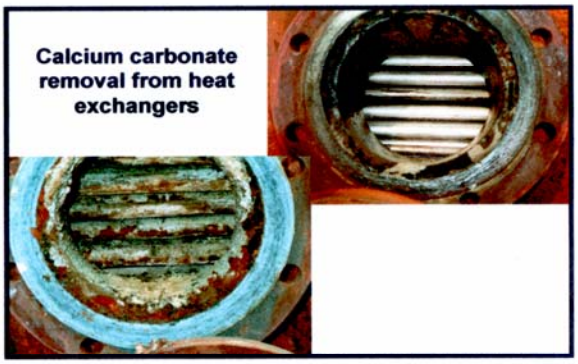
U TUBE BUNDLE – CLEANING TUBE SIDE

PLATE HEAT EXCHANGER

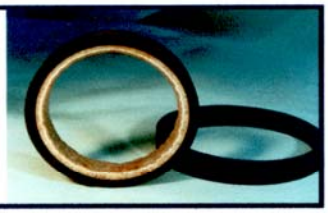
Examples of different contaminants removed with NOXOL® & KIRASOL® products

Calcium sulfate removal from evaporators

Calcium carbonate removal from heat exchangers

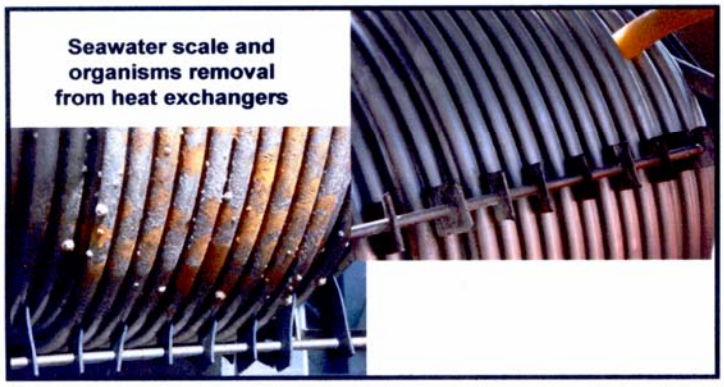


Barium sulfate removal from oil production process equipment



Heavy hydrocarbon removal from tanks

Seawater scale and organisms removal from heat exchangers



Iron oxide removal from tubes and heat exchangers