الغلايات والتحاليل المعملية الخاصة بها

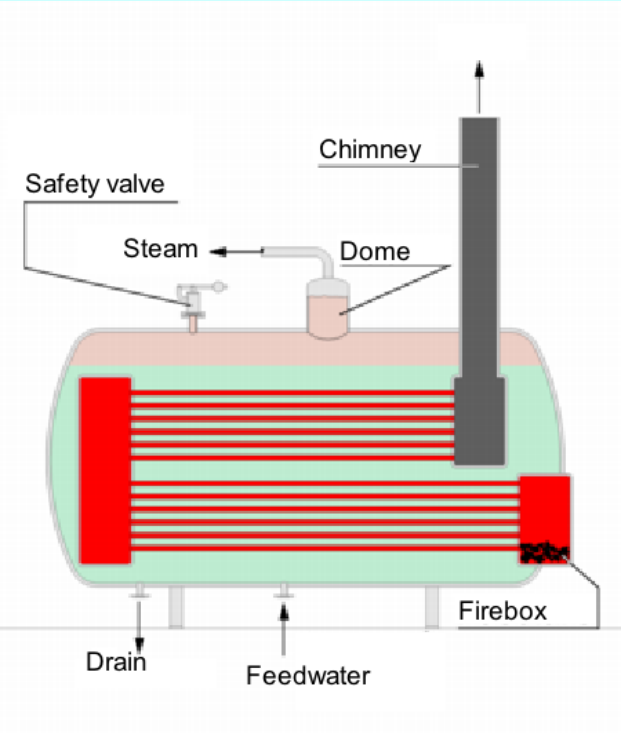
الغلايات والتحاليل المعملية الخاصة بها

١ـ ما هى الغلايات وما هى أهميتها؟؟
٢ـ المشاكل التى تحدث فى الغلايات.
٣ـ الكيماويات التى تضاف إلى الغلايات.
٤ـ التحاليل المعملية الخاصة بالغلايات.

◊◊◊◊◊◊◊◊◊◊

١ـ ما هى الغلايات وما هى أهميتها؟؟

الغلاية هى وعاء مغلق يسخن فيه الماء أو السائل،والبخار الناتج يستخدم فى عدة تطبيقات فى الصناعة.



٢ـ المشاكل التى تحدث فى الغلايات:

أـ تواجد الأملاح وبالأخص أملاح الكالسيوم والماغنيسيوم وهى تسبب تكون القشور(Scales) والتى يترتب عليها انسداد الخطوط والعزل الحرارى فى المعدات والخطوط (نقصان فى معدل الإنتقال الحرارى)،وتكون أماكن ذات حرارة عالية (Over heating spots) مما يسبب تآكل الأنابيب وثقبها، والإقلال من معدل سريان المياه داخل الغلاية مما يؤدى إلى قلة معدل توليد البخار بجانب زيادة استهلاك الوقود للتغلب على ضعف الإنتقال الحرارى، وتسبب الأملاح أيضاً حدوث الفوران (carry over)(وهوتصاعد بعض الشوائب كقطرات المياه والمواد الصلبة مع البخار ويظهر فى صورة رغوة على سطح الماء فى وعاء البخار مما يظهر أولاً قراءة غير صحيحة لمستوى الماء فى الوعاء) وينشأ عن ذلك تقليل كفاءة ونقاوة البخار، كما يسبب ترسيبات على البلوف وشرائح التربينات مما يعوق حركتها ويحدث نحر فى شرائح التربينة.

ويمكن تيسير المياه قبل دخولها فى الغلايات من خلال التبادل الأيونى (المعالجة الخارجية) إلى جانب المعاجة الداخلية فى الغلاية عن طريق إضافة بعض المواد كما سيأتى.

مم تتكون القشور؟؟
تتكون القشور نتيجة تكون محاول مشبع من الأملاح فى مياه الغلاية ، ومع تزايد تركيزها يتكون محلول فوق مشبع (super-saturated) فتتكون بلورات صلبة جداً
١ـ من الأملاح وأكاسيدها. ٢ـ من المعادن وأكاسيدها. ٣ـ السيليكا.
٤ـ الزيوت إن وجدت (وتسبب حدوث فوران أيضاً بسبب الرغاوى saponification).

Examples:

*$Ca(HCO_3)_2 \rightarrow Heat \rightarrow CaCO_3 + H_2O + CO_2$
كربونات الكالسيوم الناتجة تترسب على هيئة قشور كما أن ثانى أوكسيد الكربون له تأثير تآكلى.

*$Mg(HCO_3)_2 \rightarrow Heat \rightarrow Mg(OH)_2 + 2CO_2$
هيدروكسيد الماغنيسيوم يترسب على هيئة (Sludge) وقد تكون فائدته ازالة جزء من السيليكات الموجودة فى مياه الغلاية.

*Precipitation of Silicates (SiO_3^{--}), Sulfate (SO_4^{--}), Carbonates (CO_3^{--}).

*$Fe + 2HCO_3^- \rightarrow Fe(OH)_2 + CO_2$

*$Fe(OH)_2 \rightarrow Heat \rightarrow FeO$

*$FeO \rightarrow Heat \rightarrow Fe_2O_3$

*$Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4\downarrow$

*Carbonic deposits from oils.

وبالنسبة للفوران ، ممكن إضافة بعض المواد (Antifoam) مثل الإسترات المبلمرة أو كحولات أو أميدات وهى تفيد فى توفير المياه المستهلكة من خلال عملية التفوير ونظرية عملها ببساطة هى أنها تمتز على البخار فتحوله إلى فقاعات كبيرة ضعيفة الجداروتنفجر بسهولة.
ب- ارتفاع القلوية يؤدى إلى الفوران وزيادة ثانى أوكسيد الكربون الذى له آثار تآكلية كما أنه يؤدى إلى هشاشية المعدن (وهو بسبب تداخل الأملاح مع المعدن وحدوث تكون بلورات داخله).
ما هى أسباب القلوية فى الغلاية؟؟
السبب هو تواجد أيونات الهيدروكسيد والكربونات والبيكربونات والسيليكات والبورات والفوسفات.

ج – التآكل (Corrosion):
ويرجع التآكل فى الغلاية إلى وجود بعض المواد الغير مرغوب فيها ومنها:
١ـ الأوكسجين (O_2) ، وتواجده فى الغلاية يسبب التفاعلات التالية:

At anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

At cathode: $2e + H_2O + 1/2\ O_2 \rightarrow 2OH^-$

$Fe^{+2} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3$

وظهور الأوكسجين فى مياه الغلاية يرجع إلى عدم كفاءة عملية التهوية خاصة إذا كانت نسبة الأوكسجين الذائب عالية فى هذه المياه، أو انعدام المواد النازعة له أو بسبب ثالث وهو تسرب الهواء الجوى داخل الخطوط.

والعلاج يتم بعملية التهوية الجيدة (Aeration) للمياه قبل دخولها للغلاية لنزع الغازات ، وإضافة مواد نازعة للأوكسجين فى مياه الغلاية كما سيأتى.

٢- ثانى أوكسيد الكربون(CO_2):

وهذا يسبب أيضاً التآكل نتيجة لتحوله فى الماء إلى حمض الكربونيك مما يسبب انخفاض فى الرقم الهيدروجينى:

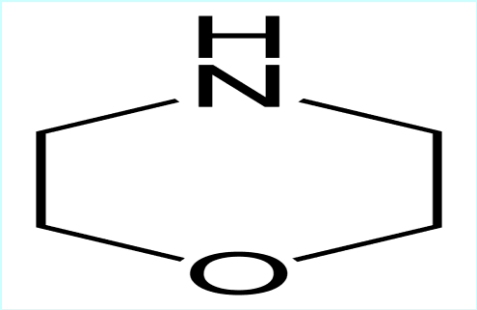
$$CO_2 + H2O \leftrightarrows H_2CO_3 \quad (pH\downarrow)$$

وسبب تواجد ثانى أُوكسيد الكربون هو القصور فى عملية التهوية والقصور فى المعالجة الخارجية ووجود أملاح الكربونات فى مياه التغذية.

والعلاج يتم بعملية التهوية الجيدة كما سبق مع إضافة بعض المواد مانعة التآكل (Corrosion inhibitors) مثل أمينات التعادل ومن بينها المورفولين:

Amines	Distribution ratio (Vapor to liquid)
Morpholine	0.4 →1
Cyclohexyl amine	4.0→ 1
Diethyl amino ethanol	1.7→ 1

ولذا يتبين من الجدول أن المورفولين أفضل لأنه يتركز فى الحالة السائلة بدرجة أعلى والأفضل عمل خليط بينهم.



(Tetrahydro – 1, 4 oxazine)

(Heterocyclic secondary amine)

ويهاجم جزىء ثانى أوكسيد الكربون النيتروجين فى حلقة المورفولين.

Neutralizing amines:

$$RNH_2 + H_2O \rightarrow RNH_3^+ + OH^- \quad (pH\uparrow)$$

$$RNH_2 + H_2CO_3 \rightarrow RNH_3^+ + HCO_3^- \quad \text{(decreasing in } CO_2 \text{ level).}$$

٣- تواجد الأمونيا(NH_3):

وذلك نتيجة لإضافة بعض المواد كالهيدرازين وأمينات التعادل حيث تتكسر المركبات النيتروجينية ، وتؤثر الأمونيا على المعدات النحاسية،وقد يتم اللجوء إلى إضافة غاز الكلور.

٤- انخفاض الرقم الهيدروجينى:

ويحدث هذا مثلاً لعدم إضافة فوسفات كافى.

٣- الكيماويات التى تضاف إلى الغلايات:

حيث يتم حقن بعض الكيماويات فى مياه الغلايات كنوع من المعالجة الداخلية.

أ – مواد مضادة لتكوين القشور(anti-scales) مثل:

وفائدتها التخلص من من أملاح الكالسيوم والماغنيسيوم حيث تتفاعل معها لتكون مواد غير ذائبة فى الماء ويتم التخلص منها بعملية التفوير(Blow down).

Tri-Sodium phosphate (orthophosphate) for heated system- Organic phosphate for cold system (like cooling towers).

ب- مواد نزع الأوكسجين المتبقى (Oxygen scavengers) بعد عملية التهوية(Aeration) مثل:

Inorganic: Sulfite – Hydrazine…

Organic: Tannin – DEHA (=diethyl hydroxyl amine).

٤ـ التحاليل المعملية الخاصة بالغلايات:

يترتب على حقن الكيماويات السابقة بعض التغيرات الكيميائية المرغوب فيها أو غير المرغوب فيها فى الغلاية ، لذا فيجب متابعة ما يطرأ على الغلاية من تغيرات.

ويمكن تلخيص التجارب الأساسية التى تجرى على الغلايات كما يلى:

الرقم الهيدروجينى (pH) - التوصيلية الكهربية(Electric conductivity) – تركيز الأملاح الذائبة (Dissolved salts) – العسرالكلى (Total Hardness) – القلوية(Alkalinity) – السيليكا (Silica)– الكلورايد (Chloride) – الأوكسجين الذائب (Dissolved Oxygen) – ثانى أوكسيد الكربون – تركيز المواد الكيماوية المضافة(Chemical additives).

لماذا يتم اجراء هذه التحاليل؟؟

قبل أن نتعرف على أهمية هذه التحاليل يجب أولاً معرفة ما يدور فى الغلايات ونوجز ذلك فى النقاط التالية:

١ـ عند إضافة ثلاثى فوسفات الصوديوم يحدث ارتفاع فى نسبة القلوية والرقم الهيدروجينى (أكبر من ٩,٥) نتيجة للتفاعل التالى:

$Na_3PO_4 + H_2O \rightarrow NaOH + H_3PO_4$ (Ortho phosphoric acid)

وهذه الزيادة فى الرقم الهيدروجينى مفيدة بدورها لحدوث التفاعل مع املاح الكالسيوم والماغنيسيوم ليتكون ثلاثى فوسفات الكالسيوم والماغنيسوم ليتم التخلص منها بالتفوير.

At pH >9.5:

$Ca^{++} + H_3PO_4 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2\downarrow + PO_4$ (excess)

$Mg^{++} + H_3PO_4 \rightarrow Mg_3(PO_4)_2\downarrow + PO_4$ (excess)

لذا فإنه يتطلب إضافة حد أدنى للفوسفات حتى لا يقل الرقم الهيدروجينى عن ٩,٥ وبحد أقصى حتى لا تزيد القلوية وتحدث مشاكل التآكل.

وعند رقم هيدروجينى أقل من ٩,٥ تتكون أملاح المونو فوسفات والتى تذوب بسهولة فى الماء وأملاح الداى فوسفات الشحيح الذوبان فى الماء وبالتالى يرتفع العسر.

والقلوية فى الغلايات لها أهمية أيضاً فى الحماية من التآكل الحمضى.

{Added PO_4^{3-} range [20 - 40ppm]}

٢ـ لنزع الأوكسجين المتبقى فى مياه الغلايات بعد عملية التهوية يضاف كما قلنا مادة كاسحة للأوكسجين (Oxygen scavengers) مثل الكبريتيت والهيدرازين.

بالنسبة للكبريتيت يضاف إلى غلايات الضغط المنخفض ليحدث التفاعل التالى:

$$2Na_2SO_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4\downarrow$$

ولزيادة معدل هذا التفاعل يراعى الآتى:

١- أن تكون ال pH بين ٩- ١٠ لأنه وجد مع زيادة الرقم الهيدروجينى تزداد سرعة التفاعل.

٢- يزيد معدل التفاعل أيضاً مع زيادة درجة الحرارة.

هذا ويتم حقن الكبريتيت فى مياه السخان (قبل الغلايات)وذلك لأن التفاعل ليس لحظى بل يعتمد على طول وقت التلامس.

والزيادة فى تركيز الكبريتيت يؤدى إلى انخفاض فى الرقم الهيدروجينى ويزيد معدل التآكل.

Theoretically: 1ppm O_2 needs 10 ppm Na_2SO_3

ولا يجب حقن الكبريتيت فى غلايات الضغط العالى وذلك لأنه يتكسرويكون مركبات كبريتية (غازات حمضية) لها تأثير تآكلى لذا يتم استبداله بالهيدرازين.

$$Na_2SO_3 \rightarrow H_2S + SO_4^{--}$$

وبالنسبة للهيدرازين فإنه مناسب لغلايات الضغط العالى ، وهو يتفاعل مع الأوكسجين كالتالى:

$$N_2H_4 + O_2 \rightarrow 2\ H_2O + N_2$$

وكما نرى أن الهيدرازين لا يتخلف منه سوى النيتروجين كما أنه لا يترك dissolved salts فى مياه الغلايات كما يفيد فى تكون طبقة على الحديد تحميه من التآكل وهى طبقة ال Forrso ferric acid (Fe_3O_4)

$$N_2H_4 + 6Fe_2O_3 \rightarrow 4Fe_3O_4 + 2H_2O + N_2$$

ولكن قد يعيبه أن قد يتحول إلى نشادر لها تأثير تآكلى على النحاس وإن كانت بدورها ترفع قيمة الرقم الهيدروجينى.

At high temperature:

$$2N_2H_4 \rightarrow N_2 + 2NH_3 + H_2$$

$$3N_2H_4 \rightarrow N_2 + 4NH_3$$

{Added Hydrazine range [0.1-0.5ppm max]}

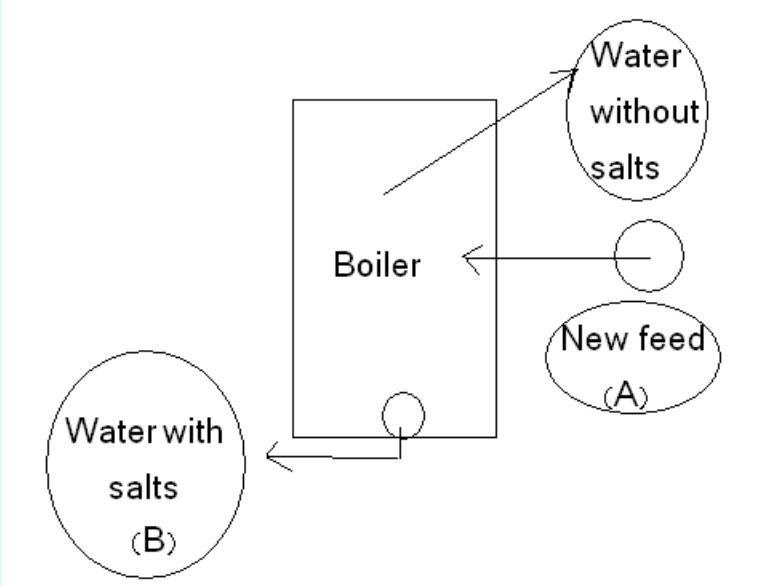
يجب أن ينعدم تركيز الأوكسجين مع تواجد الهيدرازين والكبريتيت ولو بنسب قليلة.

٣- إذا قلت نسبة الفوسفات فى الغلاية قلت القلوية وزادت نسبة الأملاح وبالتالى العسر وانخفضت قيمة الرقم الهيدروجينى عن ١٠,٥.
٤- يتناسب العسر الكلى طردياً مع نسبة الأملاح.
٥- لا توجد علاقة قوية بين القلوية والرقم الهيدروجينى.

أمثلة على بعض التحاليل التى أجريت على مياه الغلايات (فى شركة الإسكندرية للبترول)						
Boiler	pH	Dissolved salts (ppm)	Alkalinity (ppm)	Phosphate (ppm)	Hydrazine (ppm)	Total hardness
1	10	2756	56	3	0.04	0.5
2	10	1788	80	24	0.32	0.6
3	10	1303	84	20	0.3	0.5
4	10.5	1215	133	6	0.12	0.9
5	10.5	1150	116	18	0.28	0.8
	pH	Dissolved salts (ppm)	Alkalinity (ppm)	Phosphate (ppm)	Hydrazine (ppm)	Total hardness
6	10.5	1820	80	13	2	0.5
7	10.5	1553	60	15	5	0.8

(Blow down) التفوير

قلنا أن فائدة التفوير هو التخلص من الأملاح المركزة فى الغلاية.



Blow down (K) = B/A X 100
If (K) = 5% (i.e. Removal of 5% of water boiler).
Blow down (K) = (Chloride in feed water/Chloride in Boiler) X 100
مجموع الكلوريدات الداخلة إلى الغلاية = مجموع الكلوريدات الخارجة منها.
تم اختيار الكلوريدات فى الحسابات الخاصة بالتفوير لأنه العنصر الذى لا يتأثر ولا يترسب مثلاً.

Blow down (K) = 5 - 20 %
Blow down [Manual – continuous – Automatic]

▣▣▣▣▣▣▣▣▣