

Volgnummer: 2007/05

PRE-COMMISSION CLEANING: REINIGING VAN EEN POLYPROPYLENE PLANT

Vooraf aan ingebruikname van installaties (ketels, warmtewisselaars, koelwatersystemen etc.) wordt vaak een reiniging uitgevoerd. Zo'n reiniging wordt "pre-commission cleaning" genoemd. Door verschillende bewerkingen aan de installatie zoals lassen, slijpen, etc., wordt het systeem vervuild met vet/olie, lashuid en dergelijke. Daarnaast zal de tijdelijke beschermlaag van het staal worden aangetast waardoor (vlieg)roest ontstaat.

Om een schoon passief staal oppervlak te verkrijgen wordt er dus in de regel een chemisch technische reiniging uitgevoerd. In dit Technisch Bulletin wordt de pre-commission cleaning, het beitsen en passiveren van een Ethyleen installatie onder de loep genomen.

In de petrochemie wordt ethyleen gebruikt als grondstof voor de productie van polymeren (kunststoffen). De ethyleen wordt o.a. verkregen uit nafta d.m.v. een kraak proces. Een dergelijk proces vindt plaats in een fornuis bij hoge temperaturen. ABB Lummens Global ontwikkelt en bouwt dergelijke ethyleen productie installaties. De installaties van ABB staan bekend om de goede performance en energie efficiency. Wereldwijd zijn 175 Ethyleen projecten door ABB gerealiseerd, wat neer komt op 40% van de wereldwijde ethyleen productie capaciteit.

Een van deze projecten, het vervangen van oude fornuizen, wordt uitgevoerd bij de raffinaderij SNOS (Salavat Neft Org Sintez) in Salavat, Rusland. Eind 2007 wordt de tweede installatie opgeleverd en daartoe heeft Vecom in opdracht van ABB, vooraf aan ingebruikname een chemische reiniging uitgevoerd.

De reiniging bestaat uit het verwijderen van organische vervuilingen zoals vet/olie en atmosferische aanslag door middel van een ontvetting. Corrosieproducten (roest) worden verwijderd met behulp van een beitsmiddel op basis van een organisch zuur. Uiteindelijk wordt het staaloppervlak geconserveerd door aansluitend een passivatie uit te voeren.

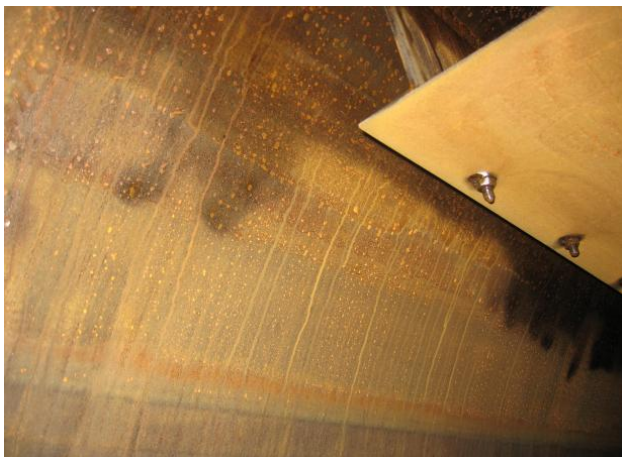


Ontvetten

De ontvettingsstap in een beitsproces is een zeer essentieel onderdeel. Aan het staaloppervlak kunnen door verschillende omstandigheden olie, vet en atmosferische vervuilingen aanwezig zijn. Dergelijke vervuilingen verstoren de beitswerking; het staaloppervlak wordt door die vervuiling afgesloten, waardoor in de beitsfase het zuur onvoldoende goed zijn werk kan doen. Ontvetten kan worden uitgevoerd met een (licht) alkalische oplossing met oppervlakte actieve stoffen, bij hogere temperaturen, waarbij de olie/vet vervuiling kan worden verzeep of geëmulgeerd.

Beitsen

Het beitsproces heeft als doel alle corrosieproducten (roest) van het staaloppervlak te verwijderen. Om corrosieproducten (of ijzeroxiden) te verwijderen, gebruikt men een zuur. Het zuur zal een chemische reactie aangaan met de ijzeroxiden die daar oplosbaar worden. Het is de kunst alleen de oxiden op te lossen, en het basis materiaal, het staal van de



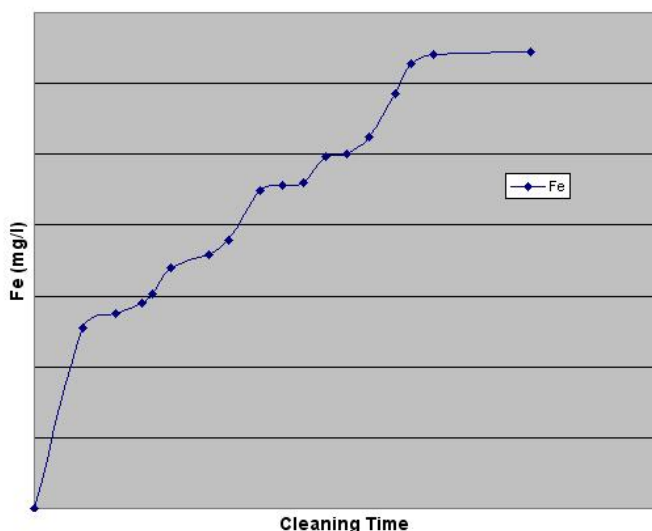
Figuur 1: Stoomdrum voor beitsen en passiveren



Figuur 2: Stoomdrum na beitsen en passiveren

installatie, niet aan te tasten en dus corrosie door het gebruikte zuur te voorkomen. De zuurcorrosie kan worden beperkt door een aantal factoren: keuze van het zuur en toevoegen van beitsremmers. Het beitsen van deze installatie is dan ook uitgevoerd met een mild zuur; partieel geneutraliseerde en geïnhibiteerde verdunde citroenzuur oplossing. Om het beitsproces te kunnen volgen, worden er analyses uitgevoerd, waaronder de toename van de ijzerconcentratie. De ijzerconcentratie zal toenemen omdat de corrosieproducten (ijzeroxiden) worden opgelost. Wanneer de ijzerconcentratie stabiel blijft gedurende een aantal metingen, zullen alle corrosieproducten opgelost zijn en is de reiniging beëindigd. De ijzerwaarden worden in een grafiek uitgezet om een beeld te krijgen van het verloop van het beitsen (zie grafiek 1).

Grafiek 1: Verloop ijzerconcentratie



Passiveren

Na het chemisch verwijderen van de oxidehuid middels een beitsproces zal het onbeschermd staaloppervlak enorm actief zijn en direct reageren met de zuurstof uit de lucht. Deze oxiden staan beter bekend onder de naam "vliegroest" en beschermen het staal niet. Het actief zijn van het staaloppervlak kan worden tegengegaan door een behandeling met bepaalde chemicaliën die een passieve, niet geleidende ijzeroxide film vormen. Passiviteit van staal kan worden bereikt met sterk oxiderende stoffen die ferro ionen kunnen oxideren en dus metallisch ijzer omzetten in alleen een ferri-staat, waardoor een hechte, uniforme zogenoemde gamma-ijzerIIIoxide (γ - Fe_2O_3) ontstaat. De passieve ijzeroxide laag is zeer dun (40-100 Å) en wanneer men het grijze gepassiveerde staaloppervlak bekijkt, ziet men de eigenlijke staal kleur, een passivatielaag is namelijk niet zichtbaar.

Dergelijke chemische oxidatie/reductie reacties, die plaatsvinden tijdens een passivatie, zijn complexe processen. In het kort komt het neer op het veranderen van de oppervlakte potentiaal van het staal door toevoegingen aan de ammoniumcitraat oplossing waarmee gepassiveerd wordt. Door toevoeging van een oxidator wordt de potentiaal van de vloeistof verhoogd, wordt het staaloppervlak in een positieve potentiaal gebracht en wordt de oxidatie van het oppervlak geïnitieerd. De potentiaal wordt verhoogd zodat een waarde van minimaal 0,6 V wordt bereikt (E_p in grafiek 2), het punt waarbij de semi conductieve γ -ijzeroxide wordt gevormd. Deze oxidelaag laat geen ionen (zoals Fe^{2+} of Fe^{3+}) door en zorgt dus dat het onderliggende staal niet kan corroderen.

Normaliter kunnen er door corrosie processen (oxidatie) verschillende ijzeroxiden door elkaar gevormd worden (FeO , Fe_2O_3 etc.). Door gecontroleerd te oxideren binnen een bepaald milieu kan dus de gewenste type ijzeroxide chemisch gevormd worden.

Praktisch betekent dit dat de passivatie wordt gestart met een citroenzuur oplossing om de eventuele aanwezige vliegroest na het beitsen te verwijderen.

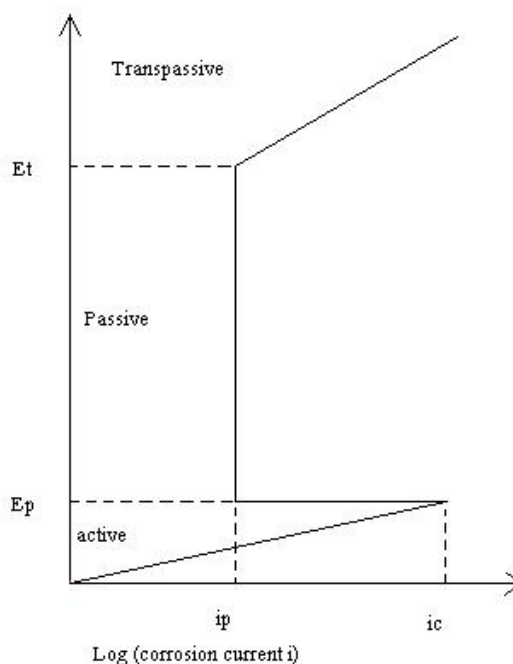
Het gebruik van citroenzuur is noodzakelijk omdat de oplossing wordt geneutraliseerd tot een alkalische pH. Normaliter zou ijzer dan precipiteren door vorming van ijzerhydroxide. Echter, door de sterke complexvorming van ijzer met het citraat (citraanzuur molecuul) blijven de ijzerionen in oplossing. De dosering van een oxiderende stof aan ammoniumcitraat zal de potentiaal van de vloeistof verhogen. Het passivatie proces wordt dan ook gevolgd door middel van potentiaal metingen. De passivatie is gereed wanneer de potentiaal van de passivatievloeistof voldoende is gestegen door toevoeging van de oxidator; de gamma ijzeroxide laag zal gevormd zijn op het staal oppervlak en de passivatie vloeistof kan worden afgelaten.

Bronnen:

1. McCoy, Industrial Chemical Cleaning, NY 1984
2. www.abb.com

Auteur: Ing. Thomas van Os (Hoofd Laboratorium) met dank aan Tony Kohlen (ABB)
 Reacties en/of vragen: e-mail: tb@vecom.nl of telefoon: +31 (0)10-5930299
www.vecom-group.com

Surface potential (mV)



Grafiek 2: Schematische weergave van de passivatie van staal