



## MEMORANDUM

ที่ / No : \_\_\_\_\_ วพ.ทพก.

52/2562

วันที่ /Date : \_\_\_\_\_ 9

เมษายน 2562

หน่วยงานผู้ส่ง / From : \_\_\_\_\_ ส่วนวิศวกรรมกระบวนการผลิต โทร. 46232

เรียน / To : \_\_\_\_\_ พจ.พ.

สำเนา / CC : \_\_\_\_\_

เรื่อง / Subject : การศึกษากลไกการเกิด Particle FeS<sub>2</sub> เนื่องจากการกัดกร่อนใน Benfield Unit

### 1. ความทั่วไป

ก๊าซธรรมชาติที่ส่งมาให้แกโรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 มีส่วนผสมของก๊าซเชื้อเพลิงที่เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนหลายชนิด นอกจากนี้ยังมีก๊าซอื่น ๆ ปะปนมาด้วย เช่น N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> และ H<sub>2</sub>S เป็นต้น ก๊าซที่ปะปนมานี้ไม่มีประโยชน์ในการให้พลังงานความร้อนแต่กลับส่งผลเสียโดยเป็นก๊าซพิษและก๊าซกรด

โรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 มีหน่วยกำจัดก๊าซกรดคือ Benfield Unit และมีการตรวจพบการอุดตันที่ระบบที่วาล์ว LV-001 และ Strainer ของ X-70101 อยู่บ่อยครั้งดังรูปที่ 1 อันเนื่องมาจากมีเศษ Particle ที่หลุดร่วงมาจาก Benfield Wash Column (T-70101) ส่งผลโรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 ไม่สามารถเดินเครื่องเพื่อกำจัด CO<sub>2</sub> ได้ จึงมีการหยุดเดินเครื่องเพื่อทำความสะอาดอุปกรณ์ดังกล่าวส่งผลให้สูญเสียรายได้ประมาณวันละ 7,500,000 บาท/Train ในช่วงที่หยุดเดินเครื่องเพื่อทำความสะอาด หน่วยงานพ. ได้ทำการศึกษากลไกการเกิดของ Particle ดังกล่าวเพื่อหาแนวทางในการยับยั้งและป้องกันต่อไป



**รูปที่ 1** การถอดตันที่ระบบที่วาล์ว LV-001 และ Strainer ของ X-70101

## 2. ผลการศึกษา

### 2.1 ผลการศึกษางองค์ประกอบของ Particle ที่บริเวณ LV-001 และ STR-X70101

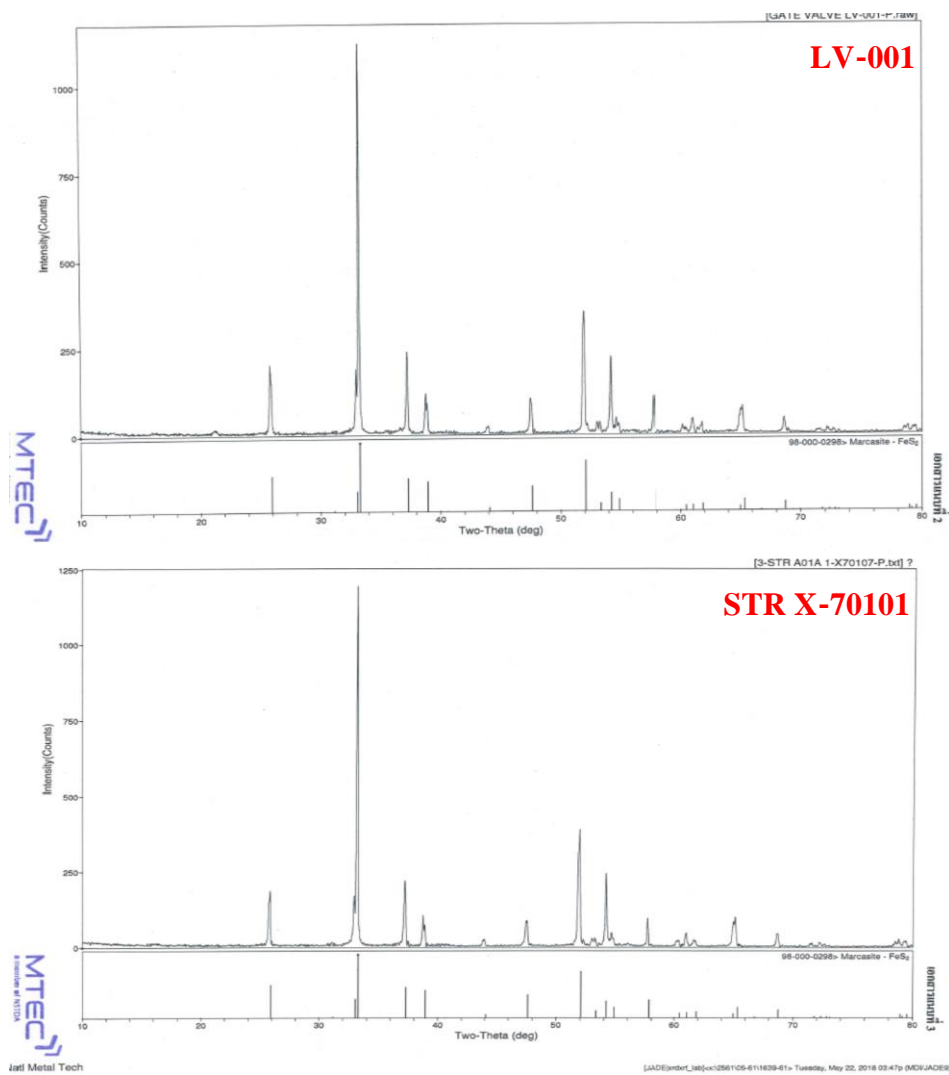
จากการนำตัวอย่างที่อุปกรณ์ต่าง ๆ ที่ตรวจพบ Particle ถอดตันเพื่อไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของสารประกอบด้วยเทคนิค XRF และ XRD แสดงดังตารางที่ 1 และรูปที่ 1 ตามลำดับ จากตารางที่ 1 พบว่าที่ LV-001 และ STR-X70101 องค์ประกอบส่วนใหญ่ประกอบด้วยธาตุ Fe และ S และจากรูปที่ 2 พบว่าที่ LV-001 และ STR-X70101 เป็นสารประกอบ FeS<sub>2</sub> (Marcasite)

\* หมายเหตุ วิเคราะห์โดย งานวิเคราะห์เชิงฟิสิกส์ ฝ่ายสนับสนุนเทคนิค  
ด้านวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะของวัสดุ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุ  
แห่งชาติ (รายงานผลวันที่ 23 พฤษภาคม 2561)

**ตารางที่ 1** ผลการตรวจสอบวิเคราะห์ตัวอย่างที่มาถอดตันที่ Downstream Equipment ด้วยเทคนิค XRF (ตัวอย่างวันที่ 4 พฤษภาคม 2561)

Sample Name	Metal (%w/w)							Carbon (%w/w)	Compound (XRD result)*
	S	K	V	Fe	Ni	Zn	Cr		
LV-001	43.63	12.52	0.24	44.02	0.22	0.36	N.D.	0.52	FeS <sub>2</sub> (Marcasite)
STR-X70101	59.25	2.06	0.25	37.06	0.42	0.41	N.D.	0.56	FeS <sub>2</sub> (Marcasite)

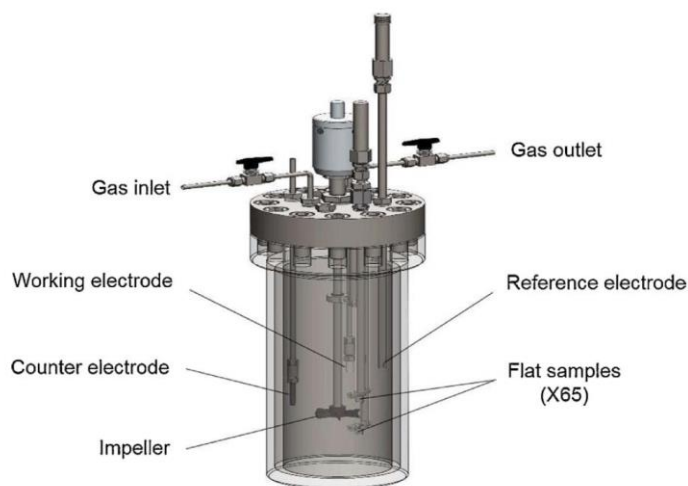
\* รายงานผล ตามเอกสารแนบที่ 1



รูปที่ 2 XRD Pattern ของผลิตภัณฑ์ LV-001 และ Strainer ของ X-70101

## 2.2 ผลการศึกษากระบวนการการเกิดผลึก $\text{FeS}_2$

จากการศึกษาจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ Shujun Gao และคณะ ปี 2561 ซึ่งได้ทำการทดลองโดยใช้ Autoclave ขนาด 7 ลิตร ใช้แผ่นเหล็ก Carbon Steel จุ่มลงไปในสารละลาย โดยป้อน  $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$  เข้าสู่ Autoclave อย่างต่อเนื่องแสดงดังรูปที่ 3 โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 2 (ตามเอกสารแนบที่ 2)



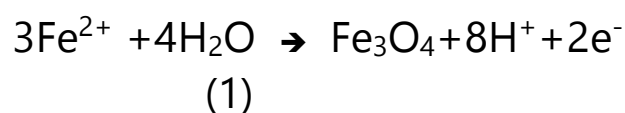
รูปที่ 3 การทดลองโดยใช้ Autoclave 7 L

ตารางที่ 2 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

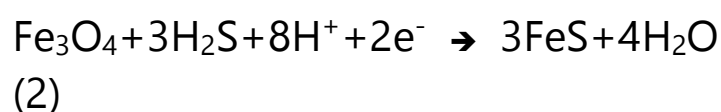
Parameter	Value
-----------	-------

Temperature	120 °C
Total pressure	8.92 bar
[H <sub>2</sub> S]	0.00385 mol/L
Initial pH at 120 °C	4.0
pH <sub>2</sub> S	0.10 bar
Rotating speed	1000 rpm
Duration	1, 4, 7, and 21 day(s)

จากการทดลองพบว่าเมื่อเวลาผ่านไประบบจะเกิดการสร้างแผ่นฟิล์ม Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ที่บริเวณแผ่นเหล็กแสดงดังสมการที่ 1



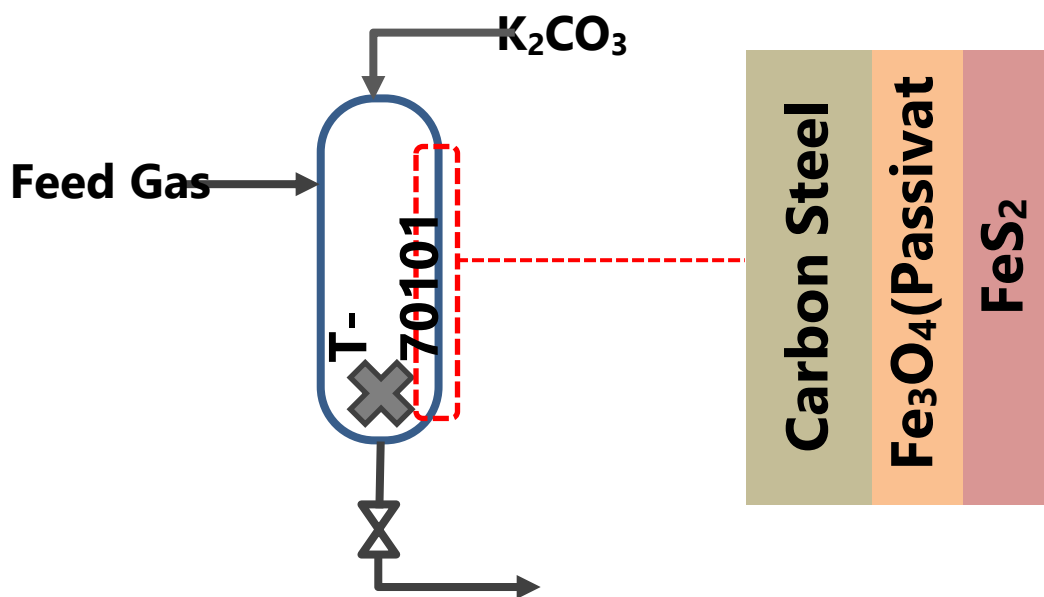
โดยความหนาของแผ่นฟิล์ม Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ไม่เปลี่ยนแปลงแปลงตามเวลา เนื่องจากการอัตราการสร้างของแผ่นฟิล์มเท่ากันกับอัตราการสูญเสียไปในปฏิกิริยา และแผ่นฟิล์มนี้สามารถป้องกันและลดอัตราการกัดกร่อนที่อุณหภูมิสูงได้ เนื่องจากฟิล์ม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะไปเคลือบแผ่นเหล็กไว้ทำให้ H<sub>2</sub>S ไม่สามารถสัมผัสกับแผ่นเหล็กได้โดยตรง นอกจากนี้แผ่นฟิล์ม Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ยังสามารถทำปฏิกิริยากับ H<sub>2</sub>S เกิดเป็น FeS ได้ แสดงดังสมการที่ 2



โดยความหนาของแผ่นฟิล์ม FeS มีค่าเพิ่มขึ้นและสามารถเปลี่ยนเฟสได้เป็น Mackinawite (FeS) → Troilite (FeS) → Pyrrhotite (Fe<sub>1-x</sub>S) → Pyrite & Marcasite (FeS<sub>2</sub>) ตามกาลเวลา

ซึ่งหากเปรียบเทียบกับระบบ Benfield Unit แสดงดังรูปที่ 4 และสถานะที่ในระบบแสดงดังตารางที่ 3 แผ่นเหล็กที่ใช้ในการทดลองเปรียบเสมือนผนังของ Benfield Wash Column (T-70101) ซึ่งเป็น Carbon Steel เหมือนกันสำหรับระบบ Benfield Unit ของโรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 ก่อนที่จะทำการนำ Feed Gas เข้าจะต้องมีการ Passivation เพื่อสร้างฟิล์ม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

ป้องกันการกัดกร่อนที่เกิดขึ้นในระบบก่อนทุกครั้ง และเนื่องจากระบบมี  $H_2S$  ที่ปะปนมากับ Feed Gas ทำให้เกิดการสร้างฟิล์ม  $FeS$  เหมือนดังสมการที่ (2) เช่นเดียวกันกับการทดลองข้างต้น และเมื่อเวลาผ่านไปแผ่นฟิล์มจะมีความหนาเพิ่มมากขึ้นและเปลี่ยนเฟสไปเป็น  $FeS_2$  ทำให้หลุดติดมากับสารละลาย Benfield ( $K_2CO_3$ ) ส่งผลให้เกิดการอุดตันของอุปกรณ์ต่าง ๆ บริเวณ Down Steam ได้ โดยฟิล์ม Passivation ( $Fe_2O_3$ ) ในระบบ Benfield Unit ความหนาของชั้นฟิล์มจะลดลงและเปลี่ยนเป็น  $FeS_2$  เรื่อย ๆ ตามกาลเวลา



รูปที่ 4 Benfield Wash Column (T-70101)  
ตารางที่ 3 สภาวะในระบบ Benfield Unit

Parameter	Value
Temperature	100-
Total	110 °C
pressure	44 bar
[ $H_2S$ ]	0.00117
	mol/L

## 2.2 ผลการศึกษาการกำจัดแผ่นฟิล์ม $FeS_2$

จากการศึกษาจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องของ Dr. Tao Chen และคณะ ปี 2559 ซึ่งได้ทำการทดลองโดยใช้สารละลาย (Dissolution) ที่ pH ต่างๆ

เพื่อสลายแผ่นฟิล์ม  $\text{FeS}_2$  ที่เกิดจาก  $\text{H}_2\text{S}$  จาก Feed Gas ทำปฏิกิริยากับผนังท่อที่อุณหภูมิและความดันสูง จากการทดลองพบว่าสารละลายที่มีประสิทธิภาพในการสลายแผ่นฟิล์มดังกล่าวได้ดีที่สุดคือ 15%  $\text{HCl}$  ( $\text{pH} < 0$ ) แต่ทำให้เกิดการกัดกร่อนที่บริเวณของผนังท่อสูงที่สุด ในขณะที่สารละลาย Alkaline Dissolver ( $\text{pH} > 12$ ) มีการกัดกร่อนที่บริเวณของผนังท่อน้อยที่สุด แต่ประสิทธิภาพในการสลายแผ่นฟิล์มต่ำ (ตามเอกสารแนบที่ 3)

จากการประชุมร่วมกันกับหน่วยงาน วพ., บง. และ ตร. เพื่อหาข้อสรุปในการกำจัดแผ่นฟิล์ม  $\text{FeS}_2$  ที่ผนังของหอ T-70101 วิธีใช้สารละลายจึงไม่เหมาะสมเนื่องจากสารละลายที่ใช้อาจไปกัดกร่อนผนังของหอได้ ดังนั้นจึงกำจัดด้วยวิธี Grit Blasting โดยใช้ทรายไปขัดบริเวณผนังของหอที่มีแผ่นฟิล์มติดอยู่ ซึ่งหลังจากการขัดผนังของหอมีความสะอาดและเรียบเนียนดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ผนังของหอ T-70101 ก่อนและหลังการทำ Grit Blasting

### 3. สรุปผลการศึกษา

จากการวิเคราะห์โดยเทคนิค XRD สามารถสรุปได้ว่า ในระบบ Benfield Unit ของโรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 Particle ที่มาอุดตันที่อุปกรณ์ต่างๆ คือ  $\text{FeS}_2$  ซึ่ง เกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างฟิล์ม Passivation ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) และ  $\text{H}_2\text{S}$  เกิดเป็น  $\text{FeS}$  เมื่อเวลาผ่านไปก็จะสามารถเปลี่ยนเฟสไปเป็น  $\text{FeS}_2$  (Marcasite) ซึ่งเป็นเฟสที่มีความเสถียรที่สุด สำหรับโรงแยกก๊าซธรรมชาติหน่วยที่ 1 เริ่มเดินเครื่องตั้งแต่ ปี 2528 รวมระยะเวลาประมาณ 30 ปีจึงตรวจพบ  $\text{FeS}_2$  ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ  $\text{H}_2\text{S}$  ใน Feed Gas ด้วย

แนวทางแก้ไข : ปัจจุบันหน่วยงาน บง. ได้ทำ Grit Blasting ที่ผนังของหอ T-70101 เพื่อเอาฟิล์ม  $\text{FeS}_2$  ออก

ทั้ง 2 Train

แนวทางป้องกัน : ทำการ Passivation ให้สมบูรณ์โดยใช้เวลา 72 ชั่วโมง (ตามข้อมูล Manual Benfield Unit GSP1)

หากมีการ Passivation ระบบที่ดีและสมบูรณ์จะสามารถลดและป้องกันการกัดกร่อนบริเวณผนังหอ T-70101 ได้ ในทางตรงกันข้ามถ้าหากมีการ Passivation ที่ไม่ดีหรือไม่สมบูรณ์ทำให้เกิดการขั้มกระบวนการโดย  $\text{H}_2\text{S}$  จะไปกัดกร่อนผนังหอแทนการกัดกร่อนบริเวณฟิล์ม Passivation ซึ่งจะเกิดผลเสียที่มากกว่าหากผนังหอถูกกัดกร่อน ในอนาคต Particle ของ  $\text{FeS}_2$  ก็ยังสามารถเกิดขึ้นได้อยู่แต่อาจจะต้องใช้เวลาในการก่อตัว ดังนั้นควรติดตามการอุดตันอย่างใกล้ชิด

---

(นายทศพล ปานส์สดี)

วิศวกร



## เอกสารแนบที่ 1

## เอกสารแนบที่ 2

## เอกสารแนบที่ 3