آنالیز شکست خوردگی داغ در منطقه جوش در تیوب های اتیلن کراکینگ

دلیر صوفی احمدی
گروه خوردگی و حفاظت فلزات- اداره بازرسی فنی پتروشیمی جم
E-mail: dalir_soufi@yahoo.com

چکیده :

خوردگی داغ "Hot Corrosion" به خوردگی فلزات توسط نمک های داغ اطلاق میگردد،خوردگی داغ در تجهیزاتی از قبیل توربین ها، کوره ها و...که در درجه حرارت های بالا کار می کنند اتفاق می افتد،هر چند که مکانیزم جامعی هنوز از خوردگی داغ بدست نیامده است ولی ترکیب شیمیائی والکتروشیمی نقش بسیار مهمی در این پدیده دارند،خوردگی داغ به ندرت در تیوبهای اتیلن کراکینگ دیده شده است،در این خصوص بر روی تیوب هائی از جنس فولاد HP40(25Cr-35Ni) که در منطقه جوش (آلیاژ پایه نیکل) دچار Pitting شده اند بررسی صورت گرفته است.نتایج حاکی از آن است که این شکست در اثر خوردگی داغ ناشی از Na_2So_4 رخ داه است. آنالیز نشان داده است که علت بوجود آمدن حفره ها در منطقه جوش، Na_2So_4 در درجه حرارت های بالا بوده است،در این مقاله مکانیزم های مختلف این پدیده مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.همچنین از ارتباط خوردگی داغ با سدیم،وانادیم و گوگرد موجود در خوراک و شکل گیری Na_2So_4 بحث به میان آمده است.تاثیر پارامترهائی از قبیل درجه حرارت،ترکیب شیمیائی و ریزساختار متریال بر خوردگی داغ مورد ارزیابی قرار گرفته است،افزایش میزان کروم در منطقه جوش و شستشوی منظم سطوح داخلی تیوب ها بوسیله بخار از تمهیداتی است که برای اجتناب از این نوع خوردگی چاره اندیشی شده است.

مقدمه :

عملیات کراکینگ در کوره های الفین جهت تولید اتیلن در دماهایی حدود ۸۰۰-۹۰۰ $^{\circ}C$ انجام می گیرد . خوراک مورد نیاز برای این منظور می تواند گاز یا مایع از قبیل اتان ، Naphta ، Rafinite ، Lightend ، Hydrogenation residual oil و ... باشد ، عموماً ترکیبی از هیدروژن و کربن هستند که دمای ورودی آنها به تیوب در حدود ۶۵۰ $^{\circ}C$ و خروجی ۸۵۰ $^{\circ}C$ می باشد . با توجه به دمای عملیاتی کراکینگ ، جنس تیوب ها به گونه ای انتخاب می شوند که درجه حرارت های بالا را تحمل نماید . پدیده های شکست غالب در این درجه حرارتها خزش و اکسیداسیون می با شند ، اما گاهاً به علت وجود ناخالصیهایی در خوراک اتفاقات نادری رخ می دهد که در این مقاله به یکی از این موارد پرداخته شده است . در محل اتصالات جوشی تیوب ها ، حفره های شدیدی بعد از مدت زمان کوتاهی مشاهده شد ، در ابتدا به مدت حدود یکسال ازخوراک Naphta استفاده می شد اما درتعدادی از آن ها به جای Naphta از Hydrogenation residual oil استفاده شد . بعد از مدت ۷۰۰-۹۰۰ ساعت

سرجوش تیوب ها دچار حفره های شدیدی شدند اما در کوره هایی که هنوز از Naphta استفاده مـی شـد عارضـه خاصی رخ نداد . این حفره های ایجاد شده توسط جوشکاری تعمیر شـدند امـا مجـدداً بعـد از یـک مـاه در منطقـه جوشکاری شده حفره هایی بوجود آمد بنا براین می توان نتیجه گرفت که این شکـست در اثـر Hydrogenation residual oil حاصل شده است . جنس تیوب ها از فـولاد (HP40(25Cr -35 Ni -0.4 C و جـنس پرکننـده های جوشکاری از آلیاژ پایه نیکل بوده که هر دوی این متریال ها مقاومت به خزش بالایی دارند و عمر طراحی تیوب ۱۰۰۰۰۰ساعت می باشد, با توجه به اینکه عمر تیوب ها به علت پدیده حفره دارشدن بسیارپایین تر از عمر طراحی بود بنابراین از جنبه اقتصادی و نیز سایر جنبه ها تشخیص مکانیزم شکست و ارائه روش های پیشگیری بسیار حـائز اهمیت می باشد. در جدول ۱ ، ترکیبات ناخالـصی Hydrogenation residual oil و Naphta و در جـدول ۲ ترکیب شیمیایی فلز پایه و پرکننده آمده است .

مشاهدات :

تعدادی از سرجوش ها که حفره دار شده بودند برای مطالعه انتخاب شده اند ، تمامی حفره های ایجـاد شـده در قسمت پایینی تیوب ها رخ داده است . شکل ۱ این موضوع را تأیید می کند. حفره ها در قسمت داخلی شـروع و در راستای دیواره پیشرفت و خود را به سطح خارجی رسانده اند . در اطراف و داخل حفره ها حالـت ذوب شـدگی و مسیر حرکت مذاب به وضوح دیده شده است ، همچنانکه در شکل ۲ نیز مشخص اسـت نـواحی تیـره رنـگ اطـراف حفره ها حاکی از اکسیداسیون سطح می باشد ، جالب توجه است که قسمت ذوب شده فقط در منطقه جوش بوده و در فلز پایه پیشروی نکرده است . تخریب های قابل توجهی در سطح خارجی دیده نـشده و ضـخامت جـداره تیـوب تقریباً یکنواخت بوده و سطح خـارجی نیـز دارای رنـگ قهـوه ای و دارای لایـه ای اکـسیدی معمـولی بـوده اسـت . همچنین اثری از متورم شدن ، کربوره شدن و تغییر شکل دیده نشده است . بنابراین حفره دارشدن می تواند در اثـر ذوب شدن موضعی حادث شده باشد ، همچنانکه گفته شد این حفره ها فقط در مناطق جوشکاری شده بوده انـد در نتیجه می توان گفت در اثر واکنش شیمیایی ، بین خوراک و فلزجوش ترکیباتی با نقطه ذوب پایین شکل گرفته اند که باعث انهدام لایه محافظ اکسیدی شده اند . در حالت کلی شکست در تیوب ها به دلایل متعـددی مـی توانـد رخ دهد ولی با توجه به مشاهدات فوق می توان نتیجه گرفت که فقط چند عامل می تواند در این عارضه دخالت داشـته باشند:

۱- سولفیداسیون در دمای بالا : به عنوان مثال گازهای سولفیدی از قبیـل H_2S و SO_2 بـا نیکـل واکـنش داده و ترکیبات با نقطه ذوب پایین را بوجود آورده اند .

۲- خوردگی داغ بوسیله نمک های مذاب

۳- ترکیب شیمیایی نامناسب منطقه جوش و پدیده Overheating

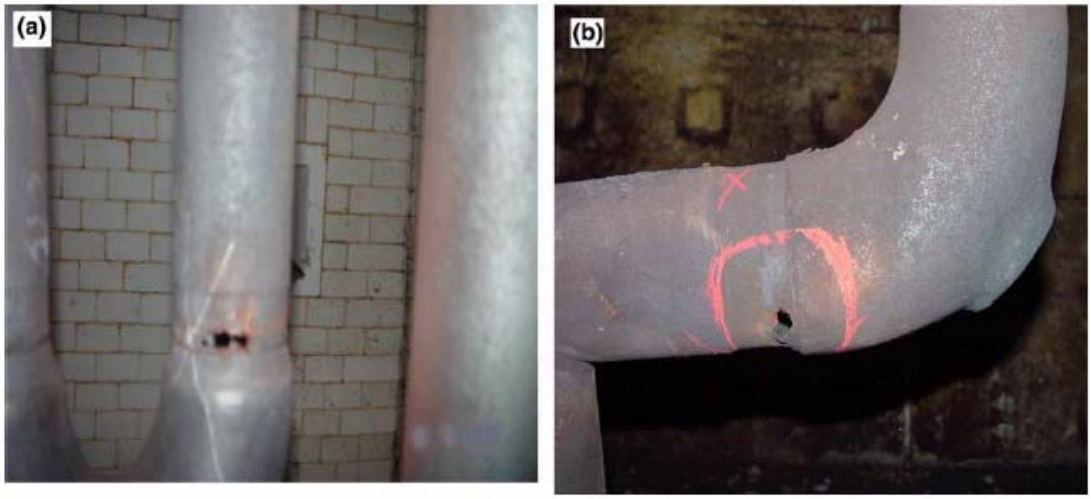
برای روشن شدن مطلب و تشخیص مکانیزم شکست ، نیاز است کـه آنـالیز ترکیـب شـیمیایی متـالوگرافی و آنـالیز محصولات خوردگی به روش های گوناگون انجام پذیرد .

جدول ۱ - ناخالصی های موجود در خوراک

خوراك	S (wt%)	Fe(ppm)	Ni(ppm)	V(ppm)	Ca(ppm)	Na(ppm)
Naphta	0.045	<0.25	<0.25	<0.25	<0.05	<0.5
Hydrogenation residual oil	0.015	9.18	2.61	0.32	<0.05	1.18

جدول ۲ - ترکیب شیمیایی فلز پایه و آلیاژ پرکننده جوش

عناصر	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Nb	W
پرکننده ER NiCr-3	0.037	3.09	0.18	0.010	0.010	20.15	71.16	2.47	
فلز پایه	0.45	1.03	1.47	0.007	0.025	26.80	34.50	1.24	0.06



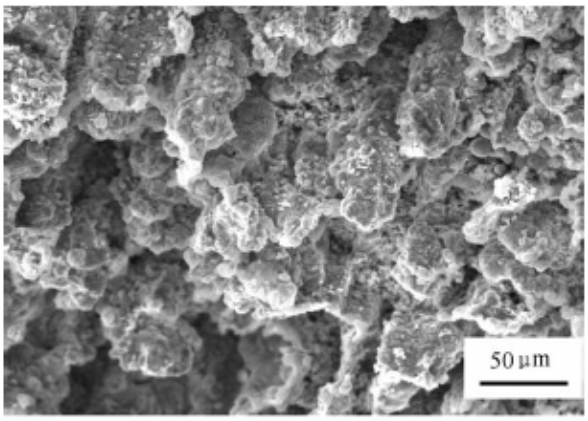
شکل ۱- موقعیت حفره های بوجود آمده در تیوب های کراکینگ اتیلن

شکل ۲- (**a**) سطح خارجی تیوب (**b**) سطح داخلی تیوب

انجام آزمایشات و بررسی نتایج

. مورفولوژی سطح ذوب شده :

شکل ۳ مورفولوژی سطح ذوب شده را که توسط SEM گرفته شده نشان می دهد ، سیلان مذاب در آن را مـی توان مشاهده کرد .



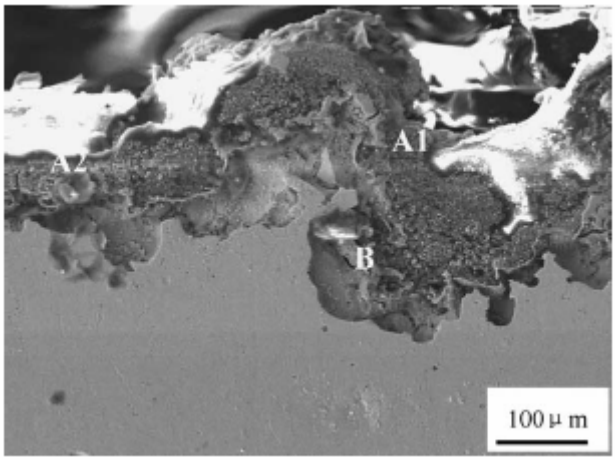
400×
شکل ۳ - تصویر SEM از محصولات خوردگی

. بررسی ترکیب شیمیایی و حالات مختلف پوسته ای حاصل شده

برای پی بردن به دلایل حفره دارشدن، آنالیز ترکیب شیمیایی نواحی اطراف و داخل حفره ها جهت تعیین و تشخیص الکتروشیمی مربوط بسیار حائز اهمیت است، به همین منظور آنالیز ناحیه اطراف حفره که توسط EDS گرفته شده است در جدول ۳ آمده است. همچنین شکل ۴ سطح مقطع محصولات خوردگی را برای همان نمونه نشان می دهد. چنانچه از شکل برمی آید یک خوردگی پوسته ای که سطح مشترک نا همواری ما بین پوسته با فلز محتوی سولفاید می باشد مشخص است ، محصولات خوردگی مشتمل بر دو پوسته هستند ، پوسته خارجی متخلخل، ضخیم و پوسته داخلی که به نسبت پوسته خارجی متراکم تر است . شکل ۵ نیز مقطع خوردگی را نزدیک به سطح داخلی یکی دیگر از نمونه ها نشان می دهد ، خوردگی پوسته ای اینجا نیز وجود دارد اما به واضحی شکل ۴ نیست.

جدول ۳ - آنالیزEDS مربوط به شکل ۴ (درصد وزنی)

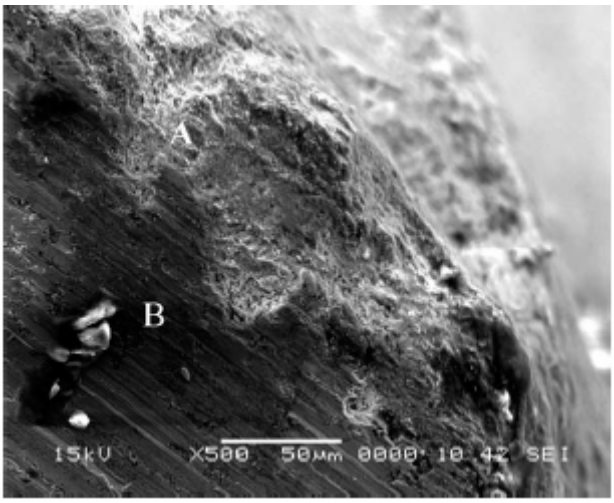
عناصر	O	Na	S	Cr	Ni	Fe	Nb
A1	12.78	1.52	0.3	21.85	46.54	13.57	
A2	40.97	0.9	0.2	3.56	-	52.68	
B	9.29	1.3	0.8	32.99	41.4	10.34	5.21



شکل ۴ – منطقه خورده شده از دو لایه تشکیل شده است: (۱) پوسته اکسیدی ضخیم در سطح بیرونی که با A1 و A2 نشان داده شده و (۲) پوسته داخلی که دچار جدایش انتخابی شده است. (با B مشخص شده است)

جدول ۴- آنالیز EDS مربوط به شکل ۵ (درصد وزنی)

عناصر	O	Na	S	Cr	Ni	Fe	Nb
A	48.42	7.38	1.07	2.55	2.11	32.57	
B	39.38	6.73	1.47	29.56	13.81	7.07	



شکل ۵ – منطقه خورده شده دارای دو لایه است: (۱) پوسته اکسیدی بیرونی کـه بـا A مـشخص شـده و (۲) پوسـته داخلـی کـه در آن جدایش انتخابی رخ داده است.(با B نمایش داده شده است)

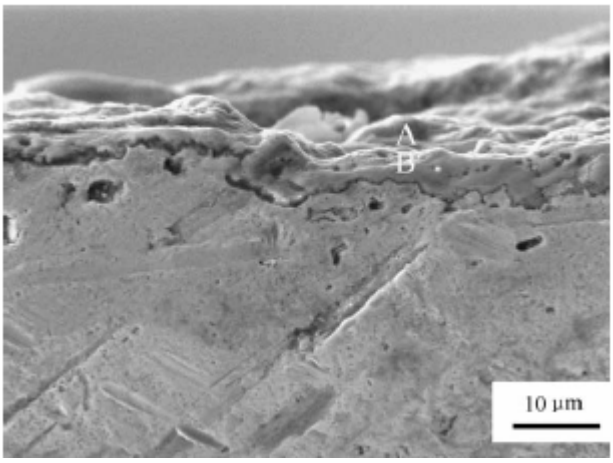
در شکل ۵ پوسته داخلی با علامت B نشان داده شده است که عمیقاً در زمینه فلزی خود را جای داده است . برروی محصولات خوردگی این نمونه نیز آنالیز EDS صورت گرفته که در جدول ۴ آمده است ، این آنالیز نشان مـی دهـد که یک پوسته نه چندان چسبان هماتیت Fe_2o_3 در سطح خارجی وجود دارد که در زیر آن یک پوسـته بـه نـسبت فشرده غنی از کروم وجود دارد . از شکل های ۴ و ۵ می توان دید که پوسته داخلی تیره تر از خود فلز مبنـا اسـت ، پدیده جدایش انتخابی می تواند این قسمت را توجیه نماید . آنالیزهای EDS (جداول ۴و۵) نـشان مـی دهـد کـه محصولات خوردگی دارای S و Na می باشند ، شکل ۶ مقطـع عرضـی محـصولات خـوردگی را نزدیـک بـه سـطح خارجی نشان می دهد ، در این قسمت خوردگی پوسته ای وجود ندارد ، سطح مشترک پوسته بـا فلـز نـسبتاً صـاف بوده و شکل پوسته پیوسته بوده و یک پوسته زیرینی که تقریباً از Cr خالی شده است در زیر پوسته اکـسیدی قـرار گرفته است . جدول ۵ مؤید این مطلب می باشد .

.آنالیز محصولات خوردگی با XRD

به منظور تعیین ساختار ترکیبات محصولات خوردگی XRD بکار گرفته شده است . ترکیبات اصـلی رسـوبات بـه ترتیب (بزرگ به کوچک) Fe_2o_3 ـ Cr_2o_3 و NiFe می باشند. عناصری از قبیل گوگرد و سـدیم و یـا ترکیبـات مختلف آن ها به علت کم بودن مقدارشان قابل تشخیص توسط XRD نبودند به همین منظـور از IR بهـره گرفتـه شده است . موضوع مهم این بود که آیا نمک های سولفایدی وجود دارند یا خیر ، آنـالیز محـصولات خـوردگی یـون های So_4^{2-} را تشخیص داد که این یون پیشرفت Na_2So_4 را ممکن می سازد .

جدول ۵- آنالیز EDS مربوط به شکل ۶ (درصد وزنی)

عناصر	O	Na	S	Cr	Ni	Fe	Nb
A	57.15	0.92	0.04	11.73	2.9	18.83	0.49
B				10.95	66.34	19.19	3.52



شکل ۶ – محصولات خوردگی نزدیک به سطح خارجی که حالت لایه ای ندارند.

بحث

.مکانیزم شکست

همچنانکه ذکر شد در تیوب ها اثراتی از رشد دانه ، خزش ، کربوره شدن ، دفرمه شدن و ... مشاهده نشده است ، همچنین آنالیزها نشان دادند که ترکیب شیمیایی فلز پرکننده و فلز پایه به گونه ای است که برای کار در دماهای بالا مناسب هستند . نظر به اینکه دمای فرآیند نیز $^{\circ}C$ ۸۵۰-۶۵۰ می باشد بنابراین نمی توان پدیده Overheating را در ارتباط با پدیده حفره دارشدن عنوان کرد، بنابراین تنها دو حالت برای توجیه حفره دارشدن باقی می ماند: سولفیداسیون و خوردگی داغ . هرچند که نیکل و آلیاژهای آن بسیار مستعد پدیده سولفیداسیون هستند و حتی اثراتی از ترکیبات سولفیدی یا ذرات گوگرد در پوسته ای ایجاد شده دیده شده اند اما در داخل حفره ها و اطراف آن اثری شفاف از سولفیداسیون دیده نشده است . از طرفی دیگر اگر سولفیداسیون عامل حفره دارشدن باشد باید در کوره هایی که از خوراک Naphta در آن ها استفاده شده و محتوی گوگرد بیشتری بودند باید شدیدتر دچار حفره می شدند در حالیکه هیچ اثری از این نوع شکست در آن ها دیده نشد، پس سولفیداسیون هم نمی تواند عامل حفره دارشدن باشد .

تنها دلیل باقیمانده برای توجیه وجود حفره ها و سطوح ذوب شده در حضور درصد پایین گوگرد خوردگی داغ است، وجود Na_2So_4 مؤید این مطلب است . آنچه که تا کنون می توان استنتاج کرد این است که محصولات خوردگی Fe_2o_3 و Cr_2o_3 بوده و نیز سطح مشترک پوسته های ایجاد شده و آلیاژ هم در سطح داخلی و هم در سطح خارجی بسیار نامنظم است . نقطه شروع خوردگی داغ از انهدام لایه اکسیدی محافظ می باشد به گونه ای که این لایه اکسیدی توسط نمک مذاب از بین رفته و نمک مذاب مستقیماً با فلز پایه در تماس خواهد بود. هر چند که مکانیزم مشخصی از آن هنوز ارائه نشده است ولی ترکیب شیمیایی و الکتروشیمی نقش اساسی دارند. همچنانکه گفته شد کارآیی لایه محافظ اکسیدی به علت نفوذ نمک مذاب کاهش می یابد . از آنجا که Na_2So_4 مذاب یک رسانای قابل

توجه می باشد (یون Na^+) مکانیزم کلی خوردگی باید الکتروشیمی باشد ، مطابق آنچه که گفته شد می توان مکانیزم شکست ونحوه خوردگی را مطابق ذیل بیان کرد:

نقطه شروع سطح داخلی تیوب که از دمای پایینتری نسبت به سطح خارجی برخوردار است می باشد، از آنجا که مناطق جوشکاری شده در قسمت داخلی به علت نفوذ جوش دارای سطح برآمده ای هستند محل مناسبی برای راسب شدن نمک های S ، Na و V هست . به محض اینکه سولفات سدیم رسوب شده در نقطه شروع به یک غلظت مشخص می رسد با نیکل واکنش داده ، و یک ترکیب یوتکتیکی $Na_2So_4 - NiSo_4$ با نقطه ذوب پایین تشکیل می دهد که باعث تخریب لایه اکسیدی محافظ شده و متعاقباً نمک مذاب در تماس مستقیم با فلز قرار می گیرد ، در اثر تکرار این پدیده حفره به طرف جداره خارجی اشاعه پیدا می کند . در مناطقی که فلز پایه درگیر با خوراک است (به جز منطقه جوش) به علت صاف بودن سطح نمک به سختی می تواند رسوب شود و از طرف دیگر چون فلز پایه دارای درصد بالایی کروم و درصد پایین تری نیکل به نسبت فلز جوش می باشد در نتیجه در مقابل این نوع از خوردگی مقاوم است . همچنانکه در بالا اشاره شد یکباره موضع مستعد ذوب شدن می شود و فلز به طور مستقیم در تماس با نمک مذاب قرار می گیرد نظر به اینکه موضع اولیه مذاب بسیار کوچک است و سایر قسمت ها با لایه محافظ اکسیدی پوشیده شده است به تبع یک پیل گالوانیکی موضعی شکل می گیرد چرا که یک اختلاف پتانسیل شدید به دلیل بزرگ بودن نسبت کاتد به آند بوجود می آید، چون که درصد کروم در ناحیه جوش داده شده کم بوده پتانسیل این منطقه پایین و به عکس فلز پایه دارای کروم بیشتر و در نتیجه از پتانسیل شیمیایی بالاتری برخوردار است ، بنابراین منطقه ذوب شده بصورت آندیک عمل کرده و خوردگی موضعی بصورت حفره به شدت به طرف سطح خارجی پیشرفت می کند .

. واکنش های آندیک و کاتدیک

اکسیداسیون $M \rightarrow M^{2+}+2e^-$ (۱)

احیاء $O_2+4e^- \rightarrow 2O^{2-}$ (۲)

احیاء یون گوگرد $S_2O_7^{2-}+2e^- \rightarrow SO_4^{2-}+SO_2+O^{2-}$ (۳)

اکسیداسیون فلز پایه نه تنها می تواند در محیط تماس با نمک مذاب رخ دهد بلکه در سطح زیر لایه اکسیدی محافظ نیز می تواند اتفاق بیفتد، در حالت اول یون های آندیک مستقیماً در نمک مذاب حل می شوند در حالت دوم یون های آندیک از مابین لایه اکسیدی به طرف بیرون نفوذ کرده و خود را به نمک مذاب می رسانند و در نمک مذاب حل می شوند یا اینکه یک لایه اکسیدی دیگر در اثر ترکیب با O^{2-} تشکیل می دهند .

لایه اکسیدی محافظ Cr_2o_3 در مجاورت نمک مذاب Na_2So_4 بصورت زیر ممکن است حل شود :

انحلال اسیدی $Cr_2O_3 \rightarrow 2Cr^{3+}+3O^{2-}$ (۴)

انحلال بازی $Cr_2O_3+O^{2-} \rightarrow 2CrO_2^-$ (۵)

که بستگی به شیمی اسید – باز موضعی در فصل مشترک اکسید – نمک دارد . با از بین رفتن لایه محـافظ Cr_2o_3 نمک مذاب در تماس مستقیم با فلز پایه قرار می گیرد که می تواند باعث حل شدن فلز گردد:

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (۶)$$
$$Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e^- \quad (۷)$$
$$Cr \rightarrow Cr^{3+} + 3e^- \quad (۸)$$
$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^- \quad (۹)$$

O^{2-} در شبکه اکسید ها حضور دارد پس :

$$3O^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow Fe_2o_3 \quad (۱۰)$$

چون انرژی پیوند Cr^{3+} و O^{2-} قوی تر از انرژی پیوند Fe^{3+} و O^{2-} است بنـابراین Cr^{3+} جـایگزین Fe^{3+} شـده و در نتیجه یون های آهن به طرف بیرون هدایت می شوند به همین دلیل است که پوسته بیرونی غنی از آهـن و پوسـته داخلی غنی از کروم است .
مطابق با واکنش ۲ داریم :

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

به علت اکتیویته پایین O^{2-} در سطح مشترک فلز با نمک مذاب حل شدن Fe^{2+} در داخـل نمـک مـذاب بـه لحـاظ ترمودینامیکی پایدار است ، لیکن این یون ها به سطح مشترک نمک با گاز نفوذ کرده و تولید اکسید می کنند:

$$Fe^{2+} + O_2 \rightarrow Fe^{3+} + 2O^{2-} \quad (۱۱)$$

$$3O^{2-} + 2Fe^{3+} \rightarrow Fe_2O_3 \quad (۱۲)$$

بنابراین یک لایه ضعیف Fe_2o_3 در سطح بیرونی شکل می گیرد .
در سطح مشترک نمک مذاب با گاز یون های Cr^{3+} در داخل نمک مـذاب اکـسید شـده و O^{2-} احیـاء مـی شـود در نتیجه اکتیویته O^{2-} افزایش می یابد و باعث راسب شدن این اکسید ها می گردد. چون که ایـن فعـل و انفعـالات در مجاورت نمک مذاب رخ می دهدلایه اکسیدی حاصل سست و غیر محافظ اسـت ، مقـداری از Ni^{2+} تـشکیل ذرات NiFe می دهند .
در مجموع می توان گفت پوسته بیرونی غنی از Fe بوده و سست و غیر محافظ است و پوسـته داخلـی نیـز غنـی از کروم بوده و تعدادی از ذرات NiFe و یون های SO_4^{2-} هم در مجاورت آن ها قرار دارند یعنـی اینکـه پوسـته هـای سطحی از اکسیدهای آهن و کروم غیر محافظ تشکیل شده اند .

روش های پیشگیری پیشنهادی:

***انتخاب فلز پرکننده مناسب :**

همچنانکه گفته شد نیکل و آلیاژهای آن بسیارمستعد به خوردگی داغ هستند وکروم مؤثرترین عنصر آلیاژی در جهت کاهش این نوع از خوردگی است . در نتیجه بهتر است به جای استفاده از سیم جوش های آلیاژ پایه نیکل از ترکیبات مشابه فلز پایه (غنی از کروم) استفاده نمود .

***طراحی صحیح سرجوشها :**

اشاره شد که به علت ناهموار بودن سرجوش ها از داخل به دلیل نفوذ دادن در هنگام جوشکاری این مناطق شرایط برای راسب شدن ترکیبات با نقطه ذوب پایین فراهم می شود لذا نحوه طراحی سرجوش ها و عملیات جوشکاری باید به گونه ای انجام گیرد که صاف بودن سطح داخلی را تضمین نماید.

*** شستشو با بخارداغ :**

یک راه حل مناسب جهت جلوگیری از خوردگی داغ، شستشوی تیوب ها با بخار داغ در پریودهای منظم است چرا که بخار داغ می تواند نمک های راسب شده را شستشو داده و از سیستم خارج نماید و از شروع خوردگی داغ جلوگیری به عمل آورد .

مراجع:

1- K.S.Guan, Fu biao.Xu, Zw.Wang, Hong Xu. Failure analysis of hot corrosion in ethylene cracking tubes, Eng Fail Anal, 2005;12: 1-12

2- Lio.Xiao, Yan.Lu Tao. Analysis of corrosion failure of petrochemical pipe elbow, journal of centeral south university of Technology, Oct, 2005

3- Rapp.R.A. Chemistry and electrochemical of the hot corrosion of materials, 1986

4- Rapp.R.A and Zang.Y.S. Hot corrosion of materials: Fundamental studies, journal of materials, 1994

5- Pierre R.Roberge. Handbook of corrosion Engineering, 1999, published by Mc Graw-Hill,pp.620-642

6- Ropital.G.R. Corrosion and corrosion prevention in the petrochemical industry, 2005,ENSPM Industrie. IFP Training

۷- علیرضا عبدالملکی . آنالیز شکست تیوب کوره هیدروژن در یکی از مجتمع های پتروشیمی، نهمین همایش نفت گاز پتروشیمی، ص ۴۹-۴۲