

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА АЛКАНОЛАМИНОВ

Чалкарова А.К.

The problem, with which collide at operation amin of installations of clearing of gas, is a corrosion of the process equipment. The mechanism of corrosion on installations amin of clearing is rather combined and is insufficiently investigated. The corrosion depends on many factors: from concentration H_2S and CO_2 in the cleared gas, degree of saturation амина by sour gases, temperature and concentration amin, quality absorb of a solution etc.

Аминді қондырғыларда газдарды тазалау кезінде кездесетін негізгі мәселе – ол қондырғылардың коррозияға ұшырауы. Коррозияға көптеген факторлар әсер етеді. Жұмыс барысында коррозияның болуына кері әсерін тигізетін және экономикалық тиімді абсорбенттер қарастырылды.

Проблема, с которой сталкиваются при эксплуатации аминовых установок очистки газа, - это коррозия технологического оборудования. Механизм коррозии на установках аминовой очистки весьма сложен и недостаточно изучен. Коррозия зависит от многих факторов: от концентрации H_2S и CO_2 в очищенном газе, степени насыщения амина кислыми газами, температуры и концентрации амина, качества поглотительного раствора и т.д. [1]

Основными агрессивными веществами являются сами кислые газы. Сероводород действует на сталь как кислота и ведет к образованию нерастворимого сернистого железа. Диоксид углерода в присутствии воды вступает в реакцию с металлическим железом с образованием бикарбоната железа, который при нагревании раствора переходит в нерастворимый карбонат железа, который осаждается на стенках аппаратов и трубопроводов. Коррозия ускоряется под действием продуктов деградации амина, которые взаимодействуют с металлом.

Коррозии оборудования также способствует накопление в растворе твердых частиц, которые разрушают защитные пленки, вызывают эрозию металла. Такими твердыми частицами являются сульфид железа, окись железа, пыль, песок, прокатная окалина, который попадают в абсорбер вместе с потоком газа.

Интенсивность коррозии возрастает в ряду: первичные алканол амины > вторичные > третичные, так как более реакционноспособные первичные и вторичные амины требуют более высоких температур для десорбции кислых газов; остаточное содержание кислых газов в регенерированных растворах таких аминов также выше.

Оборудование установок аминовой очистки газов помимо общей коррозии подвергается и другому виду разрушения коррозионному растрескиванию. Зарегистрированы случаи появления коррозионных трещин в абсорберах, десорберах, теплообменниках, трубопроводах.

В литературе неоднозначно оценивается влияние на коррозионную агрессивность аминовых растворов, увеличение их концентрации. В основном проводятся данные по усилению коррозии с увеличением концентрации растворов первичных аминов. [2]

Специалисты ГПЗ месторождения Лак (Франция) утверждают, что возможно использование ДЭА концентрации до 40% мас. без ингибитора коррозии с приемлемой степенью коррозии оборудования. [3]

Исследования, проведенные в институте ВНИИНефтемаш, показали, что при увеличении концентрации ДЭА с 20 до 50 % мас. при степени насыщения амина кислыми газами 0,5 моль/моль ($H_2S / CO_2 - 1/1$) скорость коррозии углеродистой стали снижается. Для 50 % мас. раствора ДЭА она составляет 0,1 мм/год, что дает возможность при прибавке на коррозию 3 мм (стандарт) прогнозировать длительный срок эксплуатации оборудования. Было также установлено, что при увеличении концентрации ДЭА в растворе, склонность сталей к коррозионному растрескиванию уменьшается.

Оценка коррозионной агрессивности различных абсорбентов, насыщенных H_2S и CO_2 , проведенная в автоклавах под давлением на опытном заводе ВНИИГАЗа в условиях, близких к промышленным, показала (табл. 1), что скорость коррозии (сталь 20) в водных растворах МДЭА и смеси МДЭА+ДЭА (соотношение МДЭА/ДЭА = 50/50 %) не на много превышает значения для одного стандартного ДЭА одинаковой концентрации. Коррозионная агрессивность абсорбентов физико-химического действия - "Укарсол-702" ниже, чем для ДЭА. Скорость коррозии стали 20 для всех испытываемых растворов в данных условиях не превышает 0,1 мм/год, что ниже допустимой - 0,3 мм/год.

При очистке газа водными растворами аминов коррозия происходит по всему тракту поглотительного раствора. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зонах с максимальной концентрацией кислых газов и максимальной температурой, поэтому в промышленных условиях наиболее интенсивной коррозии обычно подвержены теплообменники, кипятильники, конденсаторы, десорберы.

Обычно основное оборудование установок очистки газа изготавливается из углеродистой стали и лишь наиболее подверженные коррозии узлы (трубные пучки теплообменников, кипятильников, холодильников) из нержавеющей стали, скорость коррозии которой в 10-100 раз ниже, чем углеродистой стали.

Таблица 1. Скорость коррозии стали 20 в различных абсорбентах ($p=50$ МПа, $t = 90$ °С, $\Sigma a = 0,5$ моль/моль, $H_2S/CO_2 = 2:1$)

Абсорбент, % мас.	Скорость коррозии, мм /год
ДЭА (40 %)	0,06
МДЭА (40 %)	0,074
МДЭА + ДЭА (40 %)	0,07
Укарсол-702 (70 %)	0,05

Абсорберы обычно не корродируют, хотя бывают случаи коррозионного растрескивания при определенных условиях. Одним из средств борьбы с растрескиванием является отжиг сварных швов.

Термообработке подвергаются и сами колонны. Срок службы абсорберов и десорберов поддерживается увеличением толщины стенок при их изготовлении.

В теплообменниках трубные пучки корродируют как со стороны насыщенного, так и регенерированного раствора, что объясняется высоким содержанием кислых

газов в растворе и неполной их отпаркой из раствора. При этом особенно интенсивная коррозия происходит в высокотемпературной секции теплообменников, в которых раствор перегревается выше температуры кипения и происходит десорбция кислых газов. Кожухи из углеродистой стали обычно корродируют значительно слабее.

Особенно агрессивны условия работы кипятильников (рибойлеров), что связано с тем, что в них зачастую происходит отпарка значительного количества CO_2 при температуре около 130°C , и образуются застойные зоны, содержащие CO_2 и продукты деструкции амина.

Подвержены коррозии и конденсаторы-холодильники парогазовой смеси, выходящей из десорбера. Добавление этаноламина (до 1%) в газообразную систему $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{S} - \text{CO}_2$ приводит к значительному ослаблению коррозии углеродистой стали. Поэтому, в последнее время охлаждение парогазовой смеси проводится в верхней части десорбера путем непосредственного контакта с флегмой, циркулирующей в замкнутом контуре.

Ниже приведены мероприятия по борьбе с коррозией на аминовых установках очистки газа.

На стадии эксплуатации:

- поддержание низких скоростей в теплообменниках амин/ /амин;
- циркуляция насыщенного раствора амина по трубам теплообменника, а регенерированного раствора - в межтрубном пространстве;
- поддержание повышенного давления в теплообменниках с целью предотвращения выделения из раствора кислых газов при снижении давления и повышении температуры насыщенного раствора;
- применение ингибиторов коррозии, особенно при высокой степени насыщения амина кислыми газами ($>0,5$ моль /моль).
- На стадии проектирования и изготовления:
 - правильный выбор рабочего раствора и конструкции оборудования;
 - правильный выбор металла для изготовления оборудования и трубопроводов;
 - термообработка сварных соединений. [4]

Главным требованием для ослабления коррозии является хорошее качество поглотительного раствора (снижение содержания в растворе продуктов побочных реакций - не более 0,2 %, а также солей жесткости и механических примесей) это достигается путем непрерывного вывода примесей из раствора на фильтрацию.

Литература:

1. Лутошкин Г.С. Дюнушкин И.И. Сборник задач по сбору и подготовке нефти, газа и воды на промыслах. Учебное пособие для ВУЗов. М., Недра, 1985 г. 135 стр.
2. Алхазов Т.Г., Амиргулян Н.С. Сернистые соединения природных газов и нефтей. М., Недра. 1989
3. Агаев Г.А., Черномырдин В.С. // Современные способы очистки природного газа от меркаптанов. М., изд. ВНИИГазпром, 1981, вып.2
4. Берлин М.А., Гореченков В.Г., Волков н.п. «Переработка нефтяных и природных газов» М., Химия. 1981.