

**ПРИЧИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОЦЕССА
ОЧИСТКИ КОКСОВОГО ГАЗА РАСТВОРОМ
МОНОЭТАНОЛАМИНА (ОБЗОР). СООБЩЕНИЕ 1.**

© 2011 Банников Л.П., к. т. н.,
Костенко А.В. (УХИН)

**Нерастворимые загрязнители, загрязнители от
пополняющей воды, продукты окислительной
деградации раствора**

В статье рассмотрены процессы, приводящие к образованию отходов аминной очистки коксового газа на стадии регенерации поглотительного раствора.

The article examines the processes leading to the formation of waste in process of coke oven gas amine purification on the stage of absorbent solution regeneration.

Ключевые слова: сероочистка, моноэтаноламин, отходы, вспенивание, окислительная деградация, соли, термостабильность.

.....



Аминовые процессы очистки газов от сероводорода, диоксида углерода и попутных кислых примесей применяют в промышленности начиная с 1930 г., когда впервые была разработана и запатентована в США схема аминовой установки с фенилгидразином в качестве абсорбента [1]. Процесс был усовершенствован применением в качестве поглотителя водных растворов алканоломинов. Последние, являясь слабыми основаниями, вступают в реакцию с кислыми газами H_2S и CO_2 , за счет чего происходит очистка газа. Образующиеся соли при нагревании насыщенного раствора легко разлагаются.

Наиболее известными этаноламинами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 , являются: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), дигликольамин (ДГА), диизопропаноламин (ДИПА), метилдиэтаноламин (МДЭА).

Что касается коксохимических предприятий Украины, то в настоящее время эксплуатируется моноэтаноламиновая очистка газа от сероводорода на Баглейском коксохимическом заводе, запроектированы и строятся установки на Ясиновском, Макеевском, Енакиевском и Днепропетровском коксохимических заводах.

Преимуществами установок очистки газа аминными растворами являются:

- высокая степень извлечения сероводорода;
- высокие сероемкость и щелочность поглотителя;
- простота эксплуатации оборудования;
- незначительные затраты на оборудование.

Типичная схема моноэтаноламиновой очистки газа [2] приведена на рис. 1.

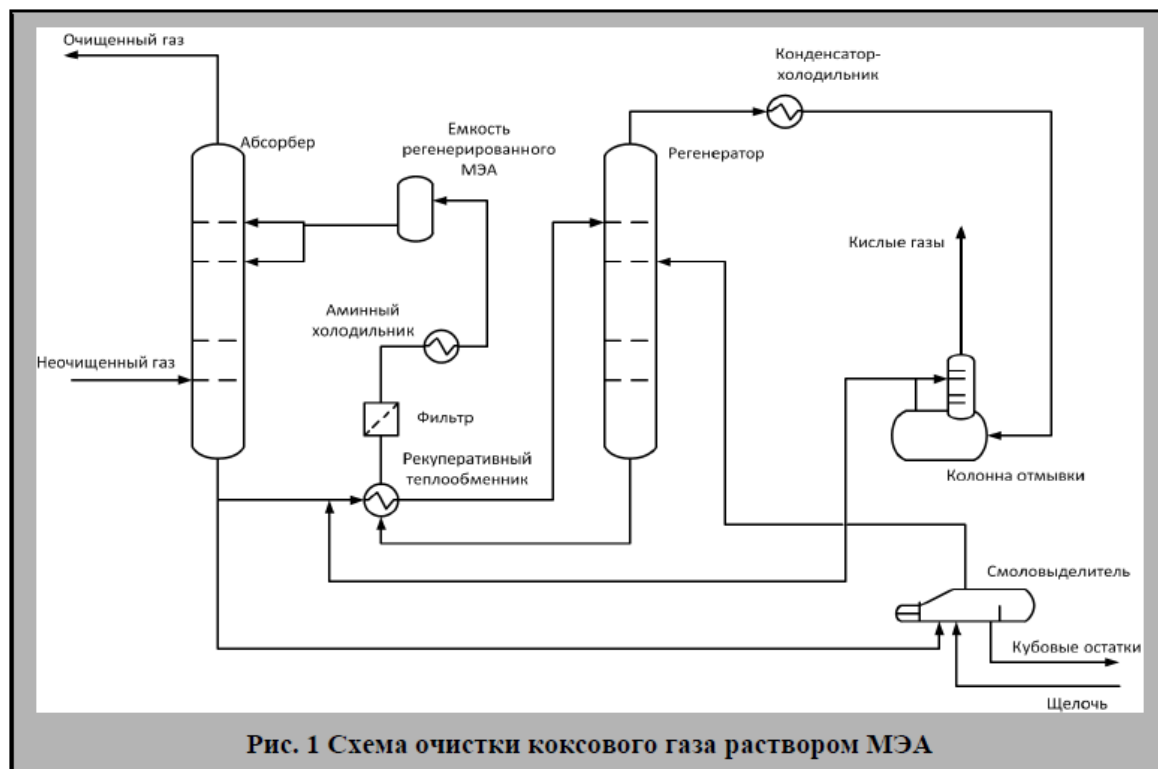


Рис. 1 Схема очистки коксового газа раствором МЭА

Одной из основных проблем, возникающих при очистке газа аминными поглотителями (в частности – МЭА), является образование и накопление термически стабильных солей органических и неорганических кислот, загрязненных продуктами полимеризации и деградации абсорбента. Термически стабильные соли МЭА связывают абсорбент, уменьшая его химическую емкость, увеличивают электрическую проводимость регенерированного раствора, делая его более коррозионно активным. Кроме того, они понижают pH поглотительного раствора и образуют комплексы железа, что также увеличивает коррозию оборудования.

Для восстановления поглотительных способностей раствора в отечественной практике аминной очистки коксового газа применяют метод периодической вакуум-разгонки. 35-40 м³ поглотительного раствора периодически выводят на восстановление, добавляют в него щелочь в расчете 0,6-1,2 моля на моль связанного МЭА и отгоняют под вакуумом с паром до содержания МЭА в дистилляте не менее 5 г/л [3]. В результате образуется смесь натриевых солей неорганических и органических кислот и смолистых соединений, которые и являются собственно отходами МЭА-очистки.

Аминовый поглотитель является органическим основанием, поэтому отходы от процесса сероочистки являются органическими веществами:

- нерегенерируемыми солями сильных кислот,
- веществами с меньшей, чем у амина, молекулярной массой (продукты распада),
- с большей, чем у амина, молекулярной массой (продукты полимеризации).

Идентификация продуктов распада и полимеризации весьма затруднительна и требует дорогостоящих определений. В частности, среди продуктов полимеризации

выявлены пятнадцатичленные циклические краун-эфиры [4].

Термически стабильные соли поддаются аналитическому определению. К термически стабильным солям аминной очистки природного газа относят: нитраты (NO_3^-); нитриты (NO_2^-); формиаты (CHO_2^-); оксалаты ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$); ацетаты ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$); сульфаты (SO_4^{2-}); сульфиты (SO_3^{2-}); тиосульфаты ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$); тиоцианаты (SCN^-).

Процесс образования отходов МЭА-очистки коксового газа от сероводорода упрощенно можно представить в виде следующих стадий:

- взаимодействие моноэтаноламина с кислыми компонентами и кислородом коксового газа в абсорбере;
- взаимодействие МЭА с углеводородами коксового газа;
- взаимодействие моноэтаноламина с загрязняющими веществами воды (хлориды, сульфаты, соли жесткости, щелочные металлы), используемой для пополнения потерь МЭА;
- образование продуктов деградации при регенерации раствора в десорбере;
- образование натриевых солей в кубе периодической вакуум-разгонки, термическая деградация моноэтаноламина при высокой температуре процесса.

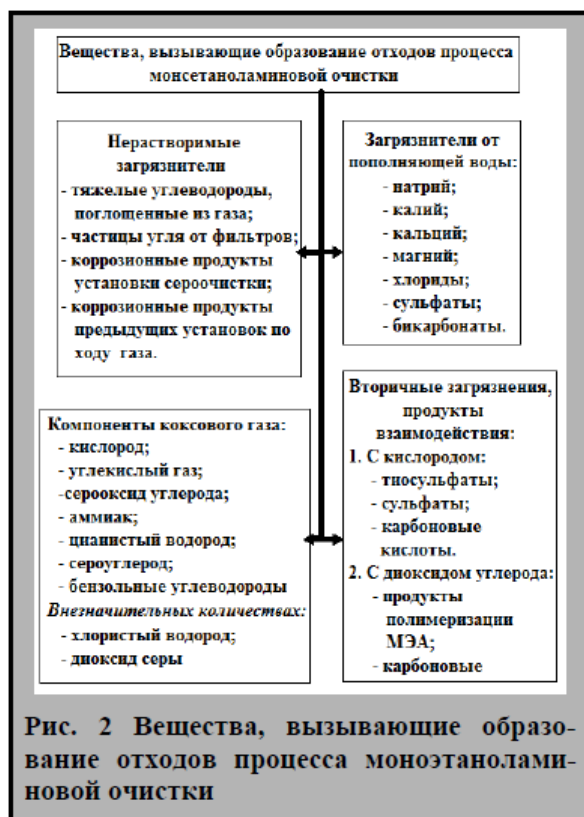
Обработка щелочью приводит к образованию солей с низкой растворимостью, обладающих повышенными коррозионными свойствами.

Процесс образования отходов происходит в течение определенного промежутка времени. Первоначальными признаками накопления продуктов деградации является вспенивание раствора. Причиной вспенивания также могут быть растворенные тяжелые углеводороды, избыток антивспенивающего компонента в растворе.

Определенное количество пены над тарелкой абсорбера является обычным

явлением. Но эта пена нестабильна, и быстро превращается в раствор. Нарушение режима наблюдается при переходе стабильного пенообразования с нижней тарелки к верхней.

Потемнение поглотительного раствора свидетельствует о появлении растворимых продуктов деградации раствора. Нерастворимые вещества могут являться продуктами коррозии оборудования. Мельчайшие темные твердые частицы как правило являются продуктами термической деградации раствора.



С увеличением концентрации продуктов деградации раствора происходит автокаталитическое ускорение реакций их накопления. Процесс сопровождается ухудшением абсорбционной емкости раствора, усилением его коррозионной активности, вспени-

ваемостью раствора, повышением вязкости и плотности, выпадением осадка, ухудшением процессов теплопередачи. Накопление продуктов деградации также оказывает каталитический влияние на кинетику сорбции CO_2 [5].

На рис. 2 представлена упрощенная схема образования отходов.

Нерастворимые загрязнители могут вызвать вспенивание абсорбционного раствора и загрязнять поверхности теплопередачи и аппаратуру. Вспенивание приводит к снижению эффективности очистки, потерям амина, уменьшению производительности по газу и т.д.

Различают первичные вспенивающие агенты и вторичные [6, 7]. В состав молекулы первичного загрязнителя входит гидрофильная и гидрофобная группа. Первичные агенты являются поверхностно-активными веществами, происхождение которых часто трудно определить. Для вспенивания наличие первичных агентов обязательно.

Ко вторичным агентам, вероятно, можно отнести нафталин, смолы и бензольные углеводороды. Они могут усиливать действие первичных. Часто концентрации первичных агентов не хватает для заметного вспенивания, но в присутствии вторичного агента процесс вспенивания протекает достаточно бурно. Для предотвращения усиления вспенивания вторичными агентами необходимо предотвратить их конденсацию в поглотительном растворе. Для этого температуру газа следует держать выше температуры поглотительного раствора на 6-10 °С. Вторичными агентами также могут быть твердые и жидкие загрязнения, которые можно удалять фильтрацией раствора на угольных или механических фильтрах [8].

Для удаления крупных молекул поверхностно-активных веществ и углеводородов используют угольные фильтры. Механические фильтры используются для первоначальной очистки сильно загрязненных

растворов, а также для тонкой очистки с размером фильтрующего элемента 10 мкм. В процессе эксплуатации фильтры обеспечивают нормальную эксплуатацию процесса абсорбции, однако, при появлении вспенивания могут использоваться антивспенивающие добавки (обычно на основе силикона) [3, 6].

Загрязнители от пополняющей воды вызывают быстрое накопление нелетучих примесей в растворе. Вода для приготовления раствора должна быть настолько чистой, насколько это позволяют условия производства. При использовании воды, прошедшей ионную подготовку, накопление загрязнений происходит медленно. Раствор моноэтаноламина, содержащий соли природной воды, в горячем регенерированном абсорбенте вызывает коррозию, так как обладает в этих условиях повышенной электрической проводимостью. Ионы кальция вызывают осаждение карбонатов, образующихся при поглощении CO_2 из коксового газа. Ионы кальция и магния могут осаждать многозарядные анионы. Хлориды вызывают

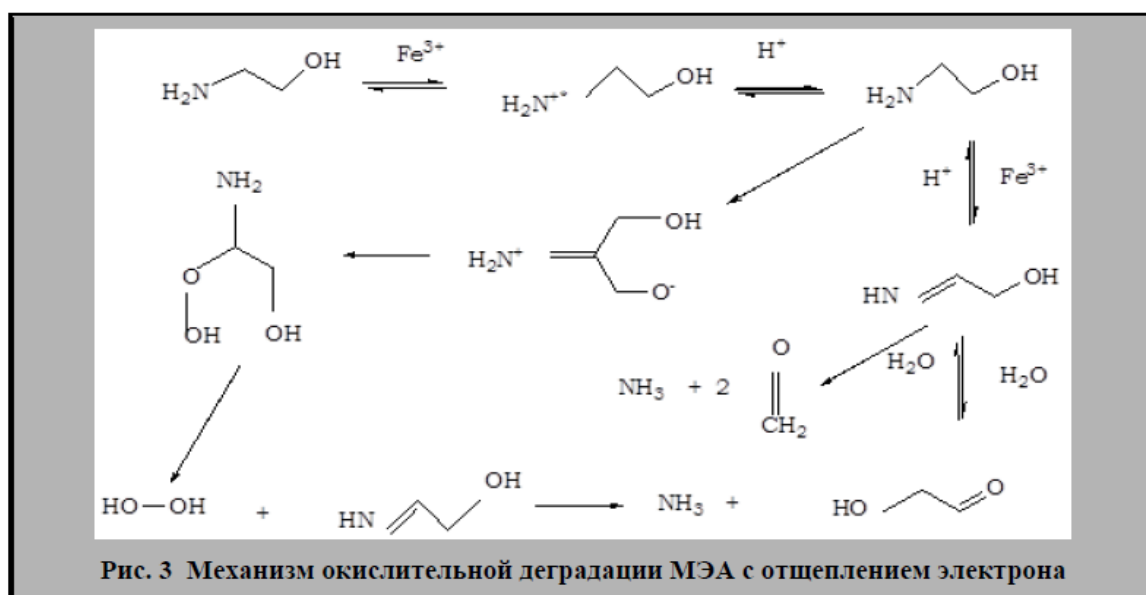
коррозию нержавеющих сталей (трубчатки кипятильника). Общая концентрация растворенных солей не должна превышать 100 ppm [9].

Продукты взаимодействия с кислородом

Кислород вызывает окислительную деградацию поглощающего раствора, продукты которой, в свою очередь, вызывают коррозию аппаратуры. Содержащиеся в растворе ионы железа (продукты коррозии) являются катализаторами окислительной деградации раствора МЭА [10].

Ингибиторы коррозии на основе меди также катализируют процессы окислительной деградации раствора [10].

Основной реакцией окисления молекулы МЭА является ее дефрагментация с образованием аммиака. В настоящее время известны два объяснения механизма окисления: с отщеплением электрона от свободной пары электронов у атома азота и с отщеплением атома водорода от азота, α -углерода, β -углерода. Механизм окисления с удалением электрона [11] показан на рис. 3.



Лимитирующей стадией окислительной деградации с отщеплением электрона является собственно отщепление электрона с помощью Fe^{3+} , отщепление водорода происходит быстрее. Образовавшийся аминовый радикал теряет водород с образованием иминового радикала. Образующийся имин при взаимодействии с водой образует аммиак и альдегид. Существует предположение, что иминовый радикал может взаимодействовать с кислородом с образованием аминокпероксидового радикала. После взаимодействия последнего с молекулой МЭА в конечном счете образуется аммиак и альдегид.

На рис. 4. показан механизм окисления МЭА с удалением водорода [12].

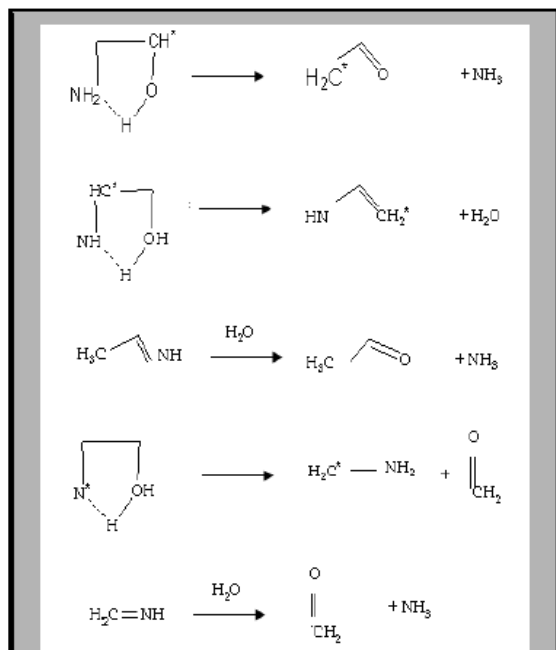


Рис. 4 Механизм окислительной деградации МЭА с отщеплением водорода (механизм Петряева)

По механизму, представленному на рис. 4, при $\text{pH} > 6$ в водных растворах моноэтанол-

ламин образует с помощью водородной связи циклическое соединение. При наличии свободного радикала может произойти отщепление водорода от атома азота, либо от α -углерода или β -углерода. Новообразованный радикал образует циклическую структуру, которая приводит к разрыву связи $\text{N}-\text{C}$.

В результате окисления молекулы МЭА образуются аммиак и альдегид. Установлено [13], что альдегиды подвержены автоокислению в присутствии кислорода с образованием карбоновых кислот. Так как раствор МЭА имеет pH около 9-12, карбоновые кислоты диссоциируют с образованием термически стабильных солей МЭА. В результате часть свободного МЭА связывается и химическая емкость поглощающего раствора падает.

Условно реакцию окисления МЭА можно представить следующим образом: $\text{МЭА} + \nu\text{O}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{продукты распада}$. Продукты этой реакции представлены в табл. 1.

Таблица 1

Продукты окисления МЭА

Продукт	Значение стехиометрического коэффициента ν
Ацетальдегид	0
Формальдегид	0,5
Уксусная кислота	0,5
Гидроксиацетальдегид	0,5
Гликолевая кислота	1,0
Муравьиная кислота	1,5
СО	1,5
Щавелевая кислота	2,0
СО ₂	2,5

Исследованиями компании The Dow Chemical Co. [5], проводившей с помощью ионной хроматографии определение продуктов распада раствора (и, соответственно, содержания аммиака в газовой фазе), установлено наличие ацетатов, форматов,

гликолятов. Показано, что окисление раствора моноэтаноламина происходит быстрее в ненасыщенном растворе, чем в насыщенном; основным продуктом окисления являются формиаты. Результаты этих исследований представлены в табл. 2.

В работе [10] установлены некоторые закономерности окислительной деградации раствора МЭА. Скорость этого процесса увеличивается с увеличением температуры и парциального давления кислорода в очищаемом газе. С ростом концентрации МЭА в растворе скорость окислительной деградации уменьшается. Скорость этого процесса также понижается в ряду: ненасыщенный раствор МЭА в присутствии $O_2 \rightarrow$ насыщенный раствор в присутствии $O_2 \rightarrow$ насыщенный раствор без доступа O_2 .

В ядерном подводном флоте США для очистки воздуха от диоксида углерода применялся раствор моноэтаноламина [14, 15]. В ходе испытаний, проведенных Girdler Corporation, был отмечен резкий запах аммиака – продукта распада моноэтаноламина. Исследования показали, что присутствовавшие в нержавеющей стали железо, хром, никель катализировали процесс распада. Ионы меди, попадавшие в раствор из медных водопроводных труб, весьма

интенсивно катализировали процесс окисления. Сделан вывод о недопустимости применения медьсодержащих материалов. Выявлены ингибиторы процесса окисления раствора МЭА. Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА) как хелатообразующий агент связывает ионы меди и других металлов-катализаторов. Мононатриевая соль N, N-диэтанолглицина служит пероксидным поглотителем, ингибируя тем самым процесс окисления.

В работе [11] определены скорости окислительной деградации в присутствии катализаторов. Растворенное железо в пределах концентраций $(0,0001-3,2) \times 10^{-3}$ моль катализирует окисление с $0,12 \times 10^{-3}$ до $1,1 \times 10^{-3}$ моль NH_3 на литр раствора в час. При весовом соотношении 100:1 моноватриевой соли N, N-диэтанолглицина к растворенному железу скорость деградации снижается вдвое. При соотношении ЭДТА:Fe = 22,5:1 скорость деградации снижается на 40 %.

Ванадий показал себя как катализатор процесса окисления раствора МЭА [16].

Кислород служит окислителем сероводорода в конечном счете до тиосульфата, при определенных условиях до сульфатов. Данные соли являются термически стабильными и уменьшают химическую емкость абсорбента.

Таблица 2

Сравнение интенсивности образования продуктов окисления моноэтаноламина (анионов) при продувке воздухом*

Раствор	Скорость образования, моль $\times 10^{-6}$ на кг раствора в час				
	ацетаты	формиаты	гликоляты	оксалаты	сумма анионов
20 %-й раствор МЭА, ненасыщенный	1,4	27,3	19,5	0,0	48,2
20 %-й раствор МЭА, степень карбонизации 0,25 моль CO_2 на моль раствора	1,5	13,5	0,0	0,0	18,0

* Продолжительность продувки – 28 суток, температура процесса – 82 °С, количество раствора – 935 г.

Выводы

Описанные выше процессы приводят к образованию и накоплению термически стабильных солей органических и неорганических кислот, загрязненных продуктами полимеризации и деградации абсорбента. Термически стабильные соли МЭА связывают абсорбент, уменьшая его химическую емкость, увеличивают электрическую проводимость регенерированного раствора, делая его более коррозионно активным. Кроме того, они понижают pH поглотительного раствора и образуют комплексы железа, еще более увеличивая коррозию.

В настоящее время в мировой практике основное внимание уделяется изучению механизмов взаимодействия аминов с диоксидом углерода, кислородом, а также термической деградации аминов применительно к улавливанию кислых и серосодержащих газов нефтехимических, газовых и азотных предприятий. Однако до сих пор малоизученными остаются процессы деградации аминовых поглотителей при очистке коксового газа, вызывающие образование нерегенерируемых соединений. Значительная часть продуктов деградации аминов остается неидентифицированной.

Установление механизма реакций деградации аминовых поглотителей при очистке коксового газа и идентификация образующихся при этих реакциях соединений позволит:

- оптимизировать процесс очистки газа аминовыми поглотителями;
- снизить количество отходов;
- снизить расход дорогостоящего поглотителя;
- снизить коррозию оборудования;
- упростить обслуживание оборудования, сократить операции по ремонту и чистке от отложений;
- снизить вспениваемость раствора;

– квалифицированно утилизировать образующиеся отходы.

Библиографический список

1. Пат. 1783901 США, МКИ B01D53 / 14. *Process for separating acidic gases / Roger, Bottoms R.*; заявитель и патентообладатель GIRDLER CORP (США). – № 486918; заявл. 07.10.1930; опубл. 02.12.1930. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.freepatentsonline.com/1783901.html>.
2. Коуль А.Л. Очистка газа / А.Л. Коуль, Ф.С. Ризенфельд. – М.: Недра, 1968. – 394 с.
3. Очистка технологических газов [под ред. Т.А. Семенов и И.Л. Лейтеса]. – М.: Химия, 1977. – 488 с.
4. Lawal O. Pathways and Reaction Products for the Oxidative Degradation of CO₂ Loaded and Concentrated Aqueous MEA and MEA/MDEA Mixtures During CO₂ Absorption from Flue Gases / O. Lawal, A. Bello, R. Idem // 7th Intern. Conf. on Greenhouse Gas Control Technologies. – 2005. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://uregina.ca/ghgt7/PDF/papers/nonpeer/235.pdf>.
5. Chi Q.S. Oxidative Degradation of Monoethanolamine. M.S. Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Texas at Austin, Austin, TX, 2000. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://research.engr.utexas.edu/rochelle/images/stories/publications/Chi_Thesis_2000.pdf.
6. Pauley C.R. Analysis of Foaming Mechanisms in Amine Plants / C.R. Pauley, R. Hashemi, S. Caothien. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.pall.com/pdfs/Fuels-and-Chemicals/GDS120.pdf>.
7. Stewart E.J. Reduce Amine Plant Solvent Losses / E.J. Stewart, R.A. Lanning. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ineosllc.com/pdf/Hc%20Processing%20May-June%201994.pdf>.

8. *Addington L. An Evaluation of General "Rules of Thumb" in Amine Sweetening Unit Design and Operation / L. Addington, Ch. Ness. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://bre.com/portals/0/technicalarticles/Addington_Ness_RulesofThumb.pdf.*
9. *DuPart M.S. Understanding Corrosion in Alkanolamine Gas Treating Plants / M.S. DuPart, T.R. Bacon, D.J. Edwards. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ineosllc.com/pdf/Hc%20Processing%20Apr-May%201993.pdf>.*
10. *Goff G. Oxidative Degradation of Aqueous Monoethanolamine in CO₂ Capture Processes: Iron and Copper Catalysis, Inhibition, and O₂ Mass Transfer. Ph.D. Dissertation (2005). – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://research.engr.utexas.edu/rochelle/images/stories/publications/GoffDissertation.pdf>.*
11. *Chi S. Oxidative Degradation of Monoethanolamine / S. Chi; G.T. Rochelle // Ind. & Eng. Chem. Res. – 2002. – Vol. 41(17). – P. 4178-4186.*
12. *Петряев Е.П. Гомолитическое дезаминирование аминокислот / Е.П. Петряев, А.В. Павлов, О.И. Шадыро // Журнал органической химии. – 1984. – Том XX. – Вып. 1. – С. 29-34.*
13. *Fessenden R.J. Organic Chemistry / R.J. Fessenden, J.S. Fessenden. – Pacific Grove, CA: Brooks/Cole Publishing Company, 1994.*
14. *Report: Carbon Dioxide Absorbents, Contract No. NObs-50023, by Girdler Corp., Gas Processes Division, Louisville, KY, for The Navy Department, Bureau of Ships, Washington 25, DC (Code 649P), June 1, 1950a. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/b201764.pdf.*
15. *Blachly C.H. Stabilization of Monoethanolamine Solutions in Carbon Dioxide Scrubbers / C.H. Blachly, H. Raver / U.S. Naval Research Laboratory, Rept. 6189 (December 1964). – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.dtic.mil/dtic/tr/fulltext/u2/609888.pdf.*
16. *Sexton A.J. Catalysts and inhibitors for MEA oxidation / A.J. Sexton, G.T. Rochelle / The University of Texas at Austin, Department of Chemical Engineering. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876610209001568>.*

Рукопись поступила в редакцию 22.06.2011

Как получить

Единственный в Украине специализированный
научно-технический журнал, охватывающий все
аспекты переработки угля.

ул. Веснина 7, 61023 Харьков, Украина,
тел. (057) 704-1319, факс (057) 704-1323,
E-mail: nto@ukhin.org.ua

УглеХимический
журнал

