

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ
ТЕРМОСТАБИЛЬНЫХ СОЛЕЙ В
ПОГЛОТИТЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ
МОНОЭТАНОЛАМИНОВОЙ СЕРООЧИСТКИ
НА ЕГО КОРРОЗИОННУЮ АКТИВНОСТЬ**

**THE RESEARCH OF INFLUENCE OF
THERMALLY STABLE SALTS IN ABSORBING
SOLUTION OF MONOETHANOL AMINE
DESULFURIZATION ON ITS CORROSIVE
ACTIVITY**

© 2013 Костенко А.В.,
Банников Л.П., к.т.н.,
Нестеренко С.В., к.т.н. (ГП «УХИИ»)

Kostenko A.V.,
Bannikov L.P. PhD in Technical Sciences,
Nesterenko S.V. PhD in Technical Sciences
(SE "UKHIN")

Проведены исследования проб регенерированного моноэтанолминового раствора сероочистной установки и модельных растворов моноэтанолмина с целью установления зависимости коррозионной активности растворов МЭА от содержания термостабильных солей.

The samples of regenerated monoethanol amine solution of desulfurization unit and standardized test solution of monoethanol amine are researched to establish dependence between corrosive activity of MEA solution and thermally stable salts content.

Ключевые слова: моноэтаноламин, регенерированный раствор, коррозионная активность, термостабильные соли.

Keywords: monoethanol amine, regenerated solution, corrosive activity, thermally stable salts.

Очистка коксового газа растворами аминов в настоящее время получает на Украине все большее распространение. Одним из основных преимуществ этого способа является высокая эффективность при низких капитальных затратах вновь строящихся установок. Однако эксплуатация моноэтанолминовых (МЭА) сероочистных установок сопряжена с двумя основными проблемами: с потерями МЭА на образование нерегенерируемых соединений и с коррозионной активностью поглотительного раствора по отношению к конструкционным металлам. Возникает естественный вопрос: есть ли связь между этими двумя проблемами, и в какой степени они взаимосвязаны?

Термически стабильные соли (ТСС) – это балластные соединения, образующиеся в результате протекания окислительных процессов. Данные соединения являются солями более сильных кислот, чем угольная, поэтому при регенерации они не разлагаются и накапливаются в растворе. ТСС связывают часть свободного МЭА и требуют дополнительного пополнения поглотителя для восстановления абсорбционных свойств раствора. В итоге в растворе находится часть связанного МЭА в виде ТСС. Подобные соединения ухудшают степень очистки газов в сходных процессах: в очистке коксового газа от сероводорода раствором соды [1] и в очистке отходящих газов сульфитом натрия от SO_2 [2].

Однако влияние ТСС на процесс МЭА-очистки не столь однозначно: согласно [3] ТСС являются весьма эффективными усилителями процесса регенерации раствора, хотя и отмечается некоторое их негативное влияние на процесс абсорбции. Для улучшения регенерации в некоторые композиции аминов специально вводят фосфорную кислоту с образованием соответствующей термостабильной соли [4].

Результаты многих исследований демонстрируют отрицательное влияние содержания ТСС на общую коррозионную активность раствора [5-7]. Коррозионная активность солей связана с их способностью понижать pH раствора амина, увеличивать электропроводность раствора, а также со способностью образовывать хелатные комплексы с железом, что разрушает защитную пленку на поверхности металлов. В связи с комплексным влиянием ТСС на процессы коррозии, механизм их влияния остается до конца неясным [4].

Задачей настоящего исследования является установление взаимосвязи содержания ТСС и скорости коррозии конструкционных сталей в растворе МЭА.

Таблица 1

**Результаты анализов основных показателей проб регенерированного
раствора МЭА-очистки**

Номер пробы	Содержание, г/л					Нагрузка по кислым газам, моль/моль МЭА
	свободного МЭА	CO ₂ ,	H ₂ S	общего МЭА	термостабильных солей в пересчете на связанный МЭА	
1	96,38	2,62	1,44	130,98	34,6	0,0475
2	121,8	2,52	0,6	188,9	67,1	0,0242
3	60,9	0,27	0,274	138,8	77,9	0,0062
4	115,9	2,45	1,18	203,9	88,0	0,0271
5	147,5	1,73	0,07	258,7	111,2	0,0098

Таблица 2

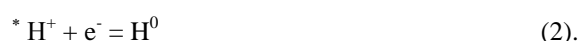
**Результаты потенциостатических испытаний проб регенерированного
раствора МЭА-очистки**

Номер пробы	Потенциал свободной коррозии, В	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)
1	0,438	2,512
2	0,490	2,183
3	0,595	1,567
4	0,387	1,082
5	0,210	0,394

Большинство коррозионных процессов протекают по электрохимическому механизму на поверхности металла в растворе электролита. Скорость коррозии определяется протеканием двух сопряженных электрохимических полуреакций: анодной и катодной. По анодной полуреакции происходит окисление металла:



По катодной полуреакции происходит восстановление окислителя с выделением атомарного водорода:



Водород может соединяться с образованием молекулы, либо внедряться в структуру металла [4].

В результате работы образующейся микрогальванической пары возникает электрический ток:



Так как в основе коррозионных процессов лежат электрохимические реакции, оценить скорость коррозии можно потенциостатическим методом. Последний дает возможность целенаправленно изменить потенциал образца металла и измерить силу тока, пропорциональную скорости электрохимической реакции, как функцию электродного потенциала.

Для исследования был взят регенерированный поглотительный раствор функционирующей МЭА-очистки коксового газа. В пробах регенерированного раствора проведено определение содержания общего и свободного моноэтаноламина, CO₂ и H₂S по методикам УХИНа. Содержание термостабильных солей в пересчете на МЭА вычислено по разности определений общего и свободного МЭА (табл. 1).

Скорость коррозии углеродистой стали в растворах МЭА определяли с помощью ускоренного потенциостатического метода. Измерения выполнялись в стандартной стеклянной трехэлектродной ячейке с разделенными электродами. Рабочим электродом служил образец из углеродистой стали ВСт3 с рабочей поверхностью 0,5 см², запрессованный во фторпластовый держатель. Электрод сравнения – насыщенный хлорид-серебряный (ХСЭ) типа ЭВЛ-1М3; вспомогательный электрод – из платиновой проволоки. Раствор термостатировался при 95±2 °С с помощью термостата U10, перемешивание раствора осуществлялось магнитной мешалкой. Снятие поляризационных кривых выполняли на потенциостате П-5827, работающем в потенциодинамическом режиме при скорости развертки 3 В/ч.

Плотность коррозионного тока пропорциональна скорости коррозии металла в исследуемой среде, которую определяли экстраполяцией Тафелевских участков полученных поляризационных кривых до значения стационарного потенциала коррозии.

Скорость коррозии металла в исследуемых растворах оценивали по формуле (4):

* В условиях регенерации поглотительного раствора МЭА.

$$K_m \left[\frac{\text{г}}{(\text{м}^2 \cdot \text{ч})} \right] = \frac{i \cdot A}{n \cdot 2,68 \cdot 10^{-2}}, \quad (4)$$

где: A – атомная масса железа;

n – число передаваемых электронов электрохимической реакции растворения металла;

i – плотность тока коррозии, А/см^2 .

Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Некоторые из полученных поляризационных кривых представлены на рис. 1.

Из полученных данных следует, что высокому содержанию ТСС соответствуют низкие концентрации сероводорода в регенерированном растворе (см. рис. 2). Это положительно сказывается на степени очистки газа от H_2S . С повышением концентрации ТСС растет температура кипения раствора, что приводит к сообщению дополнительного количества тепла, необходимого для более глубокой регенерации.

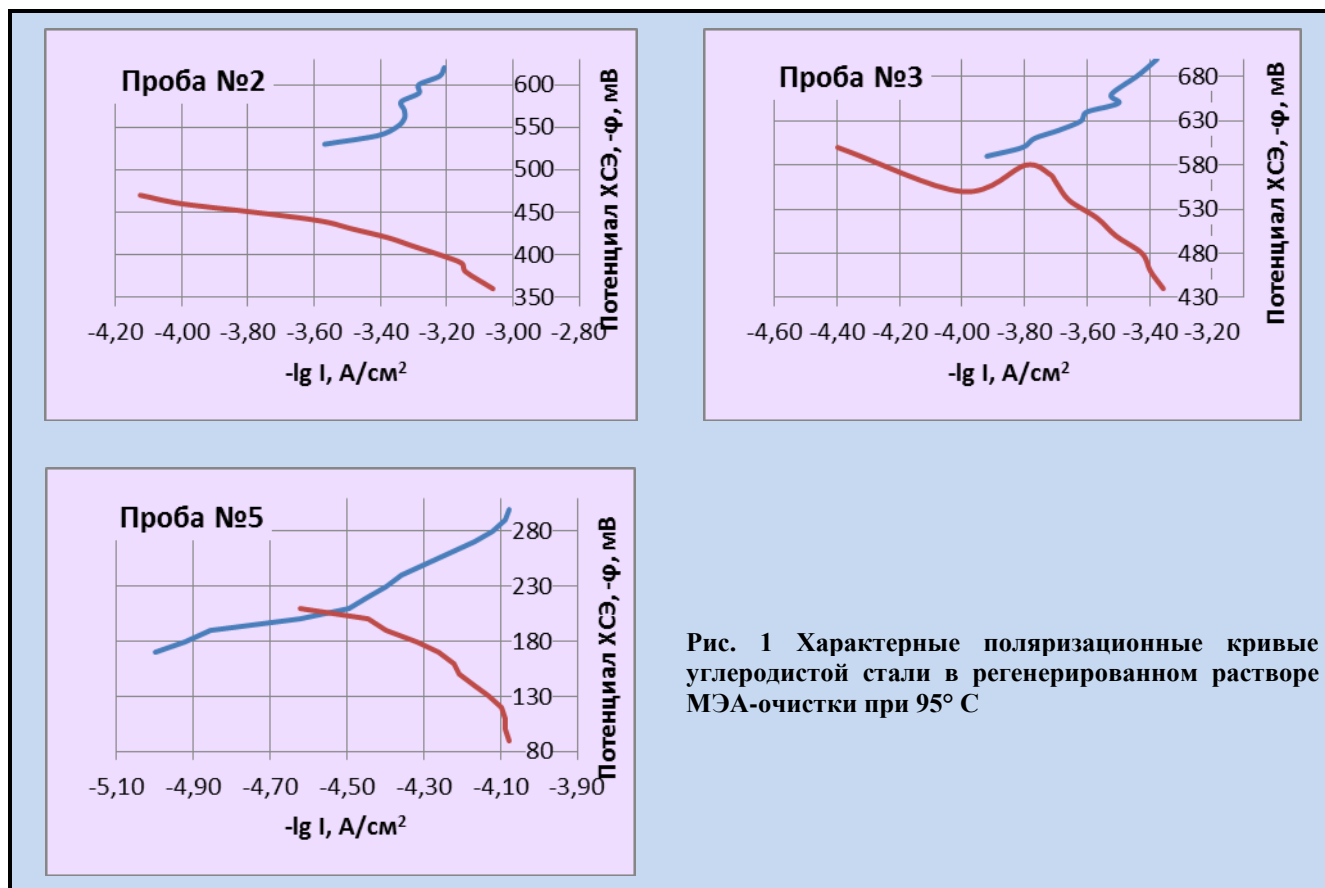


Рис. 1 Характерные поляризационные кривые углеродистой стали в регенерированном растворе МЭА-очистки при 95° С

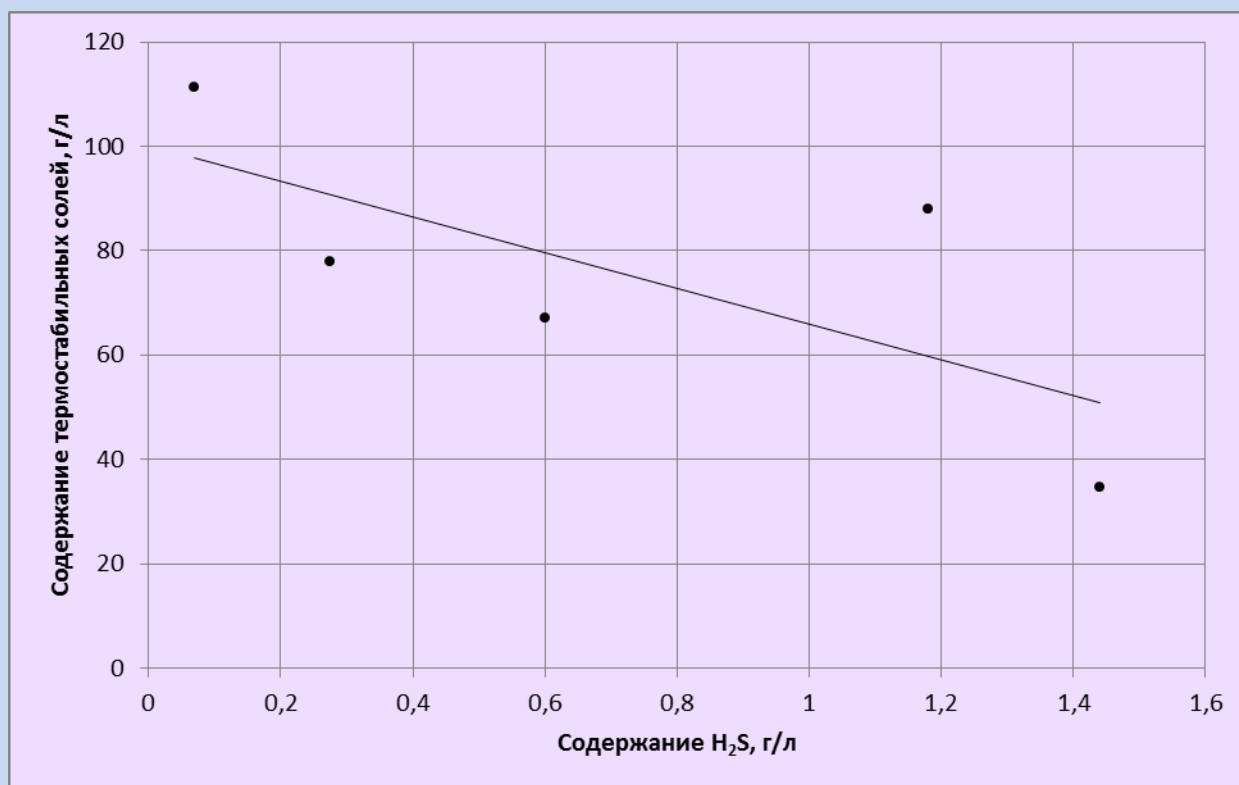


Рис. 2 Зависимость содержания термостабильных солей от содержания сероводорода в поглотительном растворе

На рис. 3 показано влияние основных факторов технологического режима на скорость коррозии конструкционной стали, которые необходимо рассматривать в комплексе. Повышение концентрации свободного МЭА и увеличение содержания ТСС в поглотительном растворе теоретически должно сопровождаться увеличением скорости коррозии. Однако исходя из полученных данных, рост содержания кислых газов (сероводорода и CO_2) является наиболее весомым в формировании общей коррозионной активности рабочего раствора.

Кроме того, скорость коррозии конструкционной стали в промышленных условиях увеличивается с ростом температуры поглотительного раствора и скорости движения потока жидкости [4].

Для сравнения влияния концентрации МЭА и содержания ТСС на коррозионную активность

рабочего раствора были приготовлены модельные растворы. Для их приготовления использовали промышленный поглотительный раствор МЭА-сероочистки и водный раствор моноэтаноламина (концентрация МЭА – 15 %) в различных пропорциях.

Характеристика и результаты испытания модельных растворов приведены в табл. 3.

Результаты определения показывают, что концентрация МЭА в растворе оказывает более значимое влияние на скорость коррозии, чем содержание ТСС. С увеличением концентрации МЭА и соответствующим ростом pH раствора скорость коррозии увеличивается, несмотря на трехкратное снижение содержания ТСС. Установлено [8], что повышение концентрации МЭА с 30 до 50 % приводит к увеличению скорости коррозии углеродистой стали в 2,5 раза.

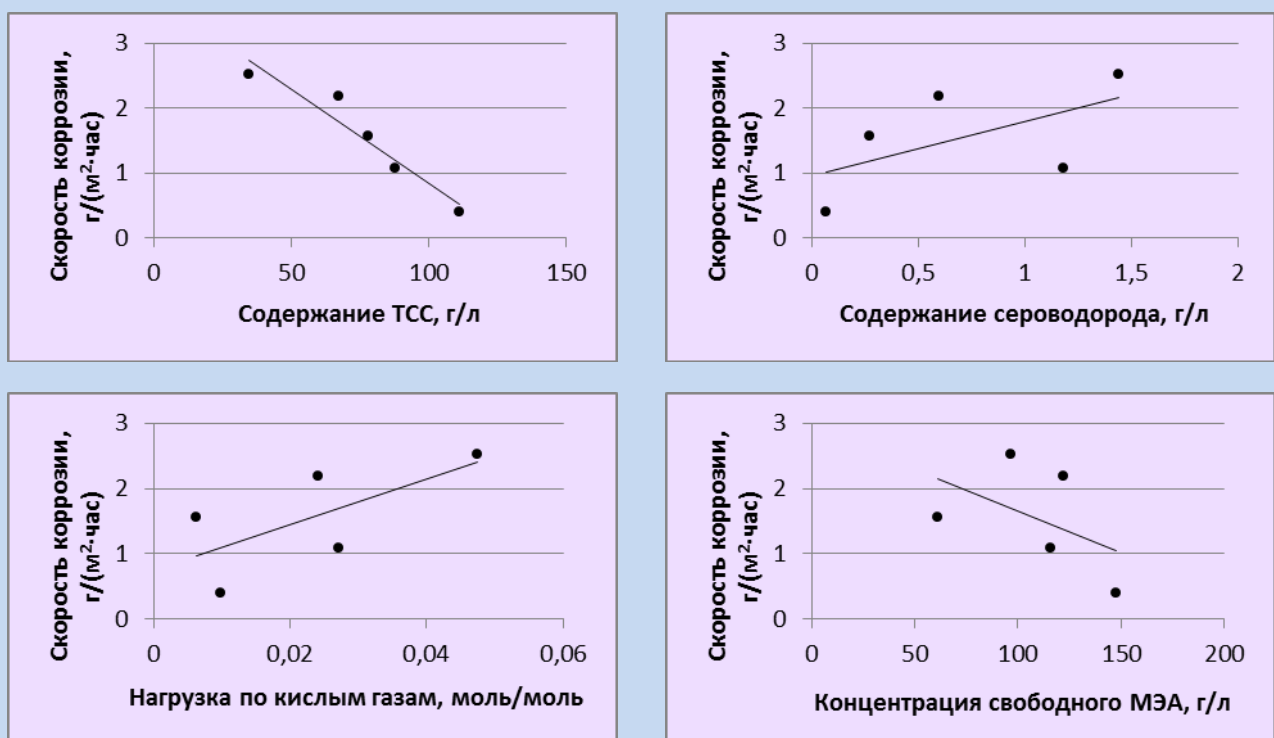


Рис. 3 Зависимость скорости коррозии от характеристик состава поглотительного раствора

Таблица 3

Раствор	рН р-ра	Потенциал свободной коррозии, В (хлорид-серебряный электрод)	Скорость коррозии углеродистой стали, г/(м²·ч)	Содержание термостабильных солей в пересчете на МЭА, г/л
Поглотительный раствор	9,73	0,210	0,394	111,2
75% рабочего + 25 % реактивного	9,88	0,285	0,385	83,4
50 % рабочего + 50 % реактивного	10,02	0,305	0,556	55,6
25% рабочего + 75% реактивного	10,28	0,365	0,569	27,8

Выводы

1. Скорость коррозии углеродистой стали, определенная ускоренным потенциостатическим методом, в основном определяется концентрацией кислых газов и моноэтаноламина в рабочем растворе. Влияние содержания ТСС на скорость коррозии в промышленных условиях следует рассматривать только в комплексе с вышеперечисленными факторами, а также с температурой поглотительного раствора и скоростью потока жидкости.
2. Рост концентрации термостабильных солей рабочего раствора МЭА при очистке коксового газа уменьшает абсорбционную емкость раствора, но может способствовать увеличению степени его регенерации.

Библиографический список:

1. **Мараховский Л.Ф.** Растворимость сероводорода в водных растворах карбоната натрия / **Л.Ф.Мараховский, Н.А.Собина, Л.А.Пальченко [и др.]** // Кокс и химия. – 1989. – № 8. – С. 29-31.
2. **Коуль А.Л.** Очистка газа / **А.Л.Коуль, Ф.С.Ризенфельд**. – М.: Недра, 1968. – 394 с.
3. **Weiland R.** Heat stable salt and amine unit performance / **Ralph Weiland** / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.touchbriefings.com/pdf/3106/weiland.pdf
4. **Kohl A.L.** Gas purification / **A.L.Kohl, R.B.Nielsen**. – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.
5. **Dupart M.S.** Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants. Part I / **M.S.Dupart, T.R.Bacon, D.J.Edwards** // Hydrocarbon Processing. – 1993. – № 4. – P. 75-80.
6. **Dupart M.S.** Understanding corrosion in alkanolamine gas treating plants. Part II / **M.S.Dupart, T.R.Bacon, D.J.Edwards** // Hydrocarbon Processing. – 1993. – № 5. – P. 89-94.
7. **Dingman J.C.** Minimize corrosion in MEA units / **J.C.Dingman, D.L.Allen, T.F.Moore** // Hydrocarbon Processing. – 1966. – № 9. – P. 285-290.
8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://ena.chemeng.ntnu.no/trondheimjointabsorptionseminar/grimstvedt_trondheim_150609.pdf

Рукопись поступила в редакцию 06.11.2012

ПАМЯТКА ДЛЯ АВТОРОВ

«Угলেখимический журнал» печатает статьи по своему профилю, не предназначенные для публикации в других изданиях. Рукописи принимаются на русском и украинском языках в электронном виде на дискетах или дисках, выполненных в системах не ниже Windows 2000, XP, или по электронной почте. Объем рукописи с рисунками и таблицами не должен превышать 20 стр. (шрифт «Times New Roman», кегль № 14, один интервал).

Обращаем Ваше **ОСОБОЕ ВНИМАНИЕ**:

– во избежание искажений формата, буквенных символов, уравнений и формул, статьи следует набирать в формате Word 2003 (возможность сохранения текста в подобном формате имеется во всех последующих версиях редактора Word); это относится как к собственно текстовому, так и к формульному и графическому редакторам;

– не следует использовать такие приемы форматирования, как колонтитутлы, мягкий перенос, заголовки (в таблицах), обтекание текстом (рисунков и таблиц), анимацию и др.;

– не допускается представление таблиц, схем и рисунков в формате Excel;

– просим также не подгонять внешний вид статьи под дизайн Угলেখимического журнала: это не облегчает, а затрудняет верстку.

Статья должна сопровождаться индексом УДК, аннотацией на языке оригинала и на английском языке и ключевыми словами. Фамилии авторов приводятся с полным и сокращенным наименованием их организаций. В названии следует избегать слов «к вопросу», «исследование», «изучение», так как все статьи, как правило, пишутся к какому-либо вопросу и являются результатом изучения и исследования. В аннотации не следует повторять названия статьи.

Рисунки и таблицы должны быть компактными, иметь порядковый номер (если их несколько) и заголовок. При наличии одного рисунка (таблицы) слово «рисунок» («таблица») не пишется. На рисунках допускаются минимальные цифровые и текстовые обозначения; поясняющие надписи выносятся в подписи под рисунком или в текст статьи. Минимальный размер шрифта для надписей, а также для буквенных и цифровых обозначений на рисунках – 14. Колонки и горизонтальные линейки в таблицах нумеруются лишь в том случае, если на них даются ссылки в тексте. Таблицы не должны дублировать текстовой или графический материал.

Математические и химические формулы должны начинаться с красной строки и нумероваться арабскими цифрами в круглых скобках у правого поля. Формулы и уравнения являются полноправными членами предложения и подчиняются всем правилам пунктуации.

Можно пользоваться общепринятыми сокращениями. В случае собственных сокращений нужно давать их расшифровку при первом упоминании. Слова «уравнение», «рисунок», «таблица» с цифрами в тексте статьи сокращаются (например, ур. (1), рис. 2, табл. 3).

Литературные ссылки даются в квадратных скобках и нумеруются в порядке цитирования. В таком же порядке они приводятся в библиографическом списке в конце статьи, причем ссылки на иностранные источники даются на языке оригинала. В качестве образца для оформления ссылок просим использовать настоящий номер Угলেখимического журнала.

Для возможной переписки авторы должны указать свой адрес, телефон, e-mail.

РУКОПИСИ, НЕ ОТВЕЧАЮЩИЕ НАСТОЯЩИМ ТРЕБОВАНИЯМ, БУДУТ ВОЗВРАЩАТЬСЯ АВТОРАМ НА ДОРАБОТКУ!!!

Редакция оставляет за собой право проводить сокращение и редакционную правку рукописей.

За содержание статей (достоверность данных, наличие информации, представляющей производственную и коммерческую тайну) ответственность несут авторы.

По всем вопросам обращайтесь в редакцию «Угলেখимического журнала»: ул. Веснина 7, 61023 Харьков, Украина, тел. (057) 704-1319, факс (057) 704-1323, e-mail: nto@ukhin.org.ua

