

**ОЦЕНКА НАПРАВЛЕНИЙ
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИАНИСТОГО
ВОДОРОДА В
МОНОЭТАНОЛАМИНОВОМ
ПОГЛОТИТЕЛЕ
ESTIMATION OF COKE OVEN GAS
HYDROGEN CYANIDE
TRANSFORMATIONS IN ABSORBENT
SOLUTION OF MONOETHANOLAMINE
UNITS**

© 2014 Банников Л.П., к.т.н.,
Костенко А.В., Нестеренко С.В., к.т.н.
(ГП «УХИИ»)
Bannikov L.P., PhD in technical sciences,
Kostenko A.V.,
Nesterenko S.V., PhD in technical sciences
(SE "UKHIN")

В статье представлены данные относительно оценки термодинамики превращений цианистого водорода по четырем направлениям: образования тиоцианатов и ферроцианидов, гидролиза цианидов, разрушения сульфидной пассивирующей пленки. Формиат имеет самую высокую концентрацию в моноэтаноламиновом растворе в результате комплекса превращений HCN. Коррозия верха и низа регенератора объяснена на основе рассмотрения термодинамики реакций цианистого водорода.

In the article thermodynamic evaluation of hydrogen cyanide transformations is presented on four directions: thiocyanate and ferrocyanide formations, CN- hydrolyses, passivating film layer of FeS destruction. Formate has the highest concentration in MEA absorbent solution as the result of complex HCN transformations. The corrosive process of upper and lower parts of regenerator are illustrated and evaluated on the principles of thermodynamics of HCN reactions.

Ключевые слова: цианистый водород, моноэтаноламиновые установки, коксовый газ, термодинамическая оценка.

Keywords: hydrogen cyanide, monoethanolamine units, coke oven gas, thermodynamic evaluation.

Моноэтаноламин (МЭА) как поглотитель сероводорода нашел широкое распространение для очистки природных и нефтехимических газов. Одной из основных проблем данной технологии является ограниченный срок службы материалов оборудования. Так, оборудование установок моноэтаноламиновой очистки конвертированного газа от двуокиси углерода подвергается коррозионно-эрозийному разрушению (ОАО «Ровноазот»). Коррозионные исследования, проведенные в действующем регенераторе, показали, что в условиях нормального режима работы скорость коррозии образцов углеродистых сталей не превышает 0,3 мм/год. Основным агрессивным компонентом рабочих растворов установки МЭА-очистки является CO_2 [1]. Повышение концентрации моноэтаноламина приводит к увеличению скорости коррозии сталей, что связано с увеличением в единице раствора абсорбированного кислого газа [1], а также к коррозионному растрескиванию углеродистых сталей, особенно при температурах выше 100 °С, что связано с появлением в рабочем растворе продуктов разложения и осмоления МЭА. В процессе регенерации МЭА имеет место образование до 0,1 г/л (по регламенту) примеси муравьиной кислоты. Муравьиная кислота является наиболее коррозионно-активной из всех карбоновых кислот. Присутствие муравьиной кислоты в растворах оказывает депассивирующее влияние на нержавеющие стали [2]. Углеродистые стали не стойки в муравьиной кислоте любой концентрации [3], скорость коррозии превышает 10 мм/год.

Меньшее распространение очистка с помощью МЭА получила для обработки коксового газа из-за необходимости учета ряда специфических условий, связанных с формированием газового потока при коксовании углей, а также с транспортированием и очисткой газа.

Основная особенность очистки раствором МЭА коксового газа заключается в его примесях, которые попутно извлекаются с сероводородом. Наличие в очищаемом газе таких компонентов как O_2 , HCN , CS_2 , COS ставило под сомнение целесообразность применения МЭА как абсорбента [4].

Присутствие кислорода в газе увеличивает скорость коррозии оборудования аминовой установки. Так, при росте объемной доли O_2 в очищаемом газе с 0,0 до 0,4 % скорость коррозии Ст.3 внизу регенератора МЭА-установки увеличивалась с 0,020 до 0,299 (г·м²)/ч [5].

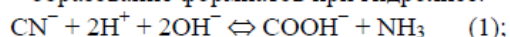
При взаимодействии МЭА с CS_2 , максимальная степень регенерации МЭА составляет 48 %, остальное количество амина образует нерегенерируемые соединения. COS также образует нерегенерируемые соединения; максимальная степень регенерации МЭА при взаимодействии с COS составляет 41 % [5].

Цианистый водород считается основным источником загрязнения аминного раствора, который связывает HCN в термостабильные соли (ТСС) – доминирующие в установках МЭА-очистки газов.

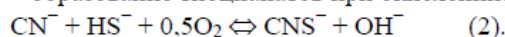
По результатам наших исследований [6], в поглотительном растворе МЭА-очистки коксового газа накапливается большее количество формиатов, чем в поглотительных растворах МЭА-очистки газов нефтепереработки. Концентрация формиатов в растворе МЭА-очистки коксового газа достигает 5-7 г/л. Кроме того, отмечено высокое содержание абсорбционных кислых газов (HCN, H₂S, CO₂), которые значительно усиливают коррозионную активность данного раствора относительно конструкционных материалов.

По последним данным считается доказанным на практике наличие двух механизмов образования ТСС с участием HCN [7]:

– образование формиатов при гидролизе:

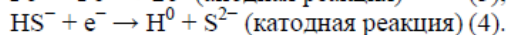
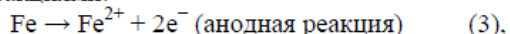


– образование тиоцианатов при окислении:

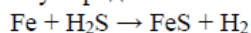


Кроме образования ТСС, цианистый водород играет решающую роль в коррозионных процессах стали оборудования, что связано с образованием ферроцианидов в растворе.

Коррозионный процесс стали в щелочном растворе может быть выражен следующими реакциями:

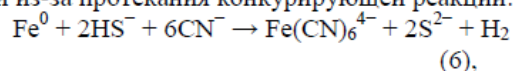


Согласно [8], суммарная реакция образования сульфидной пленки имеет вид:

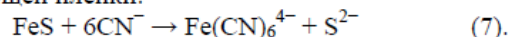


Образующийся сульфид железа отлагается на поверхности материала оборудования, слой сульфида железа стабилен, компактен и обладает пассивирующими свойствами. Коррозионные процессы в аминной установке во многом определяются именно стабильностью пассивирующего слоя FeS [9].

В присутствии иона CN⁻ не происходит образования пассивирующей сульфидной пленки из-за протекания конкурирующей реакции:



либо происходит разрушение уже существующей пленки:



Уникальность реакции (7) заключается в том, что это одна из немногих реакций коррозии, скорость протекания которой растет с увеличением pH раствора. Это может быть объяснено ростом концентрации цианидоионов при повышении pH за счет нейтрализации слабой кислоты HCN.

Таким образом, присутствие цианистого водорода в растворе аминной очистки приводит к связыванию активного МЭА в тиоцианаты и формиаты, а также к еще более тяжелым последствиям: образованию ферроцианидов при растворении стали и смыва сульфидной пассивирующей пленки с поверхности оборудования.

Представляет интерес количественная оценка вероятности направлений превращений HCN в растворе моноэтаноламина. Поиск таких данных в литературе не привел к положительным результатам.

При проектировании отечественных МЭА-установок принималось, что 85 % цианистого водорода взаимодействует с образованием тиоцианатов. В смолоотделителе, при взаимодействии со щелочью, 60 % HCN переходит из тиоцианатов в регенераторный газ.

В [8] указывается, что цианистый водород, являющийся более слабой кислотой, чем CO₂, в регенераторе отдувается почти полностью. Однако следует учитывать влияние pH раствора и ионной силы. С увеличением pH и ионной силы раствора, степень диссоциации HCN повышается. Чтобы произошла отдувка в регенераторе, необходимо наличие недиссоциированных молекул HCN. Ионы CN⁻, в свою очередь, участвуют в реакциях 1, 2, 6, 7.

Оценку вероятности направлений превращения цианистого водорода и его влияния на коррозионные процессы производили расчетом величины свободной энергии Гиббса ΔG^0 [10, 11]. В табл. 1 представлены термодинамические параметры веществ и электролитов для расчета изменения свободной энергии реакций 1, 2, 6, 7 и 5.

Изменение свободной энергии Гиббса (изобарного потенциала) ΔG^0 , кДж/моль, для реакций рассчитывали по формуле [10, 11]:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \quad (8),$$

где ΔH^0 – теплота реакции, равная разности теплоты образования конечных и исходных продуктов (табл. 1) с учетом

стехиометрических коэффициентов при температуре 298 К; ΔS^0 – энтропия реакции, определяемая как разность энтропий продуктов и исходных веществ (табл. 1), вступивших в реакцию с учетом стехиометрических коэффициентов при температуре 298 К; T – температура процесса, К.

Константу равновесия реакции K_p вычисляли, исходя из уравнения Нернста [10, 11]:

$$\Delta G^0 = -RT \times \ln K_p \quad (9),$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль × К).

Таблица 1

Термодинамические параметры веществ для расчета ΔG^0 реакций [12, 13]

Реагенты	Энтальпия, ΔH^0 , кДж/моль	Энтропия, S^0 , Дж/(К · моль)
Fe ⁰	0	0
FeS	-100	60,29
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	455,6	95
HS ⁻	-16,3	67
S ²⁻	33,1	-14,6
CN ⁻	150,6	94,1
CNS ⁻	76,44	144,3
H ₂	-4,2	57,7
O ₂	-11,7	110,9
OH ⁻	-230	10,9
H ⁺	0	0
COOH ⁻	-425,4	91,96
NH ₃	-46,11	192,5

Значения свободной энергии Гиббса ΔG^0 рассчитали для интервала температур абсорбции-регенерации поглотительного раствора МЭА-установки. Для удобства сравнения величин констант равновесия реакций 1, 2, 6, 7 и 5 на график (рис. 1) нанесли значения десятичных логарифмов.

Результаты расчетов можно интерпретировать следующим образом.

1. Все реакции с участием цианистого водорода – с образованием ТСС, растворения сульфидной пленки, ее образования в области

температур 30-140 °С – имеют значения констант равновесия в интервале 10^{11} – 10^{46} . Поэтому все реакции 1, 2, 6, 7 и 5 имеют высокую вероятность самопроизвольного протекания, протекают слева направо до конца и могут считаться необратимыми.

2. Тем не менее, наибольшую вероятность самопроизвольного протекания с точки зрения энергетического состояния реагентов системы имеют реакции с образованием ТСС: тиоцианатов, формиатов, ферроцианидов (в порядке убывания).

3. Термодинамическая вероятность протекания всех рассматриваемых реакций с повышением температуры снижается. Наименьшую зависимость от температуры имеет реакция пассивации поверхности сульфидной пленки, наибольшую – реакции образования тиоцианатов и растворения сульфидной пленки.

4. При температурах абсорбции константа равновесия реакции растворения сульфидной пленки на 6-8 порядков выше константы равновесия реакции пассивации поверхности сульфидной пленкой.

5. При температуре 110 °С, что соответствует температуре верха регенератора МЭА-установки, реакции пассивации поверхности сульфидной пленкой и ее растворения цианидами равновероятны.

6. При температуре 110-140 °С, что соответствует температуре низа регенератора и температуре смолыделителя, реакция пассивации поверхности более вероятна, чем реакция цианидного разрушения пассивирующей пленки.

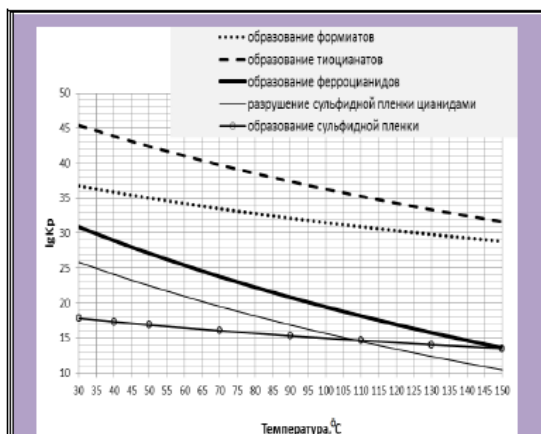


Рис. 1 Зависимость логарифма констант равновесия реакций превращения цианидов и реакции образования сульфидной пленки от температуры процессов

Анализ возможностей превращения цианистого водорода в ТСС

Производственные растворы двух установок МЭА-очистки коксового газа анализировали на содержание анионов сильных и слабых кислот методом кондуктометрического титрования, описанным в [14]. Данным способом можно определить четыре характеристики аминного раствора:

– титрованием с кислотой (HCl) определяются концентрации избыточного OH^- , свободного амина и анионов слабых кислот.

– титрованием щелочью (NaOH) определяется связанный амин в ТСС.

Общее содержание амина вычисляется как сумма концентраций свободного и связанного аминов. Метод позволяет определять массовые концентрации амина от 100 ppm до 95 %.

Для кондуктометрического титрования кислотой брали навеску ~ 0,3 г раствора, помещали в стакан для титрования (объемом 100 мл), куда добавляли ~ 70 мл дистиллированной воды, и титровали 0,1 н раствором соляной кислоты.

Для кондуктометрического титрования щелочью брали навеску ~ 1 г раствора, помещали в стакан для титрования (объемом 100 мл), куда добавили ~ 80 мл дистиллированной воды, и титровали 0,5 н раствором гидроксида натрия.

Измерение электропроводности осуществляли прибором ULAB MP-551 с кондуктометрическим электродом 2401-М.

По полученным данным строили кондуктометрические кривые, из которых находили точки эквивалентности и вычисляли содержание свободного, связанного амина и анионов слабых кислот.

Содержание CO_2 в поглотительном растворе определяли титрованием щелочью в растворе метанола с фиксацией точки эквивалентности по pH-электроду.

Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Состав производственных растворов установок МЭА-очистки коксового газа

Содержание в растворе в пересчете на МЭА, массовые доли, %	Регенерированный поглотительный раствор		
	Установка А	Установка Б	Установка Б
Свободный МЭА	6,5	7,1	9,5
МЭА, связанный с CO ₂	2	2	2
Слабые кислоты (форматы)	4,5	7,2	7,3
ТСС (роданидов и ферроцианидов)	3,3	5,5	3,3
Общий МЭА	16,3	21,8	22,1

Так как содержание слабых кислот превышает содержание сильных кислот в 1,3-2,2 раза, можно утверждать, что наибольшее значение в превращениях HCN в растворах МЭА имеет реакция 1 – образования форматов. Хотя реакция 2 – образования роданидов – и имеет большую термодинамическую вероятность осуществления, для ее протекания необходимо достаточное количество кислорода. Кроме того, по литературным данным известно, что увеличению скорости реакции 2 способствует рост температуры, но при этом происходит одновременно дегазация раствора с вытеснением кислорода, что уменьшает скорость реакции (понижается содержание растворенного кислорода).

Анализ температурного влияния на реакции пассивации металла и растворения сульфидной пленки

На основании результатов наших обследований случаев коррозии оборудования МЭА-установок очистки коксового газа от сероводорода и с учетом литературных данных можно утверждать, что интенсивной коррозии (5-6 мм/год) подвергаются именно горячая сторона насыщенного раствора теплообменников (температура 100-102 °С), верх регенератора (95-112 °С), тарелки, на которые подается насыщенный раствор. В данных случаях наблюдается сочетание нескольких факторов:

- разрыхление пленки FeS на поверхности стальной с образованием цианидов;
- высокая концентрация кислых газов CO₂, H₂S и HCN приводит к активации коррозион-

ных процессов за счет образования нонов FeHS⁺, CNS⁻ и COOH⁺, а также локального снижения pH [15-17];

– достаточно высокая температура процесса, способствующая ускорению реакций коррозии.



Рис. 2 Фотографии состояния тарелок регенератора МЭА установок по очистке коксового газа после 2-4 лет эксплуатации

При визуальном осмотре тарелок и корпусов регенераторов, у которых наблюдались коррозионные разрушения верха аппарата отмечено, что нижние тарелки и корпус низа регенератора не претерпели видимых измене-

ний. Толщина тарелок верха регенератора снижалась с 6 до <1 мм до полного исчезновения металла; отверстия тарелок увеличивались в диаметре в 2-3 раза, сохраняя ровные округлые очертания (рис. 2).

Выводы

1. Установлено, что образование формиатов в растворе МЭА имеет одну из самых высоких вероятностей осуществления. Аналитические методы определения в промышленных растворах показали, что связывание МЭА в формиаты является основной причиной потери поглотительной способности раствора.

2. Рассчитанные величины термодинамических констант равновесия реакций пассивации металла и превращений цианистого водорода показали, что в температурных условиях регенерации раствора наиболее опасной является зона температур ниже 110 °С, при которой вероятность растворения цианидами пассивирующей пленки превосходит вероятность ее образования.

3. Установленный термодинамический фактор коррозии является не единственной причиной коррозионных разрушений, однако, он подтверждает разную интенсивность коррозии верха и низа тарелок и корпуса регенератора.

Библиографический список

1. Коуль А.Л. Очистка газа : [пер. с англ. Абрамсон И.И., Черняк Л.М.] / А.Л.Коуль, Ф.С.Ризенфельд – М.: Недра, 1968. – 392 с.

2. Левин И.А. Коррозия металлов в производстве синтетических жирных кислот / И.А.Левин, Т.Е.Кильчевская // Борьба с коррозией в химической и нефтеперерабатывающей промышленности [сборник статей]. – М.: Машиностроение, 1967. – 180 с.

3. Рачев Х. Справочник по коррозии / Х.Рачев, С.Стефанова. – М.: Мир, 1982.

4. Мурин В.И. Технология переработки природного газа и конденсата: Справочник: В

2 ч. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – Ч.1. – 517 с.

5. Мельников Е.Я. Справочник азотчика. Т. 1. / Е.Я.Мельников. – М.: «Химия» –1967. – С.492

6. Костенко А.В. Исследование влияния содержания термостабильных солей в поглотительном растворе моноэтаноламиновой сероочистки на его коррозионную активность / А.В.Костенко, Л.П.Банников, С.В.Нестеренко // Углехимический журнал. – 2014. – № 2. – С 78-83.

7. Weiland R.H. HCN in amine system / R.H.Weiland, C.E.Jones, N.A.Hatcher // Optimized gas treating. – 2013. – № 12. – P. 1-5 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.Digitalrefining.com/article/1000879.

8. Kohl A.L. Gas purification / A.L.Kohl, R.B.Nielsen – Houston, TX: Gulf Publishing Company, 1997. – 1395 p.

9. Correa L.A. Wet H₂S and CN corrosion control through on-site polysulfide generation / L.A.Correa, W.Baptista, L.A.Ferreira // 6 COTEQ Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, Bahia, 19 a 21 de agosto de 2002 / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.aaende.org.ar/ingles/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE070.PDF>.

10. Еремин В.В. Задачи по физической химии / В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская [и др.]. – М.: Экзамен, 2002. – 318 с.

11. Еремин В.В. Основы физической химии. Теория и задачи / В.В.Еремин, С.И.Каргов, И.А.Успенская [и др.]. – М.: Экзамен, 2005. – 478 с.

12. Wagman D.D. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units / D.D.Wagman, W.H.Evens, V.B.Parker [et al]. // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1982. –v. 11. – Suppl. 2.

13. Cox J.D. CODATA key values for thermodynamics / J.D.Cox, D.D.Wagman, V.A.Medvedev. – New York: Hemisphere Publishing Corp., 2000. – 271 p.

14. *Cummings A.L. An analytical method for determining bound and free alkanolamines in heat stable salt contaminated solutions / Artur L. Cummings, Fred C. Veatch, Alfred E. Keller, Shade M. Mecum, Robert M. Kamiller. – AIChE 1990 Summer National Meeting Symposium on Gas Processing / [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.mprservices.com/library/TechPapers/aminetitration.pdf>.*

15. *Качанов В.А. Коррозия конструкционных материалов в средах производства муравьиной кислоты / В.А.Качанов, Е.К.Гвоздикова, Ю.Б.Данилов // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 11. – С. 95-106.*

16. *Иофа З.А. О механизме ускоряющего действия сероводорода на реакции разряда ионов водорода на железе / З.А.Иофа, Фанг Льюнг Кам // Защита металлов. – 1974. – Т. 10. – № 1. – С. 17-21.*

17. *Зеленский В.В. Коррозионная стойкость никельсодержащих сталей и сплавов в сернокислотных средах цехов улавливания коксохимических производств / В.В.Зеленский, С.В.Нестеренко, Л.П.Банников // Кокс и химия. – 2014. – № 4. – С 43-52.*

Рукопись поступила в редакцию 09.08.2014

