

**ВПЛИВ РОЗЧИНУ АМДЕА ТА ДОМІШКОК ПРИСУТНІХ В РОЗЧИНУ НА
КОРОЗІЙНУ ТРИВКІСТЬ ОБЛАДНАННЯ ВИРОБНИЦТВА АМІАКУ**

ЗАТ “Сєвєродонецьке Об’єднання Азот”

м. Сєвєродонецьк, Луганська обл., 93400, вул. Півоварова, 5. E-mail: nior@ukrpost.ua

Kostjantyn CHERKAS, Kostjantyn ZIBERT, Lyudmila HOHLOVA

**THE INFLUENCE OF AMDEA SOLUTION AND THE IMPURITY, WHICH ARE
PRESENT IN SOLUTION, ON CORROSION STABILITY
OF AMMONIA EQUIPMENT**

JSC “Severodonetsk Association Nitrogen”

Pivovarova Str., 5, Severodonetsk, 93400, Lugansk area, Ukraine. E-mail: nior@ukrpost.ua

ABSTRACT

Improvement of a stage of absorbing clearing of the converted gas from CO₂ in units of manufacture of ammonia assumes introduction of a new absorbent - the activated water solution methyldiethanolamin амин (aMDEA) in exchange monoethanolamin (MEA). It is developed aMDEA specially for thin clearing the converted gas from CO₂ and on many parameters differs from MEA in the best party: low corrosion activity, high chemical stability, low heat of chemical reaction with CO₂. However, as shows experience of the enterprises, completely to clear devices of old adjournment before replacement MEA on aMDEA it is not possible in view of presence of deaf chambers and stagnant zones, difficult trumpet boards, etc. Therefore at circulation aMDEA there is a gradual washing up of old adjournment. It leads to occurrence active in relation to corrosion of products of decomposition МЭА in again entered solution aMDEA and creates conditions for increase in speed of corrosion of the equipment. Steels (09Г2С, 08Х18Н10Т), used for hardware registration of a stage of absorbing clearing the converted gas from double oxide of carbon was investigated by polarizing and mass methods corrosion stability of the basic marks. Real conditions of operation were modelled: the temperature 70°C, pressure CO₂ 3МПа, was separately entered in aMDEA organic acids in quantity 5000÷10000 mg/cj³, as additives present in circulating system. Significant calming influence aMDEA on investigated metals which reduces activating action of organic acids is revealed. aMDEA promotes formation of a film of oxide on steel 09Г2С, that slows down speed of corrosion of the given steel in time and practically does not render influence on high corrosion stability of steel 12Х18Н10Т. It is shown, that speed of corrosion investigated steel does not surpass 0,003÷0,020 mm/year. Thus in a solution aMDEA in conditions of erosive influence (friction, a turbulence), speed of corrosion of steel 09Г2С can be accelerated considerably.

KEYWORDS: clearing of the converted gas by means of absorption, manufacture of ammonia, stainless steel, corrosion, passivity of metal.

ВСТУП

Удосконалення стадії очищення абсорбції конвертованого газу від діоксиду вуглецю в агрегаті виробництва аміаку АМ-70 припускає впровадження абсорбенту «UCARSOL-NH-608» замість моноетаноламіну (MEA). Новий абсорбент – активований водний розчин метилдіетаноламіну (aMDEA), розроблений спеціально для тонкого очищення конвертованого газу від CO₂ у виробництвах аміаку. aMDEA по багатьом показникам відрізняється від MEA в кращу сторону: низькою корозійною активністю, високою хімічною стабільністю, низькою теплотою хімічної реакції з CO₂. MEA окрім таких недоліків, як осмолення під впливом робочих температур стадії десорбції, спіненість розчину має ще і досить велику корозійну активність по відношенню до нелегованих сталей, що викликано впливом на метали продуктів розкладу.

Компанія-постачальник «Modern Facilities Corporation» заявляє про зниження порівняно з МЕА, в 5 разів швидкості корозії устаткування аМДЕА. Досвід роботи таких підприємств, як ВАТ «Газпром», ВАТ «Невинномиський Азот», ТОВ «ПО «Кирішнафтооргсинтез», ЗАТ «Куйбішевазот», а також дослідження, проведені за участю співробітників ФГУП «НДФХІ ім. Карпова» показують, що застосування аМДЕА не виключає корозію, але дозволяє понизити її швидкість приблизно в 2 рази порівняно з МЕА. За даними ЗАО «Куйбішевазот» зразки сталі 3 у гарячому робочому розчині мають швидкість корозії менше 0,01 mm/year. Дослідження НДІ «Нафтохім», при яких в апарат були поміщені зразки для визначення швидкості корозії, показали, що за час експозиції 17280 h вlna дорівнювала: сталь 20–0,003 mm/year; 15X5M-0,001 mm/year; 08X13–0,0003 mm/year; 12X18H10T – 0,00005 mm/year.

Проте, як показує досвід підприємств, повністю очистити апарати від старих відкладень перед заміною МЕА на аМДЕА не вдається зважаючи на наявність глухих камер і застійних зон, складних трубних дощок та ін. Тому при циркуляції аМДЕА відбувається поступове відмивання старих відкладень. Це призводить до появи корозійно-активних продуктів розкладання МЕА у розчині і створює умови для збільшення швидкості корозії устаткування. Постає задача визначення швидкості корозії устаткування в реальних умовах експлуатації обладнання виробництва аміаку після заміни абсорбенту [1-4].

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Корозійна тривкість досліджуваних сталей визначалася поляризаційними і масометричними експериментами. Поляризаційні дослідження проводилися за стандартною методикою: швидкість розгортки потенціалу складала 1,44 V/h, електрод порівняння – AgCl, допоміжний електрод – Pt, потенціали корозії (E_{cor}) наведені відносно нормального водневого електрода (н.в.е.) [5]. Моделювалися реальні умови експлуатації (за винятком руху розчину): температура 70°C, тиск CO₂ 3 MPa, окремо вводилася в аМДЕА мурасина кислота в кількості 5000 і 10000 mg/dm³. Реальний склад розчину аМДЕА в циркуляційній системі і хімічний склад досліджуваних металів визначалися окремими лабораторними дослідженнями.

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТІВ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для визначення корозійної тривкості основних марок сталей (09Г2С, 08Х18Н10Т), використовуються для апаратурного оформлення стадії очищення абсорбції конвертованого газу від діоксиду вуглецю, був узятий розчин аМДЕА з системи циркуляції розчину. Результати аналізу складу розчину представлені в табл.1.

Таблиця 1. Розчин аМДЕА стадії абсорбційного очищення

Table 1. Solution aMDEA stages of absorbing clearing

№ п/п	Найменування компоненту	Виявлена кількість компоненту
1	аМДЕА	20,9 %
2	Піперазин	9,1 %
3	Мурасина кислота	53,7 mg/dm ³
4	pH	10,0

Результати лабораторних аналізів хімічного складу досліджуваних сталей представлені в табл. 2.

Таблиця 2. Хімічний склад (%) сталей 09Г2С і 08Х18Н10Т (ГОСТ 1050-88, ГОСТ 5632-72)

Table 2. Chemical compound (%) steels 09G2C and 08X18H10T (GOST 1050-88, GOST 5632-72)

Марка сталі	Елемент																	
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V	W	P	S	As	N	Fe
09Г2С	0,12	0,65	1,5	0,3	-	0,3	-	-	0,3	-	-	-	-	0,035	0,04	0,08	0,008	Оsn.
08Х18Н10Т	0,035	0,53	0,76	18,3	0,21	10,6	0,19	0,17	0,16	0,054	0,34	0,098	0,32	-	-	-	-	68,2

Поляризаційні дослідження показують, що потенціали корозії досліджуваних металів мають близькі значення і знаходяться в області потенціалів $E_{cor} = 0 \div 0,15$ V. Істотної зміни потенціалів залежно від природи металу або концентрації мурашиної кислоти не виявлено. Струми розчинення, що встановлюються при потенціалах корозії в даних корозійних системах досить значні і мають також близькі значення: $i_{cor} = 4,1 \cdot 10^{-4}$ A/cm² (08Х18Н10Т), $i_{cor} = 4,5 \cdot 10^{-4}$ A/cm² (09Г2С), що, ймовірно, вказує не на швидкість розчинення самого металу, а на протікання додаткових струмів, що накладаються на загальний корозійний процес. Додаткові струми виникають при розкладанні аМДЕА, на що побічно указує потемніння розчину. Проте, як зміна складу розчину, так і введення додатково мурашиної кислоти в кількості 5000 mg/dm³ істотно не змінюють струмів корозії металів, що встановлюються в області пасивного стану. Ця область досить тривала (рис.1), що говорить про значну пасивуючу дію аМДЕА.

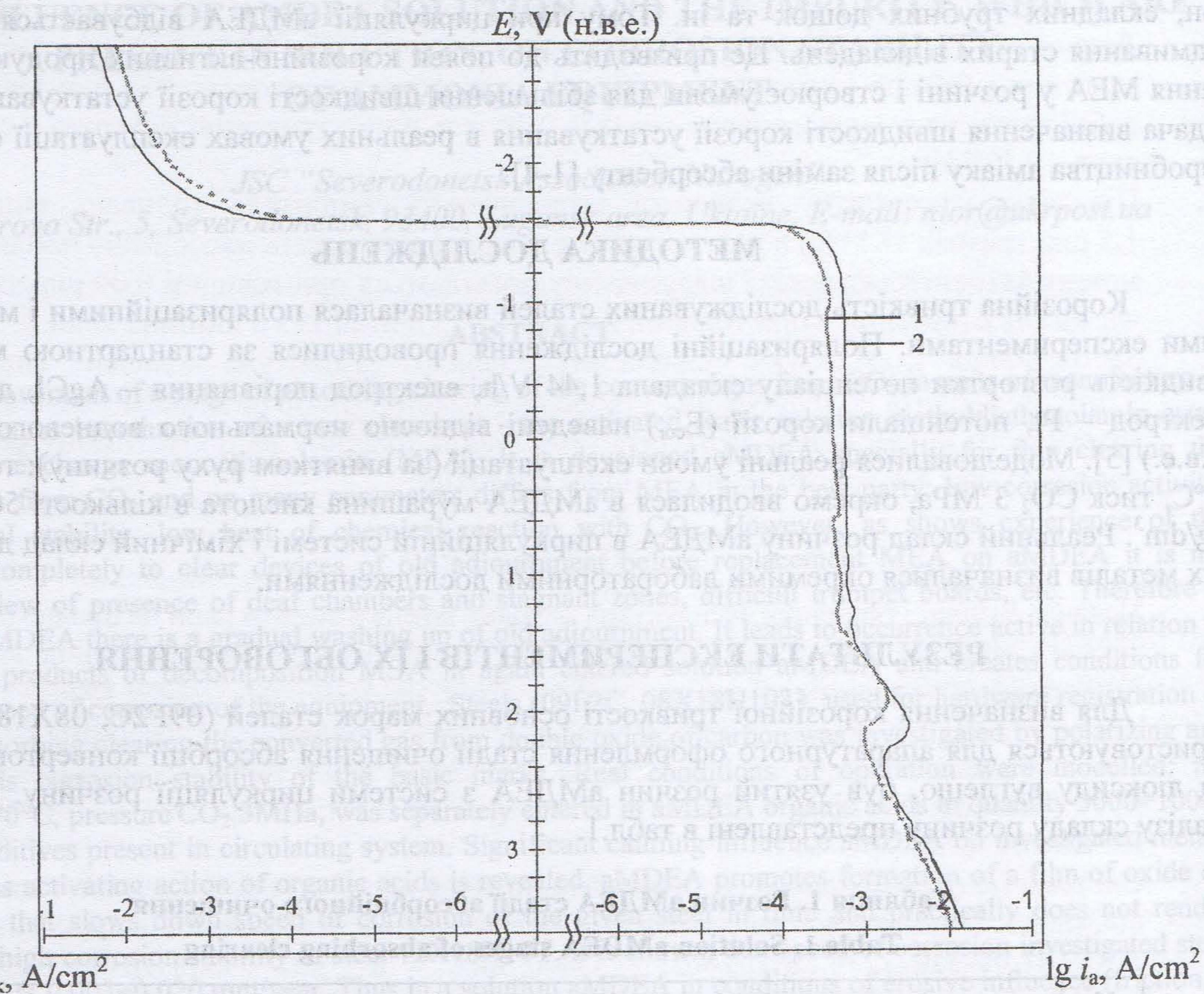


Рис. 1. Поляризаційні криві сталей 08Х18Н10Т (1) і 09Г2С (2) в аМДЕА з добавкою 5000 mg/dm³ мурашиної кислоти при Т = 70°C, тиску CO₂=3 МРа.

Fig. 1. Polarizing curves steels 08X18H10T (1) and 09G2C (2) in aMDEA with the additive 5000 mg/dm³ an ant acid at T = 70°C, pressure CO₂ = 3 MPa.

Масометричні дослідження (табл. 3), проведені протягом 500 h, показують, що швидкість корозії сталі 08Х18Н10Т незначна і складає не більш 0,003мм/рік, а сталі 09Г2С не більш 0,02 mm/year як в розчинах аМДЕА з домішкою мурашиної кислоти, так і у фонових. При цьому сталь 09Г2С покривається темним оксидом, добре зчепленим з основним металом. Швидкість корозії спочатку висока, але потім сповільнюється (табл.3), що пояснюється прискореним утворенням оксиду на початкових стадіях корозії. Саме виникнення темної оксидної плівки (рис.2(б) за участю аМДЕА пояснює уповільнення швидкості корозії в часі [6, 7]. Тому слід врахувати, що якщо в процесі експлуатації устаткування може виникнути ерозійна дія (стирання, кавітація, завихрення), що приводить до видалення оксидної плівки, то загальна швидкість корозії в даних ділянках може бути значно більшою. Для визначення

дійсної швидкості корозії сталі 09Г2С в умовах фізичного видалення захисної окисної плівки необхідне проведення додаткових експериментів.

Таблиця 3. Масометричні дослідження сталей

Table 3. Weight researches of steels

Середовище	Швидкість корозії сталей, mm/year		
	08Х18Н10Т	09Г2С (275 h./500 h.)	09Г2С (після видалення оксидної плівки)
аМДЕА	0,0029	+0,0289/+0,0178	0,0164
аМДЕА +5000 мур.кисл.	0,0002	+0,0267/+0,0169	0,0146

Примітка: + приріст ваги контрольних зразків

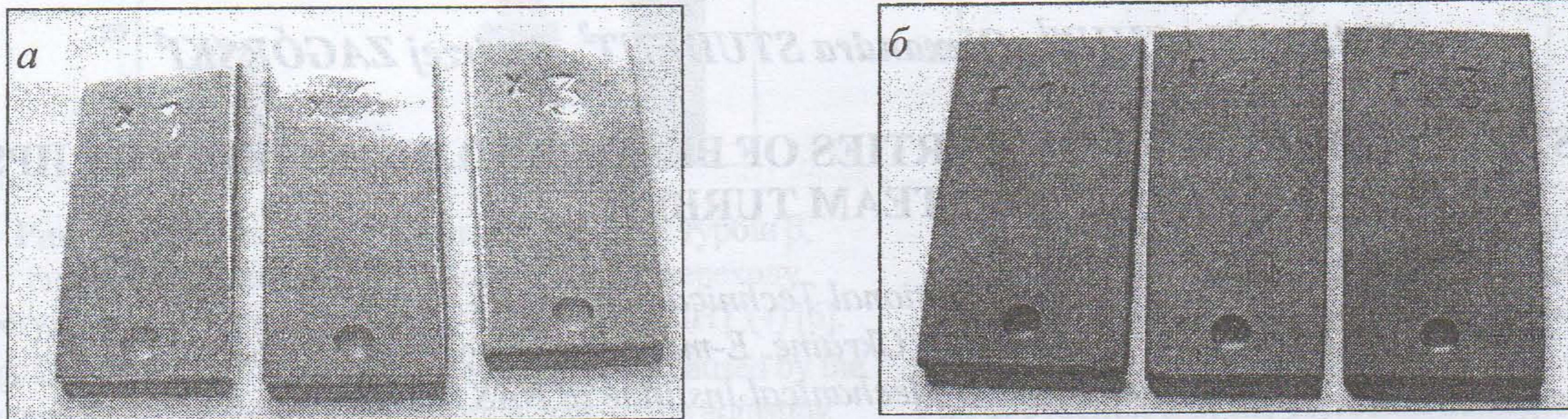


Рис. 2. Зовнішній вигляд зразків після масометричних досліджень:
а – сталь 08Х18Н10Т; б – сталь 09Г2С.

Fig. 2. Appearance of samples after weight researches: а – steel 08Х18Н10Т; б – steel 09Г2С.

ВИСНОВКИ

- Показано, що швидкість корозії досліджених сталей 09Г2С та 08Х18Н10Т в розчинах аМДЕА не перевершує $0,003 \div 0,020$ mm/year.
- Виявлено, що пасивний стан слабо легованої сталі 09Г2С зумовлений виникненням оксидної плівки, видалення якої може стимулювати протікання корозійних процесів на відміну від апаратів виготовлених зі сталі 08Х18Н10Т.
- Враховуючи отримані експериментальні дані і досвід впровадження активованого МДЕА на споріднених підприємствах, показана можливість прискореної корозії устаткування, тому для контролю його стану необхідно вести постійний контроль швидкості корозії металу, встановлюючи зразки – "свідки".
- Для забезпечення високих пасивуючих властивостей розчину аМДЕА необхідно якісно вести підготовку устаткування до переходу на новий сорбент (ретельно відмивати системи від моноетаноламіну і продуктів розкладання, усувати несправності устаткування).

ЛІТЕРАТУРА

- Справочник азотчика. 2-е изд., перераб. – М.: Хімія, 1986.
- Очистка технологических газов. / Под ред. Т. А. Семеновой, И. Л. Лейтеса. – М.: Хімія, 1976.
- Коуль А. Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. Пер. с англ. / Под ред. И. И. Абрамсона, 2-е изд. – М.: Недра, 1968.
- Du Part M. S., Rooney P. C., Becon T. R. Comparing laboratory and plant date for MDEA/TEA blends // Hydrocarbon Processing. – 1999. – Р. 81-86.
- Фрейман Л. И., Макаров В.А., Брыскин И. Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Под ред. акад. Я.М. Колотыркина. – Л.: Изд-во «Хімія», 1972. – 240 с.
- Жук Н. П. Коррозия и защита металлов. Расчеты. – М: МАШГІЗ. – 1957. – 291 с.
- Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы / Пер. с нем. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.