

Рис.3. Вплив статичних (1-3) та асиметричних циклічних (4, 5) напружень на довговічність зварних зразків зі сталі 17Г1СУ, зварених електродами УОНІИ 13/55Р (1, 4), FOX EV 50 (2, 5) та Basic One (3) у розчині NACE ($f = 0,5$ Гц; $\sigma_a = 0,2 \sigma_{0,2}$).

За асиметричних циклічних напружень для зварних зразків з дефектами не досягається рівень середніх напружень ($\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2}$), під якими вони не руйнуються, а їх довговічність не перевищує 8 – 10 год (рис. 3, точки 4, 5).

Отже, наявність бездефектного зварного шва не знижує опірність сталі 17Г1СУ СКРН. За циклічних асиметричних напружень ($\sigma_a = 0,2\sigma_{0,2}$) наявність зварних з'єднань в зразках із сталі 17Г1СУ приводить до зменшення опірності руйнуванню в розчині NACE у 2,8–3 рази порівняно із основним металом. Об'ємні дефекти сумарною площею до 15% від площини перерізу зразків зі 33 сталі 17Г1СУ, виконаних електродами УОНІИ 13/55Р, FOX EV 50 чи Basic One знижують порогове напруження $\sigma_{\text{пор}}$, залежно від розміру дефекта, на 60 – 100 МПа.

Отже, при прокладанні та ремонті нафтогазовидобувного обладнання, яке працює в умовах сумісного впливу статичних і циклічних навантажень та корозивного середовища потрібно звертати особливу увагу на якість виконання зварних з'єднань.

Література

- Возний В.Р., Ільницький М. К., Яремійчук Р. С. Морські нафтогазові споруди. – Львів: Світ. – 1997. – 343 с.
- Test Method/ Testing of Metals for Resistance to Sulphide Stress Cracking at Ambient Temperature. NACE Standart TM – 01 – 77, July, 1977, NACE PO BOX 1499, Houston, Texas, 77001, 713/623 – 8980.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ РАСТВОРА АМДЭА ПОД ВЛИЯНИЕМ ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ПРОЦЕССЕ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИМЕСЕЙ

Черкас К.В., Зиберт К.В., Хохлова Л.В.

ЧАО "СЕВЕРОДОНЕЦКОЕ ОБЪЕДИНЕНИЕ АЗОТ", Научный центр

Усовершенствование стадии абсорбционной очистки конвертированного газа от диоксида углерода в агрегате производства амиака АМ-70 предполагает внедрение абсорбента "UCARSOL-NH-608" взаменmonoэтаноламина (МЭА). Известно, что реакционная способность азотсодержащей группы у первичных алканоламинов, таких

как МЭА $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2)]$, выше, чем у вторичных алканоламинов, таких как диэтаноламин (ДЭА) $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{NH}]$, и третичных алканоламинов, таких как триэтаноламин (ТЭА) $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_3-\text{N}]$ и метилдиэтаноламин (МДЭА) $[(\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{N}-\text{CH}_3]$. Но растворы МДЭА легче регенерируются, скорость коррозии и деградации раствора меньше, чем у МЭА. Однако, кинетика абсорбции CO_2 растворами МДЭА не обеспечивает необходимую степень очистки синтезгаза. Этот недостаток компенсируют добавкой различных активаторов, чаще всего вторичных и первичных алканоламинов.

Новый абсорбент – активированный водный раствор метилдиэтаноламина (аМДЭА), разработан специально для тонкой очистки конвертированного газа от CO_2 в производствах амиака. аМДЭА по многим показателям отличается от МЭА в лучшую сторону: низкой коррозионной активностью, высокой химической стабильностью, низкой теплотой химической реакции с CO_2 [1-3].

Компания-поставщик "Modern Facilities Corporation" заявляет о снижении по сравнению с МЭА в 5 раз скорости коррозии оборудования, находящегося в контакте с новым рабочим раствором за счет низкой коррозионной активности аМДЭА [4]. Опыт эксплуатации таких предприятий, как ОАО "Газпром", ОАО "Невинномысский Азот", ООО "ПО "Киришнефтеоргсинтез", ЗАО "Куйбышевазот", а также исследования, проведенные при участии сотрудников ФГУП "НИФХИ им. Карпова" показывают, что применение аМДЭА не исключает коррозию, но позволяет снизить ее скорость примерно в 2 раза по сравнению с МЭА. По данным ЗАО "Куйбышевазот" образцы стали 3 в горячем рабочем растворе имеют скорость коррозии менее 0,01мм/год. Исследования НИИ "Нефтехим", при которых в аппаратуру были помещены образцы для определения коррозионного износа, показали, что за время экспозиции (17280 часов) образцы корродировали со скоростью: Ст.20 – 0,003мм/год; 15Х5М – 0,001мм/год; 08Х13 – 0,0003мм/год; 12Х18Н10Т – 0,00005мм/год.

Абсорбент CO_2 – аМДЭА применяется в цехе 1-Б с 2009 года. Оценочным показателем является цвет раствора, который может изменяться от первоначально прозрачного (отличное качество аМДЭА), до темного черно-коричневого (критическое состояние). За время эксплуатации его цвет незначительно изменился от светло-соломенного до цвета чая. Оценивая изменение цвета раствора можно предполагать, что раствор аМДЭА находится в удовлетворительном состоянии, однако может протекать образование отложений или термическая деградация раствора. Значительные изменения приводят к накоплению в объеме раствора анионов термостойких солей, металлов, органических кислот (аминокислот, бицина¹) и других веществ, которые могут значительно ускорять коррозию основного оборудования [6]. Предельно допустимые нормы для ионов железа 5ppm, углеводородов, мехпримесей 50ppm, хлоридов – 100ppm, бицинов, оксалатов – 250ppm, сульфатов, сульфидов, гликолятов, формиатов – 500ppm, ацетатов, тиосульфатов – 1000ppm.

Предварительные лабораторные исследования коррозионной стойкости металлов в свежем растворе показали, что коррозия стали 09Г2С протекает со скоростью $0,014 \div 0,016 \text{мм/год}$, нержавеющей стали 12Х18Н10Т – 0,003мм/год [5]. Скорости коррозии относят указанные стали к группе стойких и весьма стойких металлов. Это согласуется с утверждениями компании-поставщика "Modern Facilities Corporation", что раствор аМДЭА имеет низкую коррозионную активность.

Учитывая, что изменения раствора наблюдаются, а более подвержена коррозии Ст.3 для определения реального коррозионного воздействия раствора аМДЭА было принято решение первоначальные натурный коррозионные испытания провести на

образцах Ст.3, завесив их в аппараты поз.327/1 и поз. 327/3, соответственно до и после угольного фильтра. Также периодически производить отборы проб раствора аМДЭА с целью выяснения эффективности работы фильтра по очистке раствора от примесей.

Результаты лабораторных исследований отобранных проб растворов аМДЭА представлены в таблице. Видно, что угольный фильтр незначительно снижает концентрацию металлов (Fe, Ni, Cr), очищает растворы от смолистых соединений, образующихся в процессе работы, и в целом снижает цветность раствора, что подтверждает положительную работу фильтра по очистке растворов.

Таблица

Лабораторные исследования растворов аМДЭА в процессе эксплуатации

*До/после фильтра	Старый фильтр	Новый фильтр					
Дата	16.09.11г.	29.09.11г.	6.10.11г.	13.10.11г.	20.10.11г.	27.10.11г.	2.11.11г.
аМДЭА, %	33,8/34,2	33,7/33,9*	33,4/33,2	33,7/33,2	34,4/34,1	34,9/35,0	34,8/34,2
Пиперазин, %	6,4/6,0	5,8/5,8	6,2/6,2	6,2/6,2	5,7/5,4	5,5/6,0	5,9/6,2
Смолистые в-ва, г/дм ³	0,40/0,30	0,24/0,21	0,34/0,24	0,25/0,21	0,20/0,13	0,15/0,13	0,25/0,12
Fe, мг/л		3,4/3,4	4,2/3,0	2,7/2,6	3,1/3,1	2,8/2,4	2,7/2,7
Ni, мг/л		5,5/5,8	5,2/4,2	4,8/5,0	5,2/5,2	5,8/5,8	4,8/4,8
Cr, мг/л		0,7/0,5	1,1/0,6	0,8/0,8	1,0/1,0	0,9/0,9	0,9/0,9
Цветность, ед Xasena		177/174	295/243		248/240	246/230	240/226

Однако концентрация органических кислот (муравьиной, уксусной) до и после угольного фильтра изменяется неоднозначно и находится в пределах: муравьиная 50÷150мг/дм³, уксусная 10÷170мг/дм³. Скорость коррозионно-эррозионного износа образцов Ст.3 за время испытаний (7056 часов) находится в пределах 0,012÷0,122мм/год

(фото 1), что составляет 5-6 баллов по коррозионной стойкости и относит данную сталь к металлам пониженной стойкости.

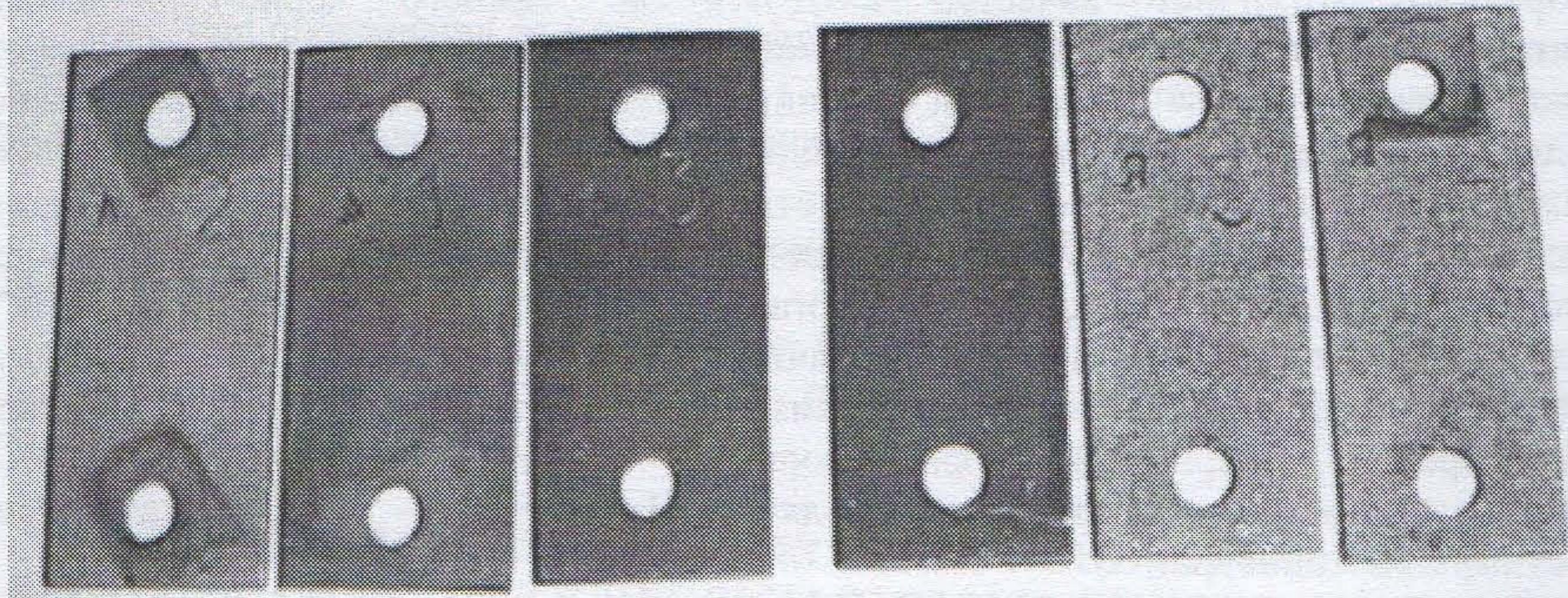


Фото 1. Внешний вид купонов-свидетелей после экспозиции образцов в аМДЭА в аппаратах (поз.327/1) и (поз.327/3) угольного фильтра.

Таким образом, принимая во внимание полученные экспериментальные данные и потенциально возможное изменение коррозионной активности раствора аМДЭА необходимо:

1. Установить в трубопроводах и аппаратах образцы-купоны из материалов, применяемых в контуре циркуляции аМДЭА: Ст.20, 09Г2С, 12Х18Н10Т и вести постоянный контроль скорости коррозии оборудования.

2. Проводить регулярные химические анализы раствора аМДЭА на предмет выявления коррозионно-активных компонентов и определения их концентраций.

Література

1. Справочник азотчика. 2-е изд., перераб., М.: Химия, 1986 г.
2. Очистка технологических газов. Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия, 1976 г.
3. Коуль А.Л., Ризенфельд Ф.С. Очистка газа. / Пер. с англ. / Под ред. И.И. Абрамсона, 2-е изд., М.: Недра, 1968 г.
4. M.S. Du Part, P.C. Rooney, T.R. Becon. Comparing laboratory and plant date for MDEA/TEA blends. // Hydrocarbon Processing. April, 1999, p. 81-86.
5. Черкас К., Зіберт К., Хохлова Л. Вплив розчину аМДЭА та домішок присутніх в розчину на корозійну стійкість обладнання виробництва аміаку. // Фіз.-хім. механіка матеріалів. –2010. - №2. - С.734-737.
6. ООО "Химунитех". Отчет о проведении работы по определению степени загрязнения раствора аМДЭА и его очистке на производстве аммиака №6 ЗАО "Корпорация "ТОЛЬЯТТИАЗОТ" при помощи мобильной установки, 2011г.
7. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов. Расчеты. – М: МАШГИЗ. – 1957. – 291с.

THE PULSEWISE METHOD OF CORROSION MONITORING USING COMPENSATING CONTOUR FOR ELECTRICAL NOISE ELIMINATION

Kovalov D., Boyarchuk O., student

Research supervisor: O. Arkhipov, D.Sc. in engineering

Technological Institute of East Ukrainian Volodymyr Dahl National University

Most processes in chemical and refining industries are conducted in the environment of liquid electrolytes that results in electrochemical corrosion of metals. This problem is dealt with applying the electrochemical methods for monitoring of the equipment state[1, 2].

The purpose of the paper was developing the Pulsewise method of corrosion monitoring with use of compensating circuit to eliminate electrical noise.

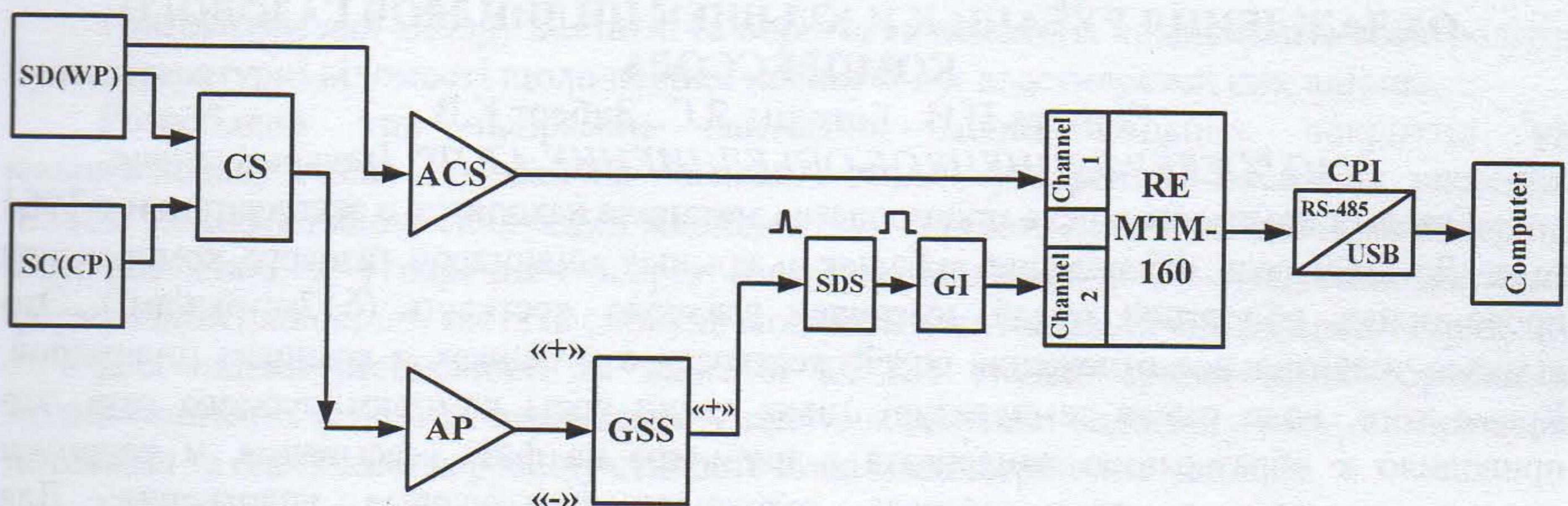


Fig. 1. Scheme of the Pulsewise method with compensation circuit:
WP – working pipe; CP – compensating pipe.

Flowchart algorithm is the next: electrical impulses generated by corrosion and mechanical damage of equipment are read from the unit under the control by the destruction sensor *SD(WP)* [3].

Block *SC* is a "compensation" sensor, which registers the noise to appear in the circuit.

Signal compensator *CS* is designed to eliminate some electrical noise, connected with external influences. Desired signals and current electric noise are transmitted to the *SD* and just noise is transmitted to the *SC*. Compensator is used to overlap signals from *SD* on