

Аминовые системы подвержены различным коррозионным факторам. В статье рассматриваются причины и методы борьбы с коррозией, уделяется особое внимание защите от коррозии методами газотермического напыления. Изучается успешный опыт ООО «Газпром добыча Астрахань» (ранее ООО «Астраханьгазпром») по защите адсорберов от коррозии с помощью металлических защитных покрытий.

БОРЬБА С КОРРОЗИЕЙ В АМИНОВЫХ СИСТЕМАХ

**С. Н. ШИРОКОВ
В.И. ГЕРАСЬКИН
В.А. ЕМЕЛЬКИНА
М.С. АЛИМОВА
Е.А. МИРОВСКАЯ**

ООО «Газсертэк»
ООО «ТСЗП»
ОАО «ВНИИНЕФТЕМАШ»

г. Москва

В потоках углеводородных газов, образующихся при переработке нефти, а также в природных газах и попутных газах нефтяных месторождений могут присутствовать такие соединения, как сероводород и углекислота, которые необходимо удалять из газов. Наиболее широко применяемыми являются абсорбционные процессы очистки углеводородных газов от H_2S и CO_2 , в которых используются химические и физические абсорбенты и их комбинации.

Из хемосорбентов наиболее широко применяются алканол амины.

Наиболее известными алканол аминами, используемыми в процессах очистки газа от H_2S и CO_2 , являются:

- моноэтаноламин (МЭА),
- диэтаноламин (ДЭА),
- метилдиэтаноламин (МДЭА).

Очистка производится водными растворами этих абсорбентов. Концентрация амина в растворе может изменяться в широких пределах. Ее выбирают на основании опыта работы. При этом обычно концентрация амина в растворе составляет 15-20% для МЭА, 20-30% для ДЭА и 35-50% для МДЭА.

Коррозия технологического оборудования является одной из проблем, с которой приходится сталкиваться при эксплуатации аминовых установок очистки газа.

Коррозия зависит от многих факторов: от концентрации H_2S и CO_2 в очищаемом газе, степени насыщения амина кислотными газами, концентрации амина, качества поглотительного раствора, температуры технологической среды и т.д. Коррозия ускоряется под действием продуктов деградации амина, которые взаимодействуют с металлом.

В ходе очистки газов протекают реакции с образованием побочных соединений (формамиды, аминокислоты, оксазолидоны, мочевины, диамины).

Газы, подвергаемые очистке растворами этаноламинов, могут содержать большое количество различных примесей, необратимо реагирующих с аминами: сернистых соединений, карбоновых кислот и др. Со всеми этими соединениями амины образуют простые термически стойкие соли, например такие, как тиосульфаты, возникающие при взаимодействии растворов этаноламинов с H_2S ; N-оксиэтилтиокарбаминовая кислота, являющаяся продуктом реакции раствора МЭА с сероокисью углерода; оксазоли-

доны, диамины (N-(2-оксиэтил)-этилендиамин), которые получаются в результате необратимой реакции растворов этаноламинов и CO_2 . На образование оксазолидонов влияют различные факторы: концентрация углекислоты в исходном газе, насыщение раствора, количество раствора, обращающегося на установке, рабочие условия и т.д.

Коррозии оборудования также способствует накопление в растворе твердых частиц, которые разрушают защитные пленки, вызывают эрозию металла. Такими твердыми частицами являются сульфид железа, окись железа, пыль, песок, прокатная окалина, которые попадают в адсорбер вместе с потоком газа.

Интенсивность коррозии возрастает в ряду: первичные алканол амины-вторичные-третичные; так как более реакционноспособные первичные и вторичные амины требуют более высоких температур для десорбции кислотных газов, остаточное содержание кислотных газов в регенерированных растворах таких аминов также выше. На границе раздела фаз существенным фактором разрушения становится кавитация.

Ещё одним видом коррозии оборудования установок сероочистки является расслоение (НІС) углеводистых и низкотемпературных сталей под действием водных сероводородсодержащих сред, образующихся в результате десорбции кислотных газов.

Оборудование установок аминовой очистки газов помимо общей коррозии подвергается и другому виду разрушения – коррозионному растрескиванию низкотемпературных и углеводистых сталей в регенерированных и насыщенных сероводородом и углекислым газом (или одним из этих газов) аминовых растворах. Вероятность растрескивания возрастает с повышением температуры. Зарегистрированы случаи появления коррозионных трещин в адсорберах, десорберах, теплообменниках, трубопроводах.

Эффективным способом защиты оборудования установок сероочистки от коррозионного растрескивания в аминовых растворах является термообработка аппаратов из углеводистых и низкотемпературных сталей для снятия остаточных, в том числе послесварочных, напряжений.

Вотдельных видах оборудования установок сероочистки при изготовлении ►

Amine systems are subjected to various corrosive factors. The article considers the causes and methods of combating corrosion, making a special mention of corrosion protection using gas thermal spraying methods. Success story of ООО «Газпром добыча Астрахань» (formerly ООО «Астраханьгазпром») protecting adsorbers from corrosion using metallic protective coatings is under study.

COMBATING CORROSION IN AMINE SYSTEMS

In the flows of hydrocarbon gases, produced in oil refining as well as in the natural gases and petroleum associated gases of the oil fields, there may be such compounds present as hydrogen sulphide and carbon dioxide which have to be removed from gases. The most commonly used are the absorption processes of cleaning hydrocarbon gases from H_2S and CO_2 , which utilize chemical and physical absorbents and their combinations. From among chemical absorbents alkanolamines are used most widely. The most well-known alkanolamines used in the processes of cleaning gas from H_2S and CO_2 are: monoethanolamine, methyldiethanolamine. The cleaning is carried out using water solutions of these absorbents. The amine concentration in the solution may vary within a wide range. It is selected based on the working experience. In the meantime, the amine concentration in the solution usually amounts to 15-20% for monoethanolamine, 20-30% for diethanolamine and 35-50% for methyldiethanolamine.

Corrosion of the production equipment is one of the problems one has to grapple with when operating the amine units for gas cleaning. Corrosion depends on many factors: H_2S and CO_2 concentration in the gas to be purified, degree of amine saturation with acid gases, amine concentration, the quality of the absorbing solution, the temperature of the process medium, etc. Corrosion is accelerated under the effect of amine degradation products which interact with the metal.

During the cleaning of gases there occur reactions which result in formation of side compounds (formamides, amino acids, oxazolidones, urea, diamines). The gases subjected to cleaning by means of ethanolamines may contain a great quantity of various impurities which irreversibly react with amines: sulphur compounds, carbonic acids, etc. With all these compounds amines form simple thermally stable salts, for example, such as thiosulfates, resulting from interaction of ethanolamine solutions with H_2S ; N-oxylethylthiocarbamino acid which is a product of the reaction between monoethanolamine and carbon sulphoxide; oxazolidones, diamines (N-(2-oxylethyl)-ethylenediamine) which are produced as a result of irreversible reaction of ethanolamines with CO_2 . Different factors affect the formation of oxazolidones: concentration of carbon dioxide in the initial gas, solution saturation, amount of the solution which circulates through the unit, operating conditions, etc. Corrosion of the equipment is also facilitated by accumulation of solid particulates in the solution which destroy protective films, cause metal to erode. Such solid particulates are: iron sulfide, iron oxide, dust, sand, rolling scale which penetrate into the absorber together with the gas flow. Corrosion intensifies in the following row: primary alkanolamines-secondary-tertiary ones as the most reactive primary and secondary amines require higher temperatures for acid gases desorption, the residual content of acid gases in the regenerated solutions of such amines is also higher. On the borderlines of phase separation cavitation becomes an essential factor of destruction.

Another type of equipment corrosion on the sulphur cleaning installations is the lamination (НІС) of carbon and low alloy steels as affected by water hydrogen sulfide containing

media resulting from acid gases desorption. The equipment of amine gas cleaning units, apart from general corrosion, is subjected to another type of destruction, i.e. corrosive cracking of low alloy and carbon steels in regenerated and hydrogen sulfide and carbon dioxide saturated amine solutions (or saturated with one of these gases). The likelihood of cracking increases with rising temperature. Cases of corrosive fractures have been recorded which appeared in absorbers, desorbers, heat exchangers, pipelines.

An efficient method of protecting the equipment of the sulphur cleaning units from corrosive cracking in amine solutions is the heat-treatment of the units made from carbon and low alloy steels to relieve residual stresses, including post-welding stresses. In certain types of the equipment on the sulphur cleaning units when such equipment is manufactured from carbon and low alloy steels the speed of electrochemical corrosion is so significant that the project service life of such units cannot be ensured due to the thinning walls. This applies to column hot-water boilers (rebollers), desorbers, separators and some other apparatuses, operated in the acid gas medium coming from the desorber. It is recommended that the above mentioned apparatuses or their individual components be manufactured from alloy steels (X18H10T, X17H13M2T, etc.). The cost of the equipment in this case increases several times. When cleaning gas with water amine solutions, corrosion occurs throughout the whole route of the absorbing solution. The most intensive corrosion is observed in the areas with maximum concentration of acid gases and maximum temperature. The aforesaid factors have led to a situation where certain countries have switched over to producing the equipment entirely from stainless steel despite huge initial costs. In Russia, as a rule, the principal equipment of the gas cleaning units is manufactured from carbon steel and only corrosion prone items and assemblies (pipe clusters of the heat-exchangers, boilers, refrigerators) are made from stainless steel whose speed of corrosion is lower than that of the carbon steel.

Due to high cost of stainless steel, the manufacture from it of the entire apparatus is economically unfeasible. The standard methods of extending the service life of the apparatuses is widely known, i.e. their manufacture from carbon steel with an allowance for corrosion, using bi-metals. However, each of these solutions has its own limitations. Allowance for corrosion leads to a much higher weight of the apparatuses, problems with delivery and welding. Bi-metallic structures are complicated to assemble and to weld.

In 2003 the Russian company «Technology Systems of Protective Coatings» came up with a new solution to protect the inner surface of the absorber by applying anti-corrosive coating using gas thermal spraying. With that in view, in a joint effort with «VNII Gas», work was done to determine corrosion strength of a number of materials applied, using

его из углеродистых и низколегированных сталей скорость электрохимической коррозии столь значительна, что не может быть обеспечен проектный срок службы таких аппаратов из-за утонения стенок. Это относится к кипятильникам (ребойлерам) колонн, десорберам, сепараторам и некоторым другим аппаратам, эксплуатирующимся в среде кислых газов, поступающих из десорбера. Перечисленные аппараты или отдельные их элементы рекомендуются изготавливать из легированных сталей (X18H10T; X17H13M2T и др.). Стоимость оборудования в этом случае возрастает в несколько раз.

При очистке газа водными растворами аминов коррозия происходит по всему тракту поглотительного раствора. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зонах с максимальной концентрацией кислых газов и максимальной температурой.

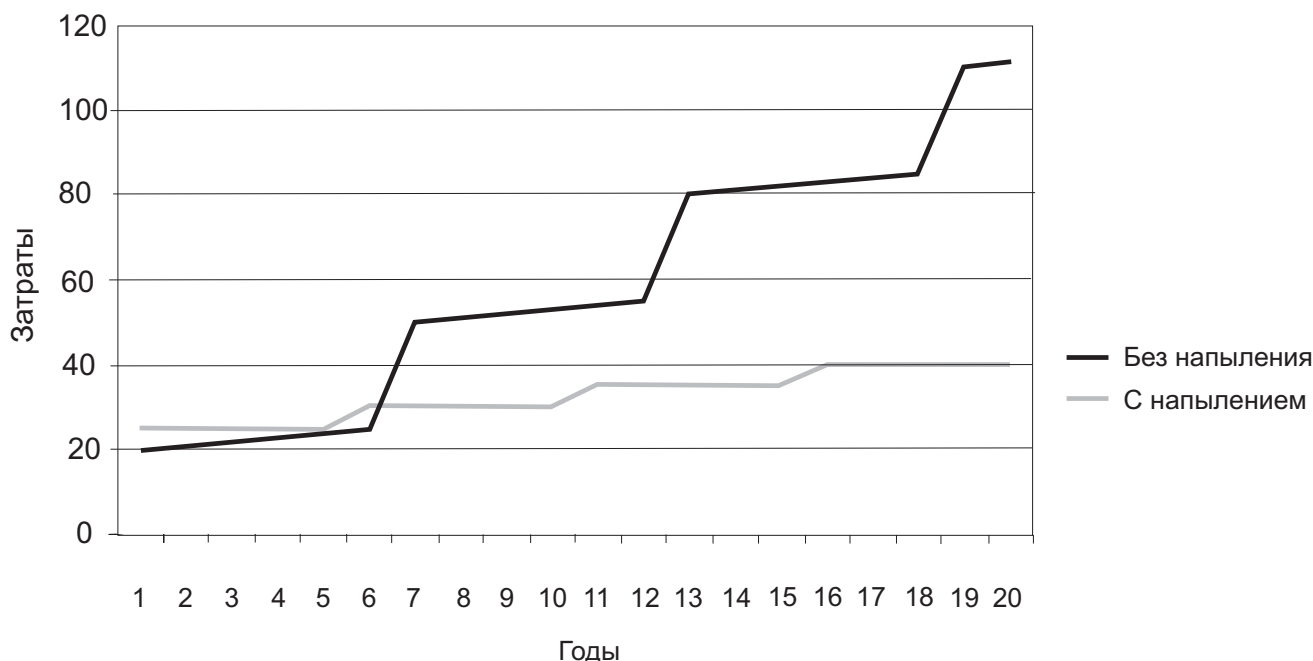
Вышеописанные факторы привели к тому, что в некоторых странах перешли на изготовление оборудования целиком из нержавеющей стали, несмотря на огромные первоначальные затраты. В России, как правило, основное оборудование установок очистки газа изготовляют из углеродистой стали, и лишь наиболее подверженные коррозии узлы (трубные пучки теплообменников, кипятильников, холодильников) — из нержавеющей стали, скорость коррозии которой ниже, чем у углеродистой стали.

Из-за высокой стоимости нержавеющей стали изготовление из нее аппарата целиком экономически неэффективно. Широко известны стандартные методы продления ресурса аппаратов: изготовление их из углеродистой стали с прибавкой на компенсацию коррозии, применение биметаллов. Однако каждое из этих решений имеет свои ограничения. Прибавка на коррозию обуславливает существенно

более высокий вес аппаратов, проблемы при доставке, сварке. Биметаллические конструкции характеризуются повышенной сложностью при сборке, проведении сварки.

В 2003 году российская компания «Технологические Системы Защитных Покрывтий» предложила новое решение для защиты внутренней поверхности абсорбера путем нанесения антикоррозионного износостойкого покрытия методом газотермического напыления. Для этого совместно с ВНИИГАЗом была проведена работа по определению коррозионной стойкости ряда материалов, нанесенных различными методами напыления. По результатам испытаний была выбрана высоколегированная нержавеющая сталь, нанесенная методом высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF). Принцип работы установки основан на сжигании топлива в специальной камере сгорания с получением на выходе газовой струи, имеющей скорость до 2500 м/сек. Порошковый материал, подаваемый в газовый поток, разогревается и разгоняется до скоростей ~700...800 м/сек. Попадая на изделие, частицы порошка, обладающие высокой кинетической энергией, образуют плотное покрытие с высокими адгезионными характеристиками. Объемная доля воздуха в покрытии составляет не более 1%, а прочность сцепления с основой превышает 80МПа. Покрытие является многослойным, поэтому сквозная пористость отсутствует. Преимущество данного метода также заключается в том, что метод условно можно назвать «холодным», т.е. при нанесении покрытий не происходит нагрева материала корпуса выше 120...150°C. Это позволяет избежать каких-либо фазовых превращений в основном металле при нанесении покрытий. ►

Сравнительные затраты на приобретение и эксплуатацию абсорберов за 20 лет



В рамках контракта ТСЗП с Астраханьгазпромом была разработана технология и изготовлен уникальный роботизированный комплекс для нанесения защитного покрытия методом высокоскоростного газотермического напыления внутренних поверхностей колонн без их демонтажа.

По результатам контроля за период более чем трехлетней эксплуатации колонн-абсорберов, отремонтированных методом газотермического напыления, был сделан вывод о значительном снижении скорости процесса коррозионно-эрозийного износа, которая составляет менее 0,1 мм/год по сравнению с 8-10 мм/год для колонн без покрытия.

В процессе работы абсорбера проводятся наблюдения за поведением покрытия, и по результатам работы первых колонн была выявлена возможность развития подпленочной коррозии в нижней части колонны – в районе жидкой фазы. В связи с этим нами были проведены дополнительные исследования во ВНИИГАЗе, по результатам которых была предложена новая композиция, которая представляет собой двуслойное покрытие (табл. 1) с подслоем, менее склонным к развитию подпленочной коррозии. Применение двуслойного покрытия позволило увеличить межремонтный интервал покрытия с 3 до 5 лет.

Несмотря на то что технология высокоскоростного газопламенного напыления обеспечивает получение покрытия без сквозной пористости, существует объемная пористость, которую желательно закрыть. Для этой цели применяют различные пропитывающие составы на эпоксидной, акриловой или фторполимерной основе, имеющие низкую вязкость и высокую проникающую способность. Пропитывающий состав наносят после напыления всей поверхности кистью, валиком или распылителем.

На сегодняшний день, по имеющейся информации, защитные покрытия, разработанные ООО «ТСЗП», применяются для защиты от коррозии абсорберов аминовой сероочистки ООО «Газпром добыча Астрахань».

Экономический эффект заказчика составил несколько сотен миллионов рублей за четыре года работы. Эффект складывается из следующих факторов:

- Сокращение затрат на приобретение новых колонн (ранее колонна подлежала замене каждые 6 лет).
- Сокращение затрат на монтажные/демонтажные и пусконаладочные работы.

Для успешного применения металлizationных напыляемых покрытий на оборудовании нефтеперерабатывающей промышленности необходимо решение ряда вопросов по подготовке оборудования перед нанесением покрытий. В частности, обеспечение коррозионностойкого исполнения

деталей сложной формы и малого диаметра: штуцеры, конструктивные зазоры и т.д.

В настоящее время представляется целесообразным нанесение покрытий с целью защиты от коррозии на элементы аппаратов относительно простой формы: например, трубные решетки ребойлеров, соединенных с десорберами. Одним из способов защиты от коррозии таких решеток из низколегированных сталей является наплавка их нержавеющей электродами со стороны агрессивной среды, а затем токарная обработка облицовки. Нанесение напыляемого металлizationного покрытия может иметь преимущества в отношении технологичности и в отношении стоимости эксплуатации деталей с защитным покрытием.

На установках аминовых сероочисток освоение метода газотермического напыления металлizationных покрытий с целью защиты от коррозии может быть проведено на резервуарах для хранения аминовых растворов (PBC-ax), имеющих относительно простую геометрическую форму и большой объем. Имеет значение также то, что проведение термообработки этих аппаратов представляет определенные трудности. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Кол. авторов; под общей ред. Л.Х. Балдаева Газотермическое напыление: учебное пособие М.:Маркет ДС, 2007 - 344 стр. 17x24 см ISBN 978-5-7958-0146-9 Авторский коллектив: Л.Х. Балдаев, В.Н. Борисов, В.А. Вахалин, Г.И. Ганноченко, А.Е. Затока, Б.М. Захаров, А.В. Иванов, В.М. Иванов, В.И. Калита, В.В. Куудинов, А.Ф. Пузряков, Ю.П. Сборщиков, Б.Г. Хамидцев, Э.Я. Школьников, В.М. Ярославцев
2. Диагностика оборудования и трубопроводов, подверженных воздействию сероводородсодержащих сред. Тезисы для международной научно-технической конференции 2006., Балдаев Л.Х. к.т.н. («ТСЗП»)
3. Защита технологического оборудования газовой промышленности от коррозионного изнашивания. Статья в журнале «Химическая техника» №1 2003, стр.8-10 Л.Х. Балдаев, А.В. Быков, В.М. Тишин («ТСЗП»); В.И. Гераськин, А.А. Заруденский, Н.Ф. Низамов, В.А. Жилиев (ООО «АГП»)
4. Перспективы использования метода газотермического напыления при ремонте и производстве оборудования в энергетической, химической и нефтегазовой промышленности. Статья в журнале «Химическая техника» №8 2002, стр.14-15 Л.Х. Балдаев, Н.Г. Шестеркин (НИИ ЗП «ТСЗП-Сатурн»), Г.М. Селезнев (Госгортехнадзор России).

various spraying methods. Using the test results, a high alloy stainless steel was selected to be applied by high speed gas plasma spraying (HVAF). The operating principle of the unit is based on burning the fuel in a special combustion chamber producing a gas jet at the output which has a velocity of 2500 m/sec. The powder material fed into the gas flow is heated up and accelerated up to a velocity of ~700...800 m/sec. Landing on the product the particles of the powder, possessed of high kinetic energy, form a solid coating with high adhesive characteristics. The volume of air in the coating accounts for no more than 1%, while the adhesion strength with the substrate is more than 80 MPa. The coating is a multi-layer coating that is why there is no through porosity. The advantage of this method also consists in the fact that the method can be referred to, with certain reservations, as «a cold method», i.e. when applying the coatings, no heating-up of the body material takes place above 120...1500 C. This helps avoid any phase transformations within the basic metal when coatings are applied.

Within the framework of the contract between «TSZP» and «Astrakhangasprom», a technology was developed and a unique robotized complex was manufactured to apply protective coating, using high velocity gas thermal spraying of the columns' inner surfaces without disassembling them.

Judging by the control results for a period of more than three years' operation of the absorber columns repaired using the gas thermal spraying method, it was concluded that the speed of corrosive and erosive wear process was slower and equaled less than 1.0 mm/year compared with 8-10 mm/year for the uncoated columns. During the absorber operation, observations of the coating behavior are conducted, while based on the operating results of the first columns, it was found possible for under-film corrosion to develop in the bottom part of the column, i.e. in the area of the liquid phase. In this connection, we undertook additional tests at «VNIIGAS», which resulted in a new composition constituting a double layer coating (Table 1), featuring a sub-layer which is less prone to developing sub-film corrosion. The use of the double layer coating allowed in-between repair period for the coating to be extended from 3 to 5 years.

Despite the fact that high velocity gas plasma spraying process makes it possible to produce a coating without through porosity, there is volume porosity which it would be desirable to close up. For this purpose, various impregnating compounds on epoxy, acryl or fluoropolymer basis, possessing low viscosity and high penetrating capacity, are used. The impregnating agent is applied after spraying the entire surface with a brush, roller or sprayer.

Today, according to the available information, protective coatings developed by ООО «TSZP» are used to protect the amine sulphur cleaning absorbers of ООО «Gasprom dobycha Astrakhan» from corrosion. The customer's saving has amounted to several hundreds of millions of Rubles for four years of operation. The saving is composed of the following factors:

- Reduction in the cost for the purchase of new columns (previously the column had had to be replaced every 6 years).
- Reduction in the cost of installation/dismantling, start-up and commissioning.

For successful application of metallized sprayed coatings on the equipment of the oil refining industry it is necessary that a number of issues concerning the preparation of the equipment for the application of the coating be resolved. Specifically speaking, making sure that the parts of complex shape and small diameter are produced corrosion resistant: such as a union, design clearances, etc. At this time it is believed to be appropriate to apply coatings for the purpose of corrosion protection to the components of the apparatuses with a relatively simple shape: for example, pipe grilles of the re-boilers connected to the desorbers. One of the methods of protecting such low alloy steel grilles from corrosion is deposition on them using stainless electrodes from the side of the aggressive medium to be followed up by turning the facing. The application of the sprayed metallized coating may have advantages in terms of technological practicality and operating cost of the parts with protective coating. On the amine sulphur cleaning installations, the gas thermal spraying process for metallized coatings for the purpose of corrosion protection can be launched into use on the vessels for storage of amine solutions (PBC-ax) which have a relatively simple geometric shape and a large volume. An important consideration is also the fact that these apparatuses present certain difficulties with their heat-treatment.

	Подслой ТСЗП-BC-016.45	Основное покрытие ТСЗП-BC-013.45
Хим. состав покрытия	Fe Cr Ni B Si C	Fe Cr Ni Mo Si C
Толщина	100+20 мкм	100+20 мкм
Пористость	Менее 1%	Менее 1%
Микротвердость	650...800 HV	500...570 HV
Прочность сцепления	Более 70 МПа	Более 70 МПа

Табл. 1 Характеристика защитного покрытия / Table 1 Specification of the Protective Coating