

Новые источники коррозии и отложений

Ф.М. Хуторянский

д.т.н., руководитель отдела инженерно-сервисного сопровождения¹

А.Л. Цветков

к.х.н., директор химического департамента¹

¹ООО «Колтек Экохим», Москва, Россия

Отложения, которые образуются в рефлюксных емкостях, состоят, в основном, из сероорганических соединений и элементарной серы (в виде S₈).

Более 20 лет компания Колтек сотрудничает с нефтеперерабатывающими предприятиями России и стран СНГ, поставляя на них реагенты для подготовки нефти на ЭЛОУ, реагенты для защиты от коррозии конденсационно-холодильного оборудования установок АТ/АВТ и оказывая инженерно-сервисное сопровождение их применения. На сегодняшний день реагенты компании Колтек применяются более чем на 40 установках нефтеперерабатывающих предприятий по всей территории России.

С середины 2012 года на ряде НПЗ было отмечено несколько «нетипичных» случаев образования коррозионных отложений «нехарактерного химического состава» в конденсаторах воздушного охлаждения (КВО) и рефлюксных емкостях. Данная ситуация спровоцировала споры в научно-технических кругах об источниках коррозии и отложений.

Ситуация осложнялась тем, что стандартный мониторинг скорости коррозии (по образцам-свидетелям) не выявлял существенных отклонений ни по скорости коррозии, ни по контролируемым ионам Fe²⁺ и Cl⁻ в дренажной воде рефлюксных емкостей.

Лабораторные исследования НИЛ-Колтек показали, что в состав коррозионных отложений входят различные серосодержащие соединения (см. хроматограммы 1–4).

Основное количество в составе отложений — полиметилсульфиды широкого спектра молекулярных масс.

Установлено что основным источником серосодержащих соединений является нефть, поступающая от производителей, использующих альдегидные поглотители сероводорода.

С 2007–2008 годов, на нефтепромыслах начали активно использовать поглотители сероводорода и меркаптанов. С 2012 года в качестве поглотителей стали использовать формальдегидсодержащие реагенты, основным преимуществом которых является низкая стоимость. Данные поглотители обладают достаточно высоким уровнем токсичности.

Объем потребления альдегидсодержащих поглотителей в России в 2013 году превысил 15 тыс. тонн в год. Основные «поставщики» нефти, содержащей полиметилсульфиды — регионы в которых нефть традиционно содержит большое количество сероводорода — республика Коми, Татарстан, Среднее и Нижнее Поволжье.

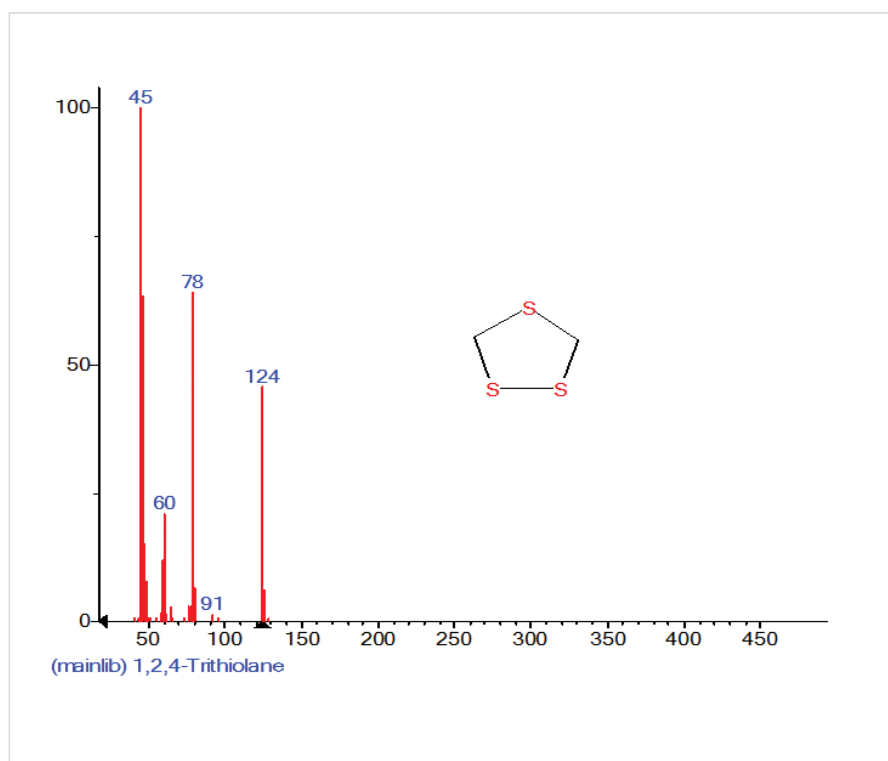
При использовании данных поглотителей, в нефти остается непрореагировавший формальдегид, который, при определенных условиях, также способен образовывать нерастворимые ни в воде, ни в углеводородных растворителях соединения — параформальдегид.

Необходимо отметить, что использование альдегидных поглотителей запрещено в Северной, Центральной и Южной Америке, странах Персидского Залива, в Северной Европе и в северной Африке.

На сегодняшний день единственной альтернативой формальдегидных поглотителям сероводорода и меркаптанов по показателям эффективности являются менее токсичные поглотители на основе производных триазина.

Комплекс лабораторных исследований, экспериментов и моделирования процесса показал, что источником образования нетипичных отложений в рефлюксных емкостях, появления коррозии и отложений в конденсаторах воздушного охлаждения (КВО), являются полисульфиды, поступающие в значительном количестве с нефтью.

Проведенные эксперименты показали, что полисульфиды практически нерастворимы в воде и плохо, избирательно,



растворимы в некоторых углеводородных фракциях. Их значительная часть может в составе нефти проходить различные стадии подготовки нефти (обессоливание, ЭЛОУ), и достигать ректификационных колонн первичной переработки нефти.

В условиях высоких температур ректификации, полисульфиды претерпевают термическую деструкцию. Продуктами распада полиметилсульфидов являются различные летучие серосодержащие соединения, которые способны свободно продвигаться по ректификационной колонне и далее накапливаться во фракциях или сублимироваться на поверхности оборудования. Необходимо отметить, что в конденсационном оборудовании колонн стабилизации подобных отложений практически не наблюдалось, однако при повышении температуры нефти, в «отбензинивающей» колонне мы наблюдаем весь спектр перечисленных явлений.

Вследствие своей высокой реакционной способности, при конденсации, летучие серосодержащие соединения могут легко полимеризоваться, наращивая цепи, и образуя нерастворимые отложения или вступать в реакции с металлами оборудования, вызывая его коррозию.

Меркаптаны и другие летучие серосодержащие соединения, попадая в шлемовую часть колонны, влияют на коррозию латунных сплавов (особенно) конденсационно-холодильного оборудования в точках, возможны критические величины значений pH.

Серосодержащие соединения играют значимую роль в образовании различных отложений, наблюдаемых в зоне секций конденсаторов и рефлюксных ёмкостях, и, как следствие, приводят к повышенному коррозионному разрушению материалов теплообменного оборудования.

Предположения о термодеструкции продуктов конденсации сероводорода с поглотителями на основе формальдегида, их возгонки, их перегонке с парами углеводородных фракций, накопление и образование ими отложений, возможность взаимодействия образующихся летучих продуктов распада с металлами и сплавами проверялись специалистами Колтек в ходе проведения нескольких этапов лабораторных экспериментов.



Группа Компаний Колтек
ООО «КОЛТЕК ЭКОХИМ»

125371, Москва,
Волоколамское ш., 97
Тел.: +7 (495) 276 25 35
Факс: +7 (495) 276 25 36

E-mail: ecochem@koltech.ru
www.koltech.ru

