

# Современное состояние химико-технологической защиты от коррозии установок первичной переработки нефти. Проблемы, пути совершенствования

**Ф.М. Хуторянский**  
д.т.н., профессор<sup>1</sup>

**А.Л. Цветков**  
к.х.н., директор химического  
департамента<sup>2</sup>

**Ю.Ю. Кляцкий**  
начальник НИЛ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО «ВНИИ НП», Москва, Россия

<sup>2</sup>ООО «Колтек Экохим», Москва, Россия

<sup>3</sup>НИЛ ООО «Колтек Экохим», Москва, Россия

**Мы рассматриваем комплексную химико-технологическую защиту от коррозии как самостоятельный технологический процесс, обеспечивающий безаварийную длительную эксплуатацию технологического оборудования.**

## Ключевые слова

нефтепереработка, коррозия, отложения, поглотители сероводорода, ингибитор коррозии, триазин, формальдегид

Известно, что коррозия является исключительно вредным явлением при работе нефтеперерабатывающего завода и наиболее крупной причиной затрат на техобслуживание. Высокие температуры при фракционировании сырой нефти повышают вероятность коррозии. Следовательно, очень важно, чтобы вещества, вызывающие коррозию, выводились из системы или нейтрализовались, и чтобы все металлы, подверженные коррозии, защищались физически или химически.

С этой задачей в значительной мере успешно справляется комплекс мероприятий по химико-технологической защите от коррозии, включающий применение специальных реагентов (нейтрализаторов и ингибиторов коррозии).

Однако с конца 2012 года на ряде НПЗ (Киришский, Московский, Ярославский, Мозырский и др.) стали наблюдаться «нетипичные» случаи с коррозионной ситуацией и образованием больших количеств отложений в секциях аппаратов воздушного охлаждения и в рефлюксных емкостях. Причем, это наблюдалось независимо от применяемых «пакетов» реагентов различных производителей (рис. 1–3).

Образцы отложений были отобраны и проанализированы. Даже по внешнему виду отложения, отобранные из рефлюксных емкостей и с трубных решеток КВО, принципиально отличались друг от друга.

Отложения из рефлюксных емкостей (рис. 3) были светло-серого, почти белого или слегка кремового цвета, мелкодисперсные, глиноподобные, по консистенции похожие на строительную шпатлевку.

Отложения из коллектора, решеток и трубок КВО (рис. 1 и 2) были в виде твердых слоистых чешуйчатых отложений, которые имели цвет от темно-бурого до угольно-черного.

Проведенный анализ отложений (таб. 1) показал разницу по зольности и элементному составу этих двух типов отложений.

Из анализа результатов проведенных исследований были сделаны выводы, что отложения из рефлюксных емкостей представляют собой хорошо озолоемое вещество с низкой зольностью (10–20%), в состав которого, в основном, входит сера (до 50%), углерод (до 25%).

Отложения, отобранные с трубок и решеток секции КВО, имели высокую зольность (до 99%) и представляли, в основном смесь сульфидов и окислов металлов, входящих в состав конструкционных материалов коллектора, решеток и трубок аппаратов — меди, железа, цинка.

Дальнейший масс-спектрометрический и ИК-анализ показал, что основа этих отложений представлено соединением со связями C-C, C-S, C-H, S-S (рис. 4). Анализ показал, что в состав отложений входят различные серосодержащие соединения — полиметилсульфид с различной степенью полимеризации, набор наиболее легких циклических и линейных сероорганических соединений и элементарной серы в виде циклооктасульфида, а также примесь остатков тяжелых алифатических, в меньшей степени, ароматических углеводородов линейного и разветвленного строения.

Таким образом, наличие значительных количеств серы в виде сульфидов металлов в

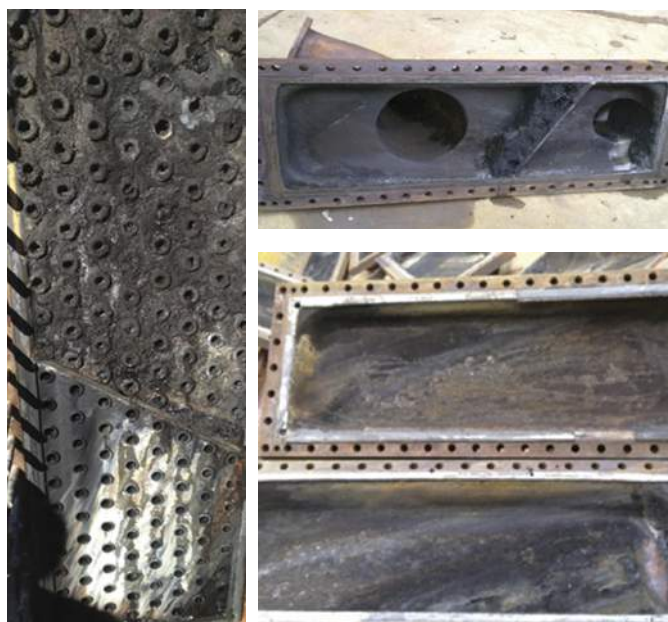


Рис. 1 — Отложения на трубных решетках и в крышках воздушных холодильников

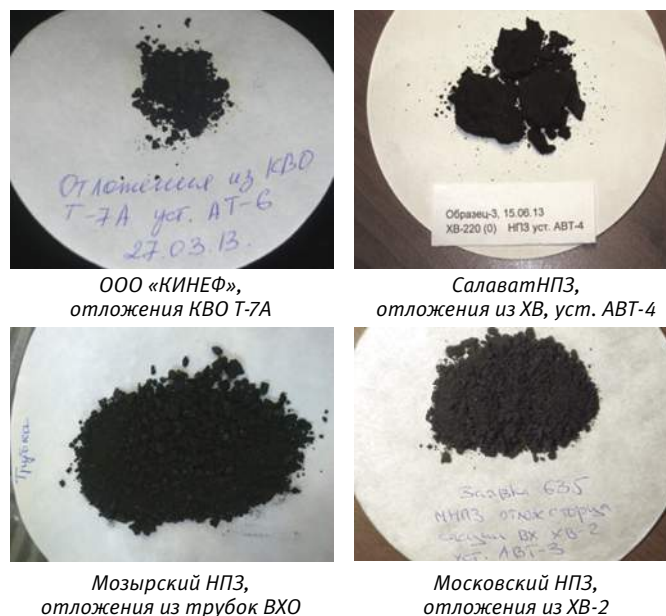


Рис. 2 — Отложения из аппаратов (конденсаторов) воздушного охлаждения (КВО)

отложениях с трубной решетки секций КВО и в виде серосоединений и элементарной серы в отложениях из рефлюксных емкостей, приводит к выводу, что данный фактор связан с образующимися соединениями серы. Серосодержащие соединения играют значимую роль в образовании различных отложений, наблюдаемых в зоне секции конденсаторов и рефлюксных емкостях, а также повышенного коррозионного разрушения металлов теплообменного оборудования.

Возможным источником соединений серы отлагающихся в рефлюксных емкостях являются продукты поглощения сероводорода различными поглотителями, применяемые с недавнего времени на ряде промыслов. Например, поглотители сероводорода широко

применяются на месторождениях Поволжья (Татарстан), Удмуртии, Южного Урала, Самарской области, Коми.

В последние годы основными поглотителями сероводорода, применяемыми на промыслах, являются поглотители на основе альдегидов (формалина, глиоксаля) и на основе аминов (триазинов). Однако, исходя из соображений стоимости, реально на практике в последние 2–3 года в большинстве случаев на промыслах применяют поглотители на основе формальдегида.

Так, например, на промыслах Коми, по нашим данным, в 2013 году было вовлечено в нефть около 6000 тонн альдегидсодержащих поглотителей сероводорода. А в целом их потребление превысило 15000 тонн.

Из многочисленных литературных источников следует, что формальдегид в условиях применения взаимодействует с сероводородом по довольно сложному пути, но конечным продуктом этого взаимодействия являются тиоспирты (I) (тиоформалин), которые при потере воды переходят в димеры (II) и далее в полисульфиды (III) (рис. 4).

Таким образом, исходная сероводородная сера из нефти, в конечном итоге, никуда не исчезает, а остается в связанном виде в нефти в составе полисульфида.

В случае большого содержания сероводорода в нефти, количество полисульфидов может быть значительным. В зависимости от длины цепи и молекулярного веса полисульфиды в нефти могут находиться как в растворенном

#### Из аппаратов воздушного охлаждения

	зола	сера	хлор	углер.	азот	железо	медь	цинк
	(%)							
КИНЕФ, КВО Т-7А уст. АТ-6	99	7,35	-	-	-	31,8	50,9	7,41
Мозырский НПЗ решетка ВХО (секция № 6)	53	11,02	5,98	13,32	2,26	43,07	1,6	2,2
Мозырский НПЗ трубки ВХО (секция № 6)	97	5,88	2,86	-	-	5,57	31,2	7,55
Московский НПЗ, с торца секции возд. хол. ХВ-2 установки АВТ-3	95	8,23	-	-	-	0,34	31,5	7,97

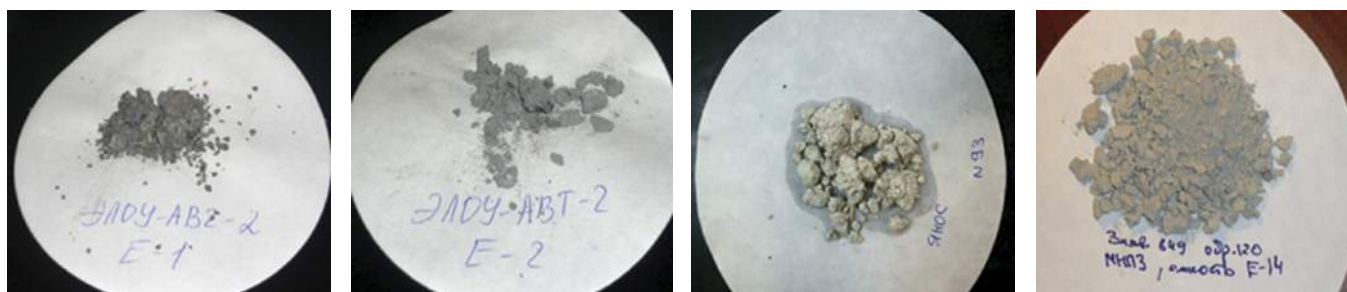
#### Из рефлюксных емкостей

	зола	сера	хлор	углер.	азот	железо	медь	цинк
	(%)							
КИНЕФ ЭЛОУ-АВТ-2 емкость Е-2	11,7	52	< 0,1	19,6	1	3,8	4,01	0,74
ЯНОС, отложения из Е-4 колонна К-4, установка ЭЛОУ-АТ	14	35,03	< 0,1	-	-	17,2	< 0,1	< 0,1
Московский НПЗ, отложения из емкости Е-14	17	55,9	-	23,7	1,04	0,88	3,43	2,77

Таб. 1 — Зольность и основной элементный состав некоторых отложений



ОАО «ЯНОС», отложения слитые из дренажной емкости Е-1



ООО «КИНЕФ»,  
отложения из Е-1 и Е-2

«ЯНОС»,  
отложения из Е-1

Московский НПЗ,  
отложения из Е-14

Рис. 3 — Отложения из рефлюксных емкостей

состоянии, так и в виде мелкодисперсной взвеси.

Если учесть, что в исходной нефти содержание H<sub>2</sub>S может достигать 3000 ppm (0,3%), то несмотря на разные стадии подготовки нефти (обессоливание, ЭЛОУ), значительное количество серосодержащих соединений могут достигать ректификационных колонн первичной переработки нефти на НПЗ.

В условиях высоких температур

ректификации (360°C и выше) полисульфиды претерпевают термическую деструкцию.

По литературным данным, (рис. 4) продукты распада полиметилсульфидов являются различными летучими соединениями, которые способны свободно продвигаться по ректификационной колонне и далее накапливаться в погонах. Вследствие своей высокой реакционной способности данные соединения при конденсации легко могут опять полимеризоваться,

наращивая цепи. В литературе описаны различные реакции разложения полисульфидов: в том числе с образованием меркаптанов и других летучих сераорганических соединений, попадающих в конденсационно-холодильную систему атмосферных колонн и приводя к коррозии оборудования из латунных сплавов, что мы и наблюдаем в последние два года.

Предположение о термодеструкции продуктов взаимодействия сероводорода

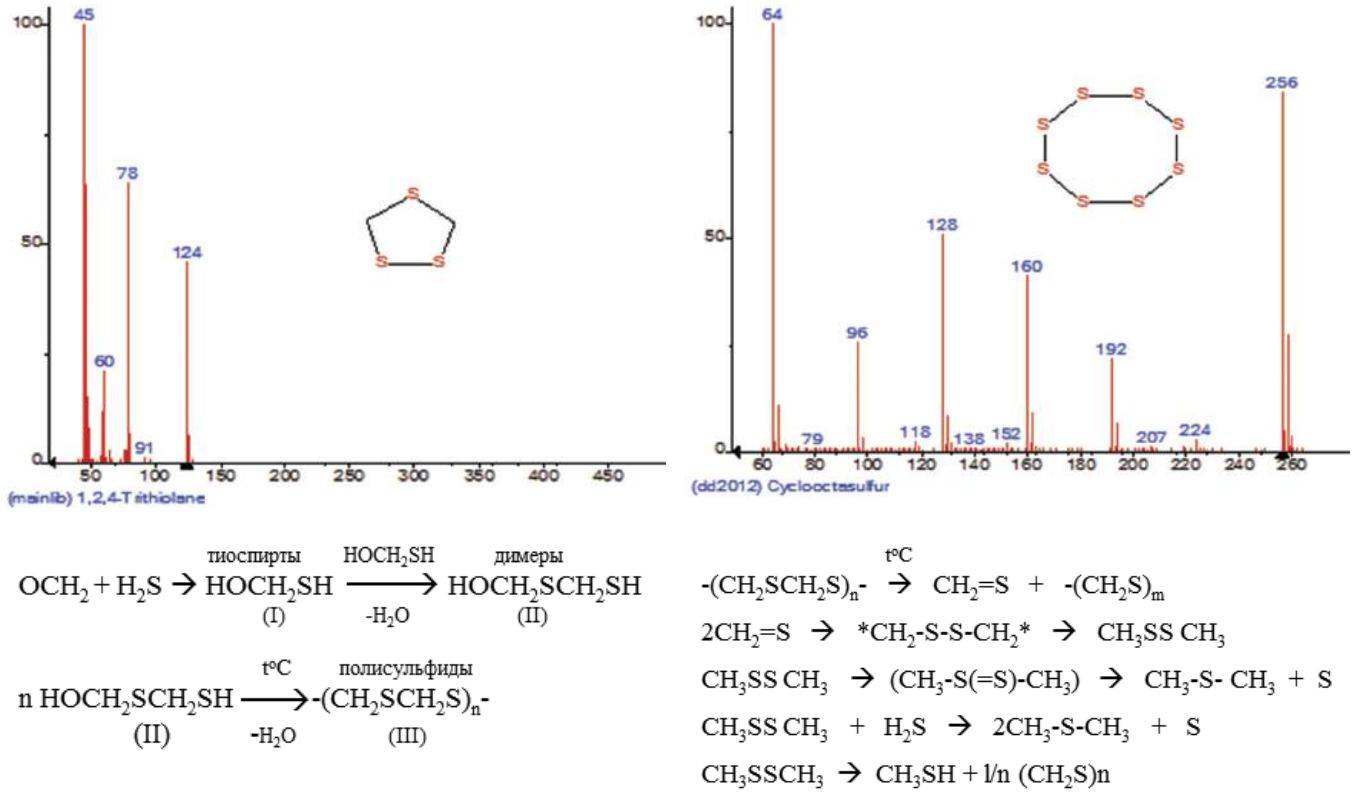
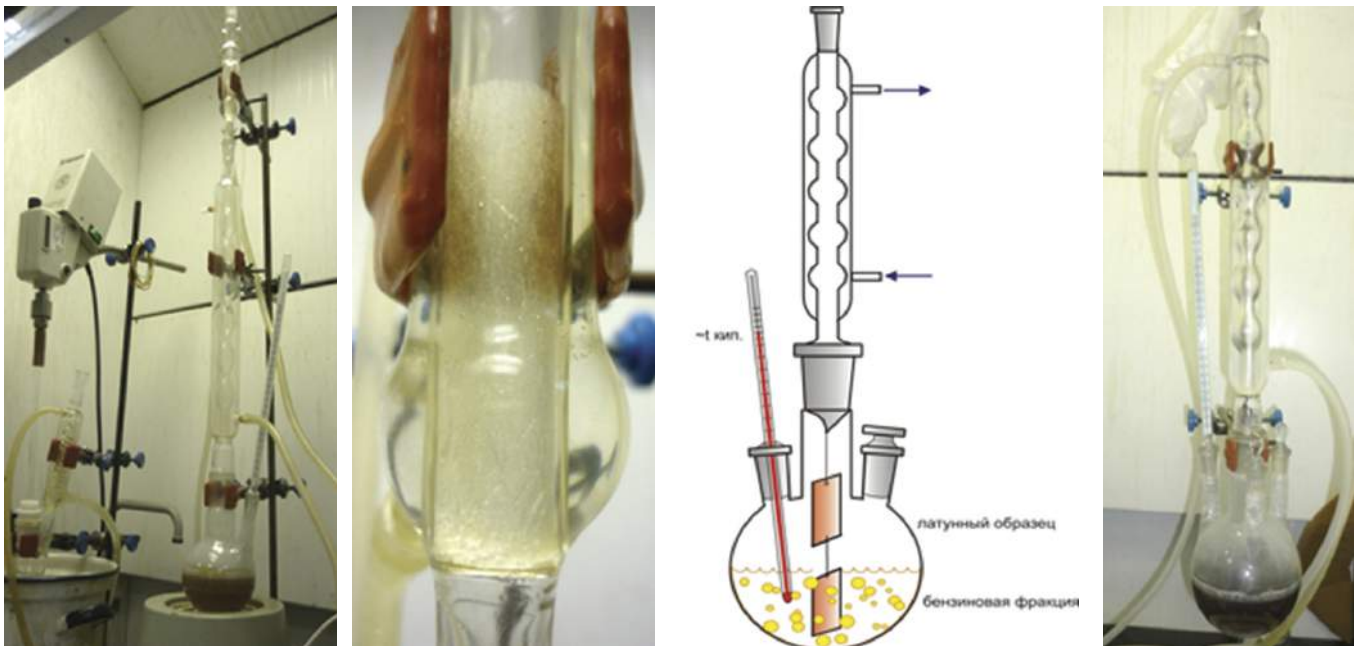


Рис. 4 — Результаты хромато-масс-спектрометрического анализа отложений



Установка для проведения экспериментов по уносу возгоняемых компонентов, содержащихся в исследуемом веществе.

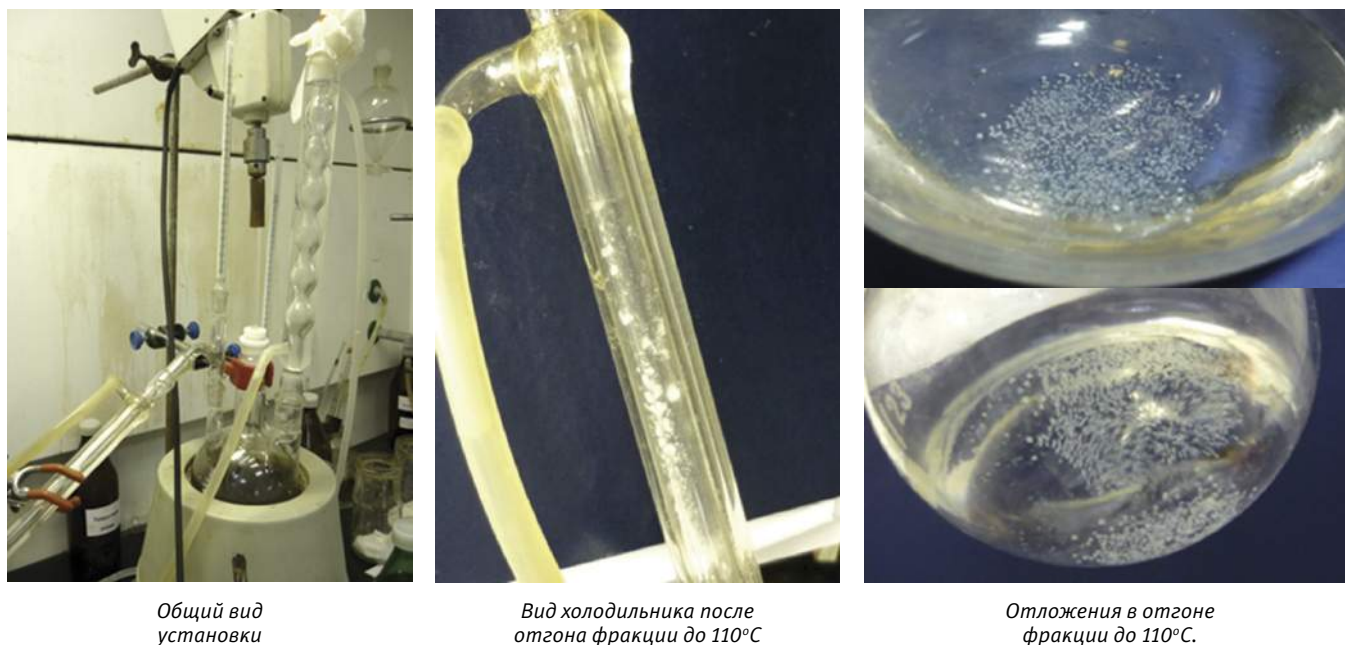
Кристаллизация отложений в холодильнике при кипении дизельного топлива с синтезированным ПМС.

Схема и фото установки для исследования коррозии латуни.

Рис. 5 — Лабораторные эксперименты по проверке предположений о термодеструкции продуктов взаимодействия сероводорода с поглотителем, их возгонки, образование отложений, взаимодействия с металлами (коррозия).

Материал купона	Л63	Л63	Л63	Л63	Л63	Л63	Л63	Л63	Л63	Медь	Л63
№ опыта	1	2	3	4	9	11	13	17	18	19	
Фаза, где находится купон	ж	ж	ж	ж	ж	пар	пар	ж	пар	ж	
Время, час	3	3	4	4	4	4	26,5	4	4	25,3	
Петролейный эфир	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Вода, %					5	5	5	5	5	5	
Сера, %	0,2		1		0,2	0,2	0,2		0,2	0,2	
Полиметилсульфид, %		0,25		1							
Отложения, %								0,2			
Скорость коррозии, (г/(м <sup>2</sup> ×час))	0,762	0,826	0,418	0,557	1,438	0,635	0,092	0,865	1,082	5,694	

Таб. 2 — Скорость коррозии латунных купонов



Содержание  $H_2S$  — 3500 ppm. Расход поглотителя — 7,5 кг/тонну нефти  
 Этап I: отгон фракции до  $t=110^\circ C$   
 Этап II: кипячение с обратным холодильником при  $110^\circ C$  в течение 16 часов

Рис. 6 — Лабораторные исследования обработанной поглотителем нефти месторождения «Ламбемор» (г. Усинск)

с поглотителями на основе альдегида (формальдегида), их возгонки, перегонке с парами углеводородных фракций, образовании отложений, взаимодействии с металлами, были нами исследованы в лабораторных экспериментах.

Полученные результаты экспериментов подтвердили, что при поглощении сероводорода в нефтях поглотителями на основе формальдегида образуется набор сераорганических соединений, которых нет в природной нефти. Данные соединения не удаляются при подготовке нефти на промысле и на ЭЛОУ НПЗ, попадая на первичную перегонку нефти, претерпевают термическую деструкцию, образуя активные летучие соединения серы, вступающие в реакцию с металлами оборудования (особенно из цветных сплавов на основе меди).

В таб. 2 приведены данные по скорости коррозии. Частично активные сероорганические соединения полимеризуются в полиметилсульфид, который не растворим, ни в бензиновой фракции, ни в воде и образует отложения на поверхностях теплообменного оборудования и в рефлюксных емкостях.

Прямым подтверждением полученных результатов является лабораторный эксперимент

перегонки образца нефти из Усинска, содержащей 3500 ppm  $H_2S$  и обработанной на промысле формальдегидным поглотителем (7,5 кг на тонну). Было наглядно установлено образование отложений и на стенках холодильника и в отгоне.

Ситуация напоминает аналогичную с неконтролируемой закачкой в нефть в прошлом летучих хлорорганических соединений, в результате которой наблюдалась усиленная коррозия оборудования. На наш взгляд, прежде всего, необходимо ввести ограничение на применение альдегидсодержащих поглотителей сероводорода, поручить компетентным научным организациям провести глубокие исследования состава и вида сероорганических соединений по всей технологической цепочке: от поглощения сероводорода на месте добычи нефти до распределения соединений серы и их типам по технологическим потокам нефтепродуктов при первичной переработке нефти.

#### Итоги

При поглощении сероводорода в нефтях поглотителями на основе формальдегида образуется набор сераорганических соединений, которых нет в природной нефти. Данные

соединения не удаляются при подготовке нефти на промысле и на ЭЛОУ НПЗ, попадая на первичную перегонку нефти, претерпевают термическую деструкцию, образуя активные летучие соединения серы, вступающие в реакцию с металлами оборудования (особенно из цветных сплавов на основе меди).

#### Выводы

Необходимо ввести ограничение на применение альдегидсодержащих поглотителей сероводорода.

**Колтек**

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