

Применение активированного метилдиэтанолamina взамен моноэтанолamina на предприятиях азотной промышленности. Анализ имеющегося опыта и перспективы внедрения отечественного продукта (Рылеев Г.И., Михайлова Т.А., Лаврентьев И.А., Брюханков И.В.)

Отечественный и зарубежный опыт последних десятилетий показывает, что в процессе производства аммиака вместо моноэтанолamina эффективно используется метилдиэтанолamin (МДЭА), активированный модифицирующими добавками. При этом снижаются коррозионные процессы, используются более концентрированные растворы абсорбента, абсорбент не подвержен деградации, происходит экономия энергоресурсов.

На одном из отечественных заводов азотной промышленности был осуществлен переход на новый абсорбент, - активированный МДЭА марки "GAS/PEC". Установка очистки была пущена по двухпоточной схеме. В целях экономии денежных средств (1998 год) запуск проводился на предельно допустимой по нижнему пределу концентрации - 42% по амину. В ходе восьмимесячной эксплуатации были зафиксированы следующие показатели работы оборудования:

- степень насыщения по CO_2 - до 0,45 моль CO_2 /моль амина
- степень очистки конвекционного газа - 0,03-0,05 об % по CO_2
- остаточное содержание CO_2 в регенерированном растворе поддерживалось: в первом потоке - 0,15-0,2 моль CO_2 /моль амина; во втором потоке - 0,01-0,02 моль CO_2 /моль амина
- расход раствора сорбента 590 - 600 м³/час на один поток (до перехода расход сорбента составлял 700-780 м³/час по моноэтаноламину на один поток).

В ходе работы наблюдалось отсутствие вскипания раствора, процесс проходит более технологично - без аварийных ситуаций. Узел смолоотделения был отключен. Отключены угольные фильтры. В зимнее время отключались выносные вентиляторы. Регенерированный раствор подавался в абсорбер при температуре 60 С. В течение восьми месяцев наблюдалась экономия по пару и электроэнергии.

По прошествии восьми месяцев на предприятии возникла аварийная ситуация, в связи с чем часть абсорбционного раствора была потеряна. После устранения аварии установка была пущена при концентрации по амину - 33%, что было связано с невозможностью быстрого приобретения достаточного объема чистого сорбента. После чего в ходе работы началась интенсивная коррозия оборудования. При этом в растворе абсорбента отмечалось содержание муравьиной кислоты до 1000 мг/л и железа до 180 мг/л.

Мы провели анализ сложившейся ситуации и хотим кратко изложить наше мнение.

Ряд зарубежных фирм производят и широко рекламируют сорбенты на основе МДЭА, содержащие добавки пиперазина, этилендиамина, метилмоноэтанолamina. Однако все эти добавки являются летучими компонентами и не обеспечивают стабильности состава сорбента. Кроме этого, эти добавки имеют низкую температуру вспышки, что приводит, при достаточно большом процентном содержании активатора в растворе абсорбента, к повышенной пожароопасности растворов. На описанном выше производстве используются именно такие активаторы МДЭА.

В ряде случаев наблюдается усиление коррозионных процессов. Анализ имеющейся у нас информации, относительно опыта применения активированного МДЭА позволяет предположить, что причиной повышенной коррозии является применение разбавленных растворов сорбента, которые использовались при высокой степени насыщения CO_2 . Коррозия существенно усиливается при увеличении степени насыщения амина углекислотой выше 0,4 моль CO_2 /моль амина, а также с повышением температуры. При концентрациях CO_2 более 0,5 моль CO_2 /моль амина быстро растет парциальное давление CO_2 над аминным раствором, что может привести к кавитации в местах с повышенными скоростями потока. Все это накладывает строгие технологические ограничения на состав абсорбционного раствора - концентрация моль CO_2 /моль амина должна быть не более 0,4,

что обеспечивается при содержании амина в растворе > 45-50% для стандартных абсорберов аммиачной установки АМ-76.

ЗАО "Химтэк Инжиниринг" предлагает отечественный активированный МДЭА. Этот абсорбент прошел успешные испытания в процессе очистки природного газа Оренбургского месторождения от кислых примесей (CO_2 и H_2S). Опыт эксплуатации подтверждает, что при этом обеспечивается заданная степень очистки газа от CO_2 , снижаются коррозионные процессы, отсутствуют отложения на теплообменных поверхностях, наблюдается экономия пара на регенерацию, снижается расходная норма амина на очистку за счет уменьшения деградации.

Применительно к стандартной установке синтеза аммиака АМ-76 нами проведены расчеты по эффективности использования активированного МДЭА. Применение сорбента позволяет использовать однопоточную схему очистки конвертированного газа от CO_2 с расходом абсорбента 880 м³/час и одним десорбером. При этом реконструкции установки не требуется. Коррозионные испытания абсорбента на стендовой установке в условиях, имитирующих параметры установки АМ-76, показали очень хорошие результаты: коррозия стали составляет 0,01 мм/год (температура 75 С, степень насыщения 0,45 моль CO_2 /моль амина).

Основой сорбента является МДЭА, который выпускается на ЗАО "ХИМСОРБЕНТ", по патенту ЗАО "Химтэк Инжиниринг". Высокое качество МДЭА подтверждено сертификатом качества независимой лаборатории системы SGS, а также специальной лабораторией физико-химических методов анализа (аккредитация в системе санитарно-эпидемиологического надзора РФ, сертификат № СА 13.18 от 01.12.93).

Таким образом, анализ опыта применения активированного МДЭА на отечественных предприятиях показывает, что необходимо ответственно относиться к рекомендациям разработчиков абсорбентов на основе МДЭА. Нарушение регламента ведения процесса очистки от углекислого газа, а именно: снижение концентрации активатора при увеличении степени насыщения, применение активатора, не отвечающего требованиям ведения процесса и т.д., приводит к тяжелым последствиям для узла очистки. В то же время известно, что когда соблюдался рекомендованный регламент ведения процесса, проблем не возникало.

Учитывая негативную сторону опыта по внедрению активированного МДЭА на отечественных предприятиях, при переводе установок на новые сорбенты (современная энергосберегающая технология) необходимо:

- жестко соблюдать режимы ведения процесса (степень насыщения, концентрация амина в растворе);
- повысить культуру производства (строгое выполнение производственным персоналом заданных параметров ведения процесса, отсутствие течей оборудования и т.д.);
- подготовка оборудования к переходу на новый сорбент (тщательная отмывка системы от моноэтаноламина и продуктов разложения, устранение неисправностей оборудования);
- вести постоянный контроль скорости коррозии (установка в трубопроводах, как наиболее подверженных коррозии, двух-трех т.н. "свидетелей").