机械设备

炼油厂脱硫装置腐蚀与选材探讨

李永红
中国石化集团宁波工程有限公司(浙江省宁波市 315103)

摘要:介绍了湿硫化氢损伤、胺腐蚀、胺应力腐蚀开裂、H_2S-CO_2-H_2O 型腐蚀等腐蚀类型,并根据典型的脱硫工艺流程,结合不同部位的腐蚀类型,对脱硫装置的吸收系统、贫富液换热系统以及溶剂再生系统的主要设备与管道的腐蚀及其选材进行了探讨。

关键词:脱硫 腐蚀 材料选择

国内脱硫工艺已经由 20 世纪 80 年代以前的以乙醇胺为主发展为以甲基二乙醇胺(MDEA)脱硫技术为主,并针对不同需求开发了选择性脱硫、脱硫脱碳、脱有机硫等系列 MDEA 脱硫溶剂。典型的脱硫装置工艺流程示意见图 1。

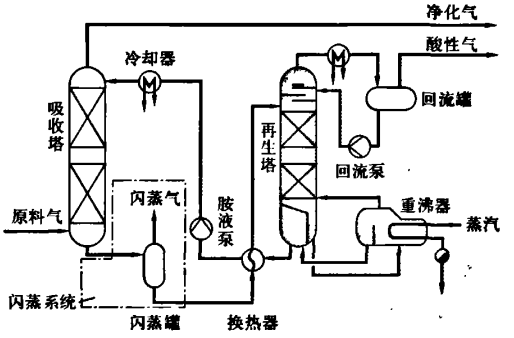


图 1 典型脱硫装置工艺流程示意

Fig. 1 Typical desulfurization unit process flow diagram

脱硫工艺的完善,对脱硫装置起到了节能降耗、降低生产成本、延长装置使用寿命的明显效果,但是由于脱硫装置腐蚀的复杂性以及选材不尽合理,依然存在各种各样的腐蚀问题,因此应根据工艺流程,结合不同部位的腐蚀类型,确定脱硫装置的主要设备与管道的选材。

1 腐蚀类型

1.1 湿硫化氢损伤

碳钢和低合金钢在湿硫化氢环境下可能产生氢鼓包、氢致开裂、应力诱导氢致开裂、硫化物应力腐蚀开裂等四种类型的破坏。

氢鼓包是由氢原子引起的,在钢表面的硫化物腐蚀过程中,形成的氢原子扩散进入钢中,在钢中不连续的地方,譬如内含物或者夹层,聚集形成分子,由于氢分子太大不能扩散出去,压力达到一定程度,导致局部变形,形成氢鼓包。在距离钢表面的不同深度处均会形成氢鼓包,在一些情况下,相邻或者靠近的鼓包深度稍有不同,相互之间连接在一起,形成开裂。鼓包之间相互连接的裂纹经常有一个阶梯外貌,因此氢致开裂有时又称为"阶式破裂"。

应力诱导氢致开裂与氢致开裂相似,但它是一种更具破坏力的开裂形式,排列的裂纹交替叠加,从而导致穿透性的开裂。应力诱导氢致开裂的特征是其裂纹与表面垂直,通常发生在与焊接热影响区相邻的基体金属上,可以由氢致开裂破坏或者其它缺陷引起。

硫化物应力腐蚀开裂是指在湿硫化氢的环境下,在拉伸应力和腐蚀共同作用下金属的开裂,是氢应力开裂的另一种形式,由吸附硫化物腐蚀过程中在金属表面上生成的氢原子引起。通常发生在焊缝和热影响区的高硬度部位。通过适当的焊后热处理可以有效地降低钢的硬度和残余应力,从而降低钢对硫化物应力腐蚀开裂的敏感性。

1.2 胺腐蚀

胺腐蚀是指在胺处理过程中主要发生在碳钢上的全面或局部腐蚀。腐蚀不是由胺本身造成

收稿日期:2008 - 03 - 03。

作者简介:李永红,高级工程师,1982 年毕业于哈尔滨工业大学机械系,现任该公司副总工程师。联系电话:0574 - 87975066;E-mail:liyh@snec.com

万方数据

的,而是由溶解的酸性气(CO_2 和 H_2S)、胺降解产物、热稳态胺盐(HSAS)和其它杂质等造成的。

胺腐蚀与所使用胺的类型有关,依照腐蚀性由重到轻依次为:乙醇胺、二甘醇胺、二异丙胺、二乙醇胺、甲基二乙醇胺。

贫胺溶液一般情况下腐蚀性较低,是因为其电导率较低、pH 值较高。但是当热稳态胺盐过量积聚超过2%时,根据胺种类的不同,将会显著提高腐蚀速率。另外,控制贫胺溶液中硫化氢含量,可有助于形成 FeS 保护膜,降低贫胺溶液的腐蚀性[2]。

胺腐蚀速度随着温度的升高而增加,尤其是在富胺环境中。温度超过 104 ℃,如果压力降足够高,能够导致酸性气喷溅和严重的局部腐蚀。

物料的速度将会影响腐蚀速度和腐蚀性质。一般情况下,腐蚀为均匀腐蚀,但是高流速和湍流将导致局部厚度损耗。对于碳钢,在富胺和贫胺环境中,流速分别控制在 1 ~2 m/s 和6.5 m/s。

1.3　胺应力腐蚀开裂

胺应力腐蚀开裂指在拉伸应力和胺腐蚀共同作用下钢的开裂,是碱性应力腐蚀开裂的一种,经常发生在无焊后热处理的碳钢焊件或者强冷加工的部件。在贫胺溶液中最为敏感(贫单乙醇胺和二乙醇胺环境),在富胺中,包括甲基二乙醇胺和2,6-二异丙基苯胺,也有开裂的报道,此时的开裂与湿 H_2S 腐蚀有关。胺应力腐蚀开裂在任何温度下均能发生,提高温度和应力水平会增加钢材应力腐蚀的敏感性。

胺应力腐蚀开裂为沿晶断裂,一般情况下裂缝延伸方向与焊缝平行,裂缝内充满氧化物。

1.4　H_2S-CO_2-H_2O 型[1]

H_2S-CO_2-H_2O 型腐蚀主要发生在脱硫装置再生塔顶的冷凝冷却系统(包括管线、冷凝冷却器及回流罐)的含酸性气部位。塔顶酸性气组成一般为:H_2S 为 50% ~60%,CO_2 为 30% ~40%、烃 4% 及水分。温度为 40 ~60 ℃,压力为 0.2 MPa。

在该环境下,影响腐蚀的主要因素是 H_2S-H_2O。钢铁在 H_2S-H_2O 溶液中的腐蚀不只是阳极反应生成 FeS,还存在阴极反应生成氢,并向钢中扩散,引起氢脆和氢鼓包,同时也是发生硫化物应力腐蚀的主要原因。另外如果存在 HCN,会加速 H_2S-H_2O 的均匀腐蚀和应力腐蚀开裂。

含水硫化氢对钢的腐蚀,一般随温度的升高而加剧,在 80 ℃时腐蚀达到最大值,在 110 ~120 ℃时腐蚀显著减弱。在硫化氢溶液中,碳钢和普通低合金钢的腐蚀速率开始很快,最初几天的腐蚀速率可达 10 mm/a,然后随着时间的延长,腐蚀速率迅速下降,到 1 500 ~2 000 h 后趋于 0.3 mm/a。

溶液的 pH 值对硫化物应力腐蚀开裂有很大的影响,在低 pH 值下,可以导致钢材的迅速开裂,pH 值为 4.2 时硫化物应力腐蚀开裂最为严重;pH 值为 5 ~6 时,不易发生开裂;pH 值大于 7 时,不发生开裂。但是如果溶液中存在 CN^- 时,即使 pH 值大于 7 时也可能发生硫化物应力腐蚀开裂。

2　吸收系统腐蚀与选材

吸收系统操作是原料气和贫胺液在吸收塔内逆向接触,原料气中的酸性气与贫胺液的有机胺反应生成盐,从而得到净化,贫胺液由于吸收了酸性气,变为富胺液。吸收系统操作压力和原料相关,对于干气操作压力为 0.8 MPa,液化石油气脱硫操作压力为 1.7 MPa,温度一般在 50 ℃以下。原料中所含的硫化氢和胺溶液中的水形成湿硫化氢腐蚀环境,因此在吸收系统容易发生湿硫化氢损伤;同时由于和贫胺液接触,也有发生胺应力腐蚀开裂的倾向。

虽然吸收系统操作温度低,腐蚀性相对较弱,但必须引起足够认识,如中国石油化工股份有限公司广州分公司一干气吸收塔磁粉探伤时发现有 6 条环焊缝和 1 条纵焊缝表面存在多条密集裂纹,微裂纹已穿过焊缝延伸到热影响区以及母材上,大多数裂纹长度在 10 ~50 mm,最长的达 120 mm。裂纹垂直于焊缝,沿壁厚深度最大 8 mm,达到壁厚的 2/3[2]。芝加哥炼油厂一处理丙烷 MEA 吸收塔曾由于大范围开裂引起爆炸,造成 17 人死亡[3]。

对于吸收系统,应按照原料性质进行核算,选材一般以碳钢为主;如果硫化氢分压大于 0.3 kPa,应按照《加工高硫原油重点装置主要设备、管道设计选材导则》中湿硫化氢环境的有关规定选择抗 HIC 钢;硫化氢分压较高时可根据 NACE MR0175/ISO15156《石油和天然气工业-油气开采中用于含 H_2S 环境的材料》进行选材。根据上述原则,吸收系统选材如下:(1)吸收塔壳体一般可选用碳钢,并进行焊后热处理;塔盘宜选用 321 或

万方数据

304L;(2)原料气线,由于含水量低、而且硫化氢分压较低,宜选用碳钢;(3)贫胺液管道可选碳钢,但为防止胺应力腐蚀开裂应进行焊后热处理;(4)富胺线,硫化氢分压较高,湿硫化氢腐蚀较为严重,宜选用抗 HIC 碳钢。

3　贫富液换热系统腐蚀与选材

贫富液换热系统主要是胺腐蚀,由于富液温度换热后大大提高,同时压力由吸收系统向再生系统过渡而显著降低,富液的腐蚀性大大增强,因此贫富液换热系统是脱硫装置应重点考虑的腐蚀部位之一。在实际生产过程中,该部位出现的腐蚀问题较多,如中国石化集团济南炼油厂脱硫装置贫富液换热器采用 09Cr2AlMoRE 管束,使用 1 年即发生泄露[4];中国石油化工股份有限公司镇海分公司Ⅱ套蜡油催化裂化配套脱硫系统的 E3201 换热器出现严重腐蚀[5]。

因此贫富液换热系统设计与维护选材,应针对富液腐蚀性显著增强的现象合理地提高材质,换热器壳程接触贫胺液,应以碳钢为主;管程可以使用碳钢,应增大腐蚀余量,或者考虑使用碳钢 + 0Cr18Ni10Ti 或碳钢 + 00Cr17Ni14Mo2,管束宜使用 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2。

低温富液管道使用抗 HIC 钢,高温部位应适当提高材质,使用 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2,如使用抗 HIC 钢,应增大腐蚀余量;贫胺液管道可选碳钢,全部管道应进行焊后热处理,避免湿硫化氢腐蚀以及胺应力腐蚀开裂。

4　再生系统的腐蚀与选材

4.1　再生塔

由于富胺液吸收的 H_2S 和 CO_2 经过升温减压后,在再生塔中释放,富胺液经脱吸之后变为贫液,因此再生塔的主要腐蚀类型为 H_2S-CO_2-H_2O 腐蚀和胺应力腐蚀开裂,并且由于温度高,腐蚀速率大。因此再生塔的壳体选材宜使用碳钢和不锈钢复合板,如 CS + 0Cr18Ni10Ti 或 CS + 00Cr17Ni14Mo2,内件使用 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2。

4.2　塔顶冷凝冷却系统

在再生塔内脱吸的 H_2S 和 CO_2 经过塔顶冷凝冷却系统的降温,在再生塔顶回流罐分为酸性气和酸性水,酸性气出装置去硫磺回收,酸性水大部分回流,少部分出装置处理,所以塔顶冷凝冷却系统主要是 H_2S-CO_2-H_2O 型腐蚀。因此塔顶冷凝冷却系统选材宜以抗 HIC 钢为主,冷凝器管束宜选择 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2。如果管道使用抗 HIC 钢腐蚀严重,材质应升级为不锈钢。

4.3　塔底重沸器

塔底重沸器结构形式一般为卧式热虹吸循环式,壳程介质为半贫液,含有少量的 H_2S 和 CO_2,管程介质为饱和蒸汽,操作温度 120 ℃左右。其介质流向为:从再生塔底降液槽静压流出的半贫液由重沸器下部进入重沸器,经饱和蒸汽加热后,部分贫液受热汽化形成气液混合物,密度变小,从而在再生塔半贫液出口和贫液入口产生静压差,胺液自然循环返回再生塔。

塔底重沸器的主要腐蚀类型为胺腐蚀和胺应力腐蚀开裂,但由于操作温度高,并伴有汽化,因此腐蚀十分严重,中国石化集团济南炼油厂脱硫装置塔底重沸器采用 09Cr2AlMoRE 管束,使用几个月即发生泄露[4]。中国石油化工股份有限公司安庆分公司干气液化气脱硫装置再生塔底重沸器于 2003 年 5—7 月发生腐蚀穿孔 26 次,图 3 是其腐蚀分布图,图中 a,b 和 c 是腐蚀穿孔集中发生区域[6]。所以塔底重沸器是脱硫装置的另一个重点考虑的腐蚀部位。

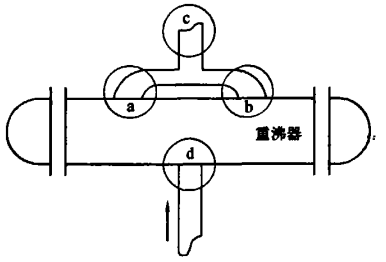


图 2　安庆分公司干气、液化石油气脱硫装置再生塔底重沸器腐蚀分布

Fig. 2　Corrosion distribution of FCC LPG desulfurization unit

为防止塔底重沸器的严重腐蚀,管束宜选择 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2,壳体可以使用碳钢,也可使用碳钢和不锈钢复合板,如 CS + 0Cr18Ni10Ti 或 CS + 00Cr17Ni14Mo2 等。重沸器回流至再生塔的管线宜使用 0Cr18Ni10Ti 或 00Cr17Ni14Mo2,也可以考虑碳钢,其它管道可以

万方数据

使用碳钢，也可以考虑选择0Cr18Ni10Ti或00Cr17Ni14Mo2。

5 结束语

脱硫装置是腐蚀重灾区之一，合理的选材只是防治腐蚀的一个方面，由于腐蚀过程受众多因素的影响，如胺液的降解生成有机酸，胺液中各种热稳定胺盐，系统中的氧含量、固体含量，补充水的水质等等，因此生产过程中必须严格控制各种工艺参数，检测各种因素的变化，及时地调整并采取相应措施，保证生产的安全稳定运行。

参考文献

[1] 中国石油化工设备管理协会设备防腐专业组.石油化工装置设备腐蚀与防护手册[M].北京：中国石化出版社，1996.

[2] 舒海涛，王关宝，廖景娱，等.脱硫装置干气吸收塔裂纹的处理与安全评定[J].石油化工设备技术，1999，20(1)：26-29.

[3] 王海雷.炼厂气脱硫装置的腐蚀开裂及相关问题[J].齐鲁石油化工，1994，22(2)：110-113.

[4] 张兆宽.液化气及干气脱硫装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护，2004，21(1)：16-19.

[5] 严伟丽，林霄红.胺法脱硫装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护，2004，21(6)：21-23.

[6] 刘英.胺液再生系统设备腐蚀原因分析及防护对策[J].石油化工腐蚀与防护，2006，23(6)：56-58.

（编辑　陈凤斌）

STUDY ON CORROSION AND MATERIAL SELECTION FOR DESULPHURIZATION UNIT IN REFINERY

Li Yonghong

SINOPEC Ningbo Engineering Company Limited (*Ningbo* 315103, *Zhejiang*, *China*)

Abstract Corrosion types of wet hydrogen sulftide attack, amine corrosion, amine stress corrosion cracking and H_2S-CO_2-H_2O corrosion etc. were introduced. Based on the typical process flow of desulfurization unit and corrosion types at different parts, corrosion and material selection for equipment and pipes of absorption system, lean/rich liquid heat exchanging system solvent regeneration of the desulfurization unit were explored.

Key Words: desulfurization, corrosion, material selection

国内外动态

FCC原料加氢预处理催化剂FF-18获应用

由中国石油化工股份有限公司抚顺石油化工研究院(FRIPP)和中国石化镇海炼油化工股份有限公司共同研发的低氢耗催化裂化(FCC)原料预处理催化剂FF-18研发项目，于2008年6月初通过中国石化集团公司组织的技术鉴定。该催化剂具有加氢脱硫活性高、稳定性好、原料适应性强等特点，目前已获得3项中国发明专利。FCC工艺是重要的原油二次加工手段之一。在我国，FCC汽油、FCC柴油分别占国内汽油、柴油调合总量的70%和30%以上，但同时大量使用未经处理的FCC进料也是造成我国汽油、柴油硫氮等杂质含量高、达不到清洁油品要求的主要原因。FCC原料加氢预处理是改善FCC产品质量的重要手段之一。FRIPP在FCC原料预处理催化剂FF-14的基础上，着眼于降低催化剂成本和节约FCC原料预处理操作费用，开发出FF-18低氢耗FCC原料预处理催化剂。FF-18催化剂在实验室定型后，又成功进行了吨级工业放大试验、工业放大催化剂活性及稳定性试验。目前，FF-18催化剂已在镇海炼油化工股份有限公司1.8 Mt/a蜡油加氢处理装置实现工业应用。

（钱伯章摘自中国化工报，2008-06-10）

万方数据