

液相加氢汽提塔系统腐蚀调查分析与对策

赵俊伟（中化泉州石化有限公司，福建 泉州 362103）

摘要：在对液相加氢装置腐蚀状况调查研究的基础上，结合某套液相加氢运行6年期间的汽提塔顶系统的腐蚀案例。分析该工艺在实际运行条件下汽提塔顶的腐蚀形式为硫化物腐蚀、氯化物腐蚀和铵盐（ NH_4HS 和 NH_4Cl ）的腐蚀，并提出腐蚀改善的措施。对同类液相加氢装置汽提塔系统的防腐问题给出参考意见。

关键词：液相加氢；汽提塔；腐蚀；缓蚀剂

1 某液相加氢装置脱硫化氢汽提塔系统概况

某液相加氢装置为目前国内现运行最大一套的3.75Mt/a液相加氢工艺装置，于2014年8月投产，2017年12月停工检修后运行至今。原料为直馏柴油、催化柴油、焦化柴油、焦化石脑油等，生产硫含量 $\geq 10\text{ppm}$ 的精制柴油和石脑油产品。液相加氢与滴流床加氢在工艺流程上的主要区别在于反应部分无循环氢压缩机及脱硫系统，导致大量反应生成的硫化氢进入到汽提塔系统，在汽提塔内生成硫化物和氯化物等腐蚀产物。

1.1 汽提塔系统的工艺流程图简介

该液相加氢装置原料经过反应部分反应后的生成油至冷、热低压分离气。从反应部分热低压分离器和冷低压分离器来的低分油进入汽提塔的第二层塔盘，汽提塔共设有40层浮阀塔盘，塔底通入汽提蒸汽，塔顶油气经汽提塔顶空冷器、汽提塔顶后冷器冷却至 40°C ，进入汽提塔回流罐进行气、油、水分离。同时在塔顶管道注入缓蚀剂，在塔顶空冷器前有注入除盐水。

1.2 脱硫化氢汽提塔系统运行条件

汽提塔为板式塔，塔上部及封头材质为Q245R+S11306复合板，塔下部为Q245R；塔顶接管材质为304L；塔内件材质为06Cr13；塔顶介质为石脑油、 H_2 、 H_2S 等；汽提塔操作压力0.96MPa，设计操作温度为 221°C 。塔顶挥发线管道材质为抗硫20#，介质为汽提塔顶气。汽提塔顶有注缓蚀剂和注水措施。

2 存在腐蚀情况介绍

该汽提塔运行期间腐蚀一直较严重。在运行3.5年后装置停工检修期间，对打开汽提塔及管道设备内部检查发现塔内件、塔顶内壁、塔顶挥发管道腐蚀较重，塔内4层以下腐蚀较轻，塔顶水冷器和空冷器管束未见明显腐蚀。考虑塔顶腐蚀状况，设有在线腐蚀监测探针和定点测厚进行实时监控腐蚀状况。经过实际运行工况下调整，最近近两年腐蚀速率得到明显改善。腐蚀严重部位如下：①汽提塔内部防腐严重。塔顶部位第二、第三层塔盘、受液槽底板腐蚀减薄，表面存在较多蚀坑，蚀坑直径为1~10mm，深约0.5~2mm。塔壁北侧及东侧表面存在较多蚀坑，蚀坑直径约为0.5~5mm，深约0.5~1.5mm。顶回流管法兰螺栓腐蚀严重；②汽提塔顶管道测厚发现管线壁厚减薄严重，塔顶引出管至空冷器入口管道整体减薄约3~5mm，其中弯头腐蚀最大。空冷器管束内有大量腐蚀产物堵塞管箱内，经拆检发现为管道腐蚀产物；③运行5年后发现塔顶封头

引出管有5条轴向贯穿裂纹，长度3~4mm。裂纹发生在引出管焊缝热影响区。第二、第三层塔盘、受液槽底板腐蚀减薄，表面存在较多蚀坑，蚀坑直径为1~10mm，深约0.5~2mm，浮阀腐蚀轻微。塔壁北侧及东侧表面存在较多蚀坑，蚀坑直径约为0.5~5mm，深约0.5~1.5mm。塔顶管道内壁平均腐蚀3~5mm。

3 汽提塔顶腐蚀分析

3.1 汽提塔顶气相组分

对汽提塔顶气相组分实验分析数据分析可知，汽提塔顶中上部有较高的硫化氢、氢气和 C_2 、 C_3 组分，还有部分烷烃类。其中塔顶有较强的硫化氢导致的硫化物腐蚀明显。

3.2 汽提塔顶缓冲罐酸性水腐蚀成分

对汽提塔顶缓冲罐酸性水采样分析，发现汽提塔顶油气中含有超高含量的氨离子和氯离子，pH在9~10。同时铁含量超标次数较多（指标 $\leq 3\text{mg/L}$ ），超高的铁含量则说明常顶系统存在较高的腐蚀速率。分析上表中可知，塔顶凝结水中有较多的铵盐和氯化物含量高，腐蚀较快。

3.3 汽提塔管道在线腐蚀探头和定点测厚数据

经过6年运行时间统计，在运行前4年汽提塔顶管道每年平均腐蚀速率约为0.9mm/a，最高达6mm/a。经过对缓蚀剂、注水量和塔顶操作温度进行多次试验和调整，在运行最近2年每年平均腐蚀速率约为0.02mm/a，达到了安全运行条件。在原料不变的条件下，把汽提塔顶操作温度分别从 113°C 缓慢升高至 150°C 后提高至 180°C 后降低至 110°C 以下统计出塔顶管道腐蚀速率。经过监测可以看出：在 150°C 以上管道腐蚀明显加快。

3.4 汽提塔内和汽提塔顶管道腐蚀产物分析数据

通过对管道腐蚀产物垢样进行成分分析后，显示主要成分为：硫化亚铁、有机物、铁的氧化物及少部分亚硫酸盐、硫代硫酸盐、氯盐等物质。

4 腐蚀原因机理分析

液相加氢装置原料中的S、Cl和N在加氢反应器中变成 H_2S 和 NH_4^+ 在随后的过程中生成 NH_4HS 和 NH_4Cl 等。在汽提塔管线内腐蚀介质硫化氢与金属发生氢的去极化反应，生成FeS。由于管道中 NH_4HS 的浓度较高，致使腐蚀产物FeS与 NH_4HS 发生反应，且管线内工艺物料流速较快，对管线内壁造成一定的冲刷磨损。腐蚀产物受流体冲刷磨损剥离，导致金属表面重新裸露于腐蚀介质中。 H_2S 再与金属发生反应生成FeS，继而与 NH_4HS 再次发生反应，再

被物料冲刷磨损剥离如此反复进行,导致管道快速腐蚀减薄。根据汽提塔顶冷凝水化学分析数据可以看出,汽提塔顶系统中腐蚀性介质(H_2S 、 NH_4HS 和 NH_4Cl 等)含量较高。从塔内气相组分、塔顶冷凝水和塔内垢状物化验分析数据可知塔顶系统的主要腐蚀形式为由 $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2\text{O}$ 造成的硫化物腐蚀、氯化物腐蚀和铵盐(NH_4HS 和 NH_4Cl)的腐蚀。

5 对策及建议

5.1 汽提塔定系统材质升级

通过对汽提塔塔内件和塔上部复合板材料使用06Cr13和不锈钢304腐蚀状况对比,不锈钢材质能有效防止硫化氢和铵盐对汽提塔系统的腐蚀。塔顶空冷器换热管材质采用2205,也能有效避免塔顶腐蚀。

5.2 汽提塔塔顶操作条件

若塔顶管道采用20#时,通过在113℃、150℃和180℃腐蚀对比发现,当塔顶操作温度高于150℃后塔顶管道腐蚀明显加剧,建议该处温度不大于150℃。若工艺条件必须大于此温度,建议材质采用不锈钢304或316,若氯含量较高建议采用双相钢。

5.3 原料控制

定期分析化验原料油中的硫、酸和氯离子含量使得进入装置原料油中的硫酸和氯离子含量在装置设计基准以下。当氢气来自连续重整时,应定期分析氢气中的 Cl^- 离子含量在装置设计基准以下。

5.4 工艺防腐

①塔顶空冷器前建议连续、均匀、稳定地注除盐水进行洗涤。对铵盐的垢下腐蚀有明显改善作用。注水量控制在装置处理量的8%,以确保高分酸性水中的硫铵化合物总浓度不超过8%(质),保证总注水量的25%在注水部位为液态;②装置最低负荷建议不能低于70%,塔顶管道流速不低于3m/s防止高压空冷器因流速低而出现偏流和管子结垢的情况。

6 结论

通过对汽提塔顶系统腐蚀形貌、塔顶气相组分、塔顶缓冲罐酸性水成分、塔顶管道腐蚀产物分析,以及腐蚀探针和定点测厚数据分析,证明液相加氢装置在实际运行条件下汽提塔顶的主要腐蚀形式为硫化物腐蚀、氯化物腐蚀和铵盐(NH_4HS 和 NH_4Cl)的腐蚀。根据上述分析结果,通过对汽提塔塔内件和塔上部复合板材质升级、控制原料中硫和氯含量、控制塔顶温度不大于150℃以及连续、均匀、稳定地保证总注水量的25%在注水部位为液态且流速不偏流的状况下,能有效避免液相加氢汽提塔顶的腐蚀。

参考文献:

- [1] 马红杰, 龚树鹏. 加氢型酸性水汽提装置腐蚀分析与防护[J]. 石油化工设备, 2018(01).
- [2] 李振华, 陈九龙. 液相柴油加氢汽提塔塔顶系统腐蚀分析[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2017(34):57-59.

(上接第201页)

3.3 改变电动机驱动方式

将电动机的启动方式由硬启动改为软启动,具体是将电动机控制方式改为变频控制,从而提升电动机安全性能;同时为了避免由于瞬间载荷过大或者大块矸石卡堵造成减速器或者电动机损坏问题,可在减速器前端输入轴位置插入安全插销,当载荷超过安全插销强度时安全插销即会被切断,从而起到减速器、电动机以及刮板链作用。

3.4 对液压系统进行定期维护

采面在正常回采时应定期对液压密封装置进行检查,并采取适当措施避免。当发现液压系统出现故障时,应立即对液压密封装置进行维护。

3.5 E型螺栓失效分析的改进措施

要想能够提高圆环链的使用寿命,必须对其进行维护,提高刮板链的工作环境。为了能够有效地使得E型螺栓不再受到非正常受力,必须使得E型螺栓与链轮轮齿之间保持一定的间距。在进行设计的过程中,必须充分考虑刮板输送机的工况,从而能够有效地提高零件的使用寿命。依据相应的受力可以发现,当刮板重量达到120kg时,而相应的E型螺栓底部断面为60mm×80mm,这时其所能承担的弯曲应力可以达到1440MPa,因此能够满足刮板输送机的工作需要。E型螺栓底端断面变窄设计,这样在初始设计E型螺栓与链轮齿之间的间隙时,间距从12mm变成20mm。当链窝出现磨损之后,有效防止E型螺栓与相应的

链轮齿相接触,进而可以有效地避免E型螺栓的螺柱出现断裂的现象。

4 结束语

综上所述,矿用刮板输送机连续、稳定运行是保证和提高综采工作面生产效率的前提条件。对刮板输送机6大典型故障进行分析、对故障发生次数进行数学统计,并提出故障一般解决方案、改进措施和优化建议,对可预测的故障提出基于模糊聚类/神经网络预测模型的故障诊断方案。实际应用结果证明所提故障解决方案是切实可行的,具有推广价值。

参考文献:

- [1] 赵聪慧. 矿用刮板输送机链条故障及处理措施[J]. 机械管理开发, 2019,34(12):288-289.
- [2] 吴占背. 刮板输送机故障在线监测系统的设计[J]. 机电工程技术, 2019,48(11):181-183.
- [3] 周永庆. 矿用刮板输送机常见故障及预防[J]. 西部探矿工程, 2019,31(11):110-111.
- [4] 郭岩. 矿用刮板输送机故障分析[J]. 煤, 2019,28(11):93-94.
- [5] 王金辉, 闵令江. 基于深度稀疏自编码刮板输送机故障诊断与分析[J]. 煤炭科学技术, 2019,47(S2):68-73.

作者简介:

彭凯(1987-), 汉族, 毕业院校: 阳泉职业技术学院, 本科, 职称: 机械助理工程师。