

磺化装置设备、管线、储罐腐蚀原因分析及防护对策研究

翁 强 李振超 王 达 (大庆炼化公司化工生产二部, 黑龙江 大庆 163411)

摘 要: 针对磺化装置生产过程中所涉及的酸性介质对设备、管线、储罐的腐蚀情况和影响, 对各类腐蚀现象的成因进行深入分析与总结, 对磺化装置目前所采用的防酸腐蚀对策及需要改进的方向进行研究和探讨。

关键词: 设备; 管线; 储罐; 腐蚀成因; 防腐对策; 改进方向

1 磺酸盐简介

磺酸盐属于清净分散剂, 在工业和民用领域应用广泛。磺酸盐品种较多, 按原料来源可分为石油磺酸盐(天然磺酸盐)和合成磺酸盐。本文所述石油磺酸盐是以原油馏分油和硫磺为原料, 在反应器内利用 SO_3 气体和原料油进行连续的气液反应, 得到适宜深度的磺酸, 再经中和反应和稳定剂处理得到的产品, 具有界面活性好、适应性强、界面张力稳定等特点, 广泛用于三次采油等。

2 石油磺酸盐生产工艺流程简介

2.1 磺化生产装置的构成

空气干燥系统; 三氧化硫制备系统; 磺化反应系统; 中和系统; 酸吸收及尾气处理系统; 原料、成品存储及装车系统。

2.2 磺化工艺流程

2.2.1 工艺原理

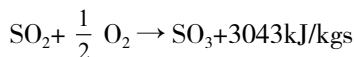
2.2.1.1 硫磺燃烧

液态硫磺在干燥空气中燃烧, 与氧气反应生成三氧化硫气体:



2.2.1.2 二氧化硫气体转化

二氧化硫气体和氧气在催化剂作用下生成三氧化硫:



2.2.1.3 磺化反应

主反应: $\text{RArH} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{RArSO}_3\text{H}$

副反应: $\text{RArSO}_3\text{H} + \text{SO}_3 \rightarrow \text{RArSO}_2\text{OSO}_3\text{H}$

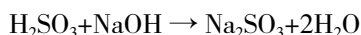


2.2.1.4 中和反应

用氢氧化钠溶液作中和剂:

主反应: $\text{RArSO}_3\text{H} + \text{NaOH} \rightarrow \text{RArSO}_3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}$

副反应: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

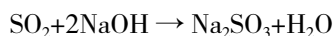


2.2.1.5 静电除雾器

静电除雾器利用高压静电场, 除去尾气中的有机和无机酸雾。

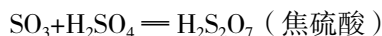
2.2.1.6 尾气洗涤

在尾气洗涤塔内, 尾气中的二氧化硫气体被氢氧化钠溶液吸收。

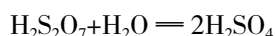


2.2.1.7 酸吸收

用浓硫酸吸收尾气中的三氧化硫, 生成焦硫酸。



焦硫酸加水稀释, 生成硫酸:



2.2.2 工艺流程说明

2.2.2.1 空气干燥系统

空气经压缩后进入空气冷却器组, 经循环水和冷冻液冷却, 除去压缩热并分离部分水分, 再经干燥器吸附水分后作为工艺风使用。空气露点的控制极为关键, 如露点大于 -60°C , SO_3 气相中含水量增大, 会增大烟酸生成量, 且在尾气中形成大量酸雾, 增加尾气处理负荷, 并对设备和管线造成严重腐蚀。

2.2.2.2 三氧化硫制备系统

液硫与燃烧风逆流进入燃硫炉, 在炉内充分燃烧, 生成 SO_2 混合气体, 经冷却器冷却后输送至转化塔, 经催化剂作用生成 SO_3 气体。

2.2.2.3 磺化系统

SO_3 气体经干燥空气稀释后进入反应器, 原料油经供料泵输送至反应器, 沿反应管内壁成膜状降落, 与 SO_3 气体并流而下完成磺化反应。磺化后的气液混合物经过气液分离器, 气相送至酸吸收和尾气处理系统, 液相经泵输送至中和系统。

2.2.2.4 中和系统

液碱经泵输送至中和系统, 与磺酸完成中和反应生成石油磺酸盐, 经中和冷却器移去反应热后输送至成品储罐。

2.2.2.5 酸吸收系统

浓硫酸通过循环泵在硫酸换热器、酸吸收塔间循环。尾气从酸吸收塔顶部进入，与硫酸并流而下，尾气中的 SO_3 被吸收，硫酸浓度逐渐上升，通过调整新鲜水量控制酸浓度在 98% 左右。处理后的尾气经气液分离后，气相进入静电除雾器。

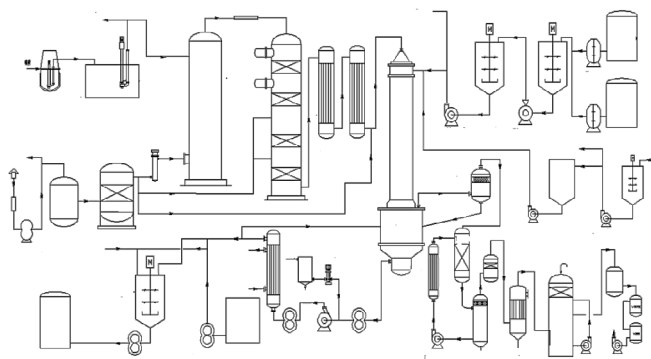
2.2.2.6 尾气处理系统

尾气进入静电除雾器，其中的硫酸雾和有机酸雾在高压电场作用下被除去，再从尾气洗涤塔底部进入塔内，与洗涤液逆向接触，其中的 SO_2 和 SO_3 与液碱发生反应被除去。

2.2.2.7 原料及成品罐区系统

原料及成品罐区包含原料油、产成品等储罐及相关配套设施。

2.2.3 流程简图



3 磺化生产过程各类腐蚀原因分析

通过对磺化工艺流程的简介，可以发现磺化工艺的性质决定了在生产过程中各道工序都不同程度的存在着设备腐蚀现象，因此对各类腐蚀介质及腐蚀现象和相应的腐蚀防护措施的研究极为重要。

3.1 乙二醇腐蚀原因分析

制冷系统是空气干燥系统的重要组分，关乎生产所需干燥空气的露点控制，影响后继工序的工艺控制和防腐控制，常用的乙二醇载冷剂会造成以下腐蚀：

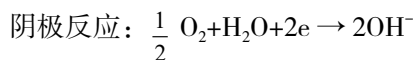
3.1.1 电化学腐蚀

纯度很高的乙二醇对铜、碳钢等金属腐蚀性很小，但原液不宜做载冷剂，因其粘度较高，会使输送、换热能力变差，故需加入一定量的水。钢铁和水接触在热力学上是不稳定的，铁和无氧纯水反应放出氢，加上钢铁表面不均匀，在水中要形成无数微小的腐蚀电池。铁是电池阳极，其他不活泼物质是阴极，反应过程生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，当温度升高会发生以下反应：



生成的 Fe_3O_4 就是钢铁的腐蚀产物。在含较高溶

氧的水中，铁更易发生电化学腐蚀。和上述情况不同，氧在阴极起着去极化作用，发生如下反应：



阴极反应形成的氢氧根离子和亚铁离子在水中相遇，会生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀。若水中溶氧充足，氢氧化亚铁会氧化生成黄色铁锈 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。溶氧不足则氧化为绿色的水和四氧化三铁或黑色无水四氧化三铁。此外随时间推移，因乙二醇含羟基，在有氧条件下其中一部分会被氧化成乙醇酸，再被氧化成草酸，是有机酸中的强酸，对不锈钢也有较强腐蚀性，是设备腐蚀的主要因素。新鲜乙二醇溶液能在 1 周内腐蚀碳钢和铜，在约 1 年内腐蚀一般不锈钢。pH 值在 5.5 以下时，对碳钢的腐蚀急剧加速，并导致溶液中 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 铁锈杂质等的含量显著升高。

3.1.2 气蚀

乙二醇在使用过程中与空气接触易产生气泡，气泡在溃灭过程中产生的微射流或冲击波会对设备产生损伤，即气蚀。

3.1.3 氧腐蚀

乙二醇水溶液中含有溶解氧，能加速金属的腐蚀进程。有资料显示当溶解氧在浓度小于 1mg/L 的情况下，就可能引起碳钢的腐蚀，随着温度的升高氧腐蚀的速率加快。

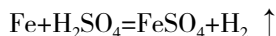
3.1.4 其他腐蚀因素

乙二醇本身是相对活跃的物质，易形成高分子聚合物，进一步氧化成聚合物有机酸（即油泥），形成十分粘重的物质，沉积后易结垢，引起垢下腐蚀。

3.2 酸性介质腐蚀原因分析

3.2.1 硫酸腐蚀

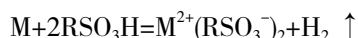
三氧化硫制备过程，三氧化硫在燃烧风露点无法满足的情况下（要求露点小于 -60°C ），会与燃烧风中过量水反应生成稀硫酸。在酸吸收系统，因控制不当或仪表失灵，发生补水过多情况时也会产生稀硫酸。由于稀硫酸中的硫酸分子在水分子作用下已经全部电离，无法像浓硫酸一样在金属表面形成钝化层，而是继续与金属发生反应，对设备、管线、储罐等产生腐蚀。



3.2.2 磺酸腐蚀

磺化反应的主产物是磺酸，磺酸是磺基与烃基（包括芳基）相连接而成的一类有机化合物，是水溶性的

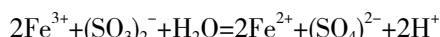
强酸性化合物,对设备、管线有着较强的腐蚀性,甚至对不锈钢也有较强的腐蚀作用。磺酸可与不锈钢中含有的铁锰铬等金属反应,生成相应的亚铁盐,锰盐和亚铬盐。反应通式如下:



通过实验数据,pH 值在 4.10 时腐蚀速率最快,而在生产过程中磺酸出料 pH 值恰在 4~5 之间,对设备、管线的腐蚀也是最大的。

3.2.3 磺酸盐工业废水的酸性腐蚀

对磺化生产产生的废水进行处置时,废水中的铁离子会与亚硫酸根发生氧化还原反应,方程式如下:



体系内的氢离子含量升高使体系呈现酸性,如不及时对水体的酸碱度进行调节,呈酸性的废水就会对设备、管线造成严重腐蚀。

无论是无机酸类的硫酸、还是有机酸类的磺酸,以及工业废水中酸类对设备管线造成的腐蚀也都属于析氢腐蚀,即钢铁在酸性环境中,发生原电池反应析出氢气而产生的腐蚀。

负极(铁): $Fe-2e^-=Fe^{2+}$

正极(碳): $2H^++2e^-=H_2$

电极总反应: $Fe+2H^+=Fe^{2+}+H_2$

金属腐蚀的主要原因还在于电极电位不一致。电化学反应中,电位较高侧易得到电子而形成阴极,电位较低侧易失去电子形成阳极。在水、酸性物质及氧气的作用下生成铁锈,附于钢铁表面却起不到保护作用,该化学反应就会持续腐蚀。

3.3 原料油储罐腐蚀原因分析

磺化装置所用的原料油具有较高的腐蚀性,如储罐防腐措施不当会导致严重的泄漏,在影响油品使用的同时,对环境也会造成较大的污染,因而加强原料油品储罐的防腐意义重大。

3.3.1 原料油品储罐的腐蚀按腐蚀种类分为

化学腐蚀,主要发生在干燥环境下的罐体外壁,一般腐蚀程度较轻;浓度腐蚀,主要发生在油罐内壁液面以下,是由氧的浓度差引起;原电池腐蚀(电化学腐蚀),主要发生在罐底、罐壁和罐顶,是油罐内部最主要、最严重、危害最大的一种腐蚀;硫酸盐还原菌及其他细菌引起的腐蚀,主要发生在罐底。

3.3.2 原料油储罐腐蚀的机理

油品储罐腐蚀主要是由于油品中的无机盐、酸、硫化物等对钢铁造成的腐蚀,此类腐蚀最严重的是罐底部分。由于罐底水含有厌氧细菌、有机物、硫酸盐,

氧在油品中的溶解度很低,罐底水处于缺氧状态,正好是硫酸盐还原菌生存的适宜环境,因而油品储罐底部腐蚀是以酸腐蚀和硫酸盐还原菌引起的坑蚀为主。其次是水、油界面部位的腐蚀,油、气界面的腐蚀也较严重,顶部气相腐蚀则较轻。

4 现阶段的腐蚀应对措施

4.1 针对乙二醇腐蚀的防护措施

①配冷冻液时加入乙二醇抑制剂,可使冷冻液具有很强的抗氧化性和对铜、铝、碳钢等的防腐能力,且能一定程度上防止乙二醇垢化,减轻垢下腐蚀;②定期检测载冷剂 pH 值,及时进行 pH 值调整,保持系统内酸度的稳定,减缓载冷剂对设备、管线的腐蚀速率;③采用氮封等措施降低系统氧含量,减缓氧腐蚀。

4.2 针对酸性介质腐蚀的防护措施

①加强空气干燥系统工艺控制,控制露点低于 -60°C ,防止三氧化硫与过量水反应形成稀硫酸,对设备和管线产生腐蚀;②加强工艺调整,使上游出料 pH 值避开腐蚀最严重区间;优化中和加碱控制,在磺酸刚进入下游工序时及时将 pH 值调离腐蚀最严重区间;③加强酸吸收系统工艺控制,确保补水准确,严格控制酸浓度在 97~100% 之间,防止产生稀硫酸。

4.3 温度控制对腐蚀速率的减缓

装置内外部温、湿度和酸碱度的变化,也会对管线和设备的腐蚀产生直接作用,导致腐蚀加剧。磺化生产为保证介质的流通性,温度多控制在 70°C 以上,内部反应温度及外界环境温度过高,腐蚀反应速率也会加快。因此在确保生产稳定的情况下,通过换热及时移除反应热,合理控制工艺温度,弱化酸腐蚀。

4.4 加强腐蚀监测和对设备、管线、储罐的日常维护

建立设备定点监测机制,对设备、管线、储罐进行定期壁厚检测,掌握设备、管线、储罐腐蚀情况,对腐蚀损伤点及时进行处理,做到防患于未然。

4.5 采用更为先进的防腐技术

①磺化装置常用的聚四氟内衬对于防腐有着较好的作用,但是在技术上仍有不足和缺陷,寻求更适合磺化装置的防腐材料势在必行;②结合生产实际和资金情况适当选用阳极、阴极保护措施。

参考文献:

- [1] 高敏. 硫磺回收装置的腐蚀原因及防护措施研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2015.
- [2] 王俊艳. 硫磺回收装置设施腐蚀及防护措施的研究[J]. 化工科技市场, 2010(11):3.