

硫磺回收装置腐蚀若干问题探析

王明坤

中国石油化工股份有限公司天津分公司 天津 300270

摘要:如今,随着社会的不断发展,人们对天然气、石油等化石能源的需求也越来越大,而在开采利用这些资源的时候,必须对硫磺进行回收,从而减少污染,提高开采资源的品质。而硫磺回收工艺流程非常特殊,很容易产生设备腐蚀的现象,甚至带来安全事故。从硫磺回收装置的腐蚀介质来源着手,分析了硫磺回收联合装置腐蚀的相关问题,对设备的保养与维护提出有效的对策具有重要的意义。

关键词:硫磺回收联合装置;腐蚀现状;类型

引言

硫磺回收联合装置是炼化一体化的主要环保设施,在保证尾气排放过程中二氧化硫达标的同时,生产优质液态硫磺。在联合装置中,腐蚀介质始终存在,加强腐蚀防范是硫磺回收联合装置长时间稳定运行的重点。因此,科学把控硫磺回收联合装置的腐蚀问题,提出合理的防范对策,对提高硫磺回收装置防腐蚀工作具有关键作用

1 硫磺回收装置为什么会产生腐蚀

炼化企业中,硫磺回收装置是非常重要的系列装置,其作用是针对不同装置产生的含硫物质进行安全环保处理,在温度很高的情况下,利用克劳斯反应将硫化氢部分燃烧后,使H₂S与SO₂在高温下反应,达到回收硫磺的目的。由于硫磺回收装置工况非常复杂,各种来源以及成分的尾气会形成不同的酸性气体,容易形成对设备的腐蚀^[1]。由于生产技术以及生产流程的差异,也导致了装置内会发生各种各样的反应,这些反应包括了低温反应、应力反应、高温反应,其中的生成物容易对设备产生一定的腐蚀。所以笔者分析了腐蚀的种类,也提出了防腐蚀的各种措施。

2 硫磺回收联合装置腐蚀类型分析

2.1 硫化氢腐蚀类型

塔顶气相抽出,经过空冷器冷却之后是汽水混合物,酸性水中的H₂S、NH₃、Cl⁻等其它杂质在一定的条件下能反应生成NH₄HS、NH₄Cl等铵盐。铵盐存在易发生垢下腐蚀和冲蚀,在温度低于120℃左右时NH₄HS结晶析出,在流速部位较低的部位结构沉积,结构不仅会因堵塞引起设备功能下降,也会造成电化学垢下腐蚀。在流速较大的地方也会引起铵盐的冲刷腐蚀,在冲刷力作用下设备腐蚀部位不断腐蚀、脱落、壁厚减薄,最后泄露破坏。典型的腐蚀部位有酸性水汽提装置塔顶分液罐及酸性气外送管线部分。

2.2 露点腐蚀

在硫磺的回收反应过程中,容易产生很多水蒸气和很多二氧化硫。这些二氧化硫在氮氧化物的催化下会部分转化为三氧化硫,而且和水蒸气进行结合,会形成腐蚀性很强的硫酸。在水蒸气含量超过10%时,硫酸露点会不断的产生变化,而且腐蚀速率也会随着温度的降低而不断增加。如果温度为70℃左右,有50%的硫酸,那么腐蚀的速率会非常高。而在装置中,硫酸冷却器管程出口端属于最容易产生这种腐蚀的区域,如果实际处理量比设计值更低,那么便能导致真实温度低于露点温度。一旦硫磺冷却器管程出口温度没有达到150°,则过程气非常容易产生露点腐蚀。此外,在一定的温度和湿度下,装置所排放的硫化物、二氧化碳、氮氧化物会对尾气管线及烟囱产生极大的腐蚀,导致防腐蚀层脱落。

2.3 硫化氢腐蚀

硫化氢的腐蚀力量是非常巨大的,尤其是对石油化工行业的破坏性影响是非常巨大的。硫化氢非常容易腐蚀钢材类合金产品,导致这些产品出现裂痕甚至直接产生断裂的现象。如果发生这样的腐蚀情况就需要及时采取一定的防护措施进行科学合理的处理,这样才能有效减少因腐蚀导致停工停产事故的可能性,保护硫磺回收装置的顺利运行^[2]。

2.4 化学腐蚀

如果尾气中的二氧化硫浓度过高,以及停工时加氢催化剂的钝化操作,就会造成二氧化硫从加氢反应段穿过并进入到急冷塔内,这会造成塔内冷却水pH值的急速下降,如果不进行及时的处理,就容易造成冷却循环系统的酸性腐蚀现象。此外,二氧化硫也极有可能会进入到胺液系统,容易导致胺液系统设备和管道的腐蚀。

2.5 高温硫腐蚀

在设备高温部位(240~425℃)会出现高温硫的均匀腐蚀。实际腐蚀过程为系统中的硫化氢和元素硫

与钢材表面直接作用产生腐蚀,在375~425℃的高温环境中,按 $\text{Fe}+\text{H}_2\text{S}\rightarrow\text{FeS}+\text{H}_2$ 进行反应,元素硫(S)按 $\text{Fe}+\text{S}\rightarrow\text{FeS}$ 进行反应,其腐蚀比 H_2S 的腐蚀还剧烈^[3]。在制硫炉内,高温($\geq 800^\circ\text{C}$)作用下,发生高温克劳斯反应,就有65%左右的单质硫生成,所以在这后续的流程一直到加氢反应器入口,一直有未反应的硫化氢及未冷凝回收的单质硫存在,因此高温硫腐蚀在硫磺回收装置大部分系统中存在,其主要集中在制硫炉、余热锅炉、反应器及各级冷凝冷却器入口等部位。

2.6 蒸汽、凝结水系统的冲刷腐蚀

硫磺常温下为固态,而硫磺回收装置原料气经过克劳斯反应后,单质硫是以气态的形式存在于过程气中,为了尽可能的降低过程气中的硫分压来回收硫磺,需要将其冷凝成液态,并在系统中保持液态,以便整个装置可以正常运行;而处于经济、实惠、适用性考虑,且为了降低装置能耗,采用低低压蒸汽进行系统伴热成为设计的首选,因此硫磺回收装置存在复杂而庞大的蒸汽伴热系统;装置大型化后,硫磺余热锅炉普遍产生中压蒸汽,各个反应器入口加热器多数采用中压蒸汽进行加热,因此蒸汽、凝结水系统的冲刷腐蚀在硫磺回收装置普遍存在。

上述所介绍的腐蚀类型在硫磺回收装置运行中时常发生,对装置的平稳长周期运行会产生较大影响,为了装置的安全生产,其它种类的腐蚀现象也需要进行分析防护,通过设备、工艺和设计等多方面的考量,力求减缓腐蚀对装置平稳运行产生的不良影响。

3 防腐蚀操作的措施

3.1 避免高温造成的硫化腐蚀

在生产过程中,应该严密监视燃烧炉中的反应温度,避免高温造成的硫化腐蚀。如果酸气带烃严重,主燃烧炉中的温度往往会比较高,这时应该及时脱液,降温。在生产过程中,应该严格控制主燃烧炉的炉壁温度,其温度应超过三氧化硫露点的温度。在对加热炉操作的过程中,应该防止炉中的氧气含量过高,及时对配风比进行调整,必要时还可以加入灭火氮气进行降温。

3.2 加强对关键设备的防腐蚀操作管理

在生产的过程中,应该尽可能减少联锁停机和频繁开停机的现象发生,应该尽可能保证设备长时间的稳定运行,对主炉的燃烧温度进行严格的控制,对余热锅炉和硫冷凝冷却设备,除了要控制过程气体的温度外,还应该控制好蒸汽的压力,保证其各项工艺参数都在合理的范围之内,避免发生高温腐蚀和露点腐蚀,对锅炉供水的水质进行严格的控制,避免发生管束

结垢腐蚀的现象^[4]。

3.3 设备方面的措施

第一是外部保温必须针对硫磺回收装置进行保温,其中的壳体内部衬里能减少设壁温现象,避免高温硫腐蚀。然而设备壁温不能太低,要高于露点腐蚀温度,这样能减少低温露点腐蚀的产生。第二是设备选材。设备中的主燃烧炉废热锅炉以及焚烧炉蒸汽过热器换热管易产生高温硫腐蚀,所以需要选择合适的材料,保证壳体不会产生高温硫腐蚀、低温露点腐蚀,常见的有Q245R^[5]。而反应器内件一般采用O22G17Ni2Mo2材质;制硫炉、焚烧炉的隔热采用高铝水泥浇注料;尾气焚烧炉烟囱需采用ND钢,并涂刷耐酸涂料;冷凝器换热管材质需要选择ND钢,耐腐蚀,防止裂开。

3.4 改善除氧水质

在硫磺回收装置工艺设备进行作业的时候会使用到除氧水,此时就需要对除氧水中的氯离子进行排除,降低除氧水的硬度,尽量减少水垢。通过改善水质也可以在很大程度上降低水的酸碱性,加专用的软化水添加剂减少硫磺回收装置被腐蚀的情况。

3.5 合理的工艺设计

合理的工艺设计,可以从源头上避免或减缓系统腐蚀。根据装置设备、管线不同的工作介质,在设计时选择不同的材质,来减缓相关腐蚀。合理管线、设备布置,避免出现袋形管,防止出现低点、死点,因为这些部位非常容易积存酸性水,造成局部穿孔或者腐蚀现象。各设备合理梯度布置,比如,设计应考虑一级冷凝冷却器过程气入口应低于余热锅炉入口等,避免反应生成的硫磺过多的在系统中留存;相关设计规范与装置实际生产相结合,合理设计各系统管线的流速,比如,实际运行中,存在严重冲刷腐蚀的中压蒸汽凝结水可以适当降低流速,合理布管,减少弯头;尽量避免中压设备或管线直接通入低压或低低压设备或管线,比如XX炼厂硫磺回收装置尾气处理蒸汽发生器曾发生过因中压蒸汽凝结水直接冲刷换热管而爆管,导致尾气处理系统停工检修的事件^[6]。如上所述,因设计不合理而导致系统腐蚀的因素还很多,这需要我们周密考虑,从设计上、源头上消除加剧系统腐蚀的细节。

3.6 规范操作手段

为了减少硫磺回收装置工艺设备腐蚀的问题还需要规范操作手段,加大对工作人员的培训,尤其是新晋员工的岗前培训,提高他们的专业知识水平和操作技能。减少因操作不当导致的温度异常,进而减少装置的化学腐蚀。

结束语

在硫磺回收联合装置生产管理阶段，需要全面掌握回收装置的重要腐蚀介质来源、腐蚀部位和防范策略，严格管理与全面实施，以此降低设备维修率，进而有效把控硫磺回收联合装置的腐蚀情况，避免腐蚀情况加剧。

参考文献

[1] 宗瑞磊, 余锋, 李黎. 硫磺回收装置液硫脱气设备的腐蚀与控制[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2020, 37(6): 18-21.

[2] 梁国华. 硫磺回收装置停工期间的腐蚀与保护分析[J]. 石化技术, 2020, 27(10): 16-18.

[3] 李正东. 硫磺回收装置胺液腐蚀原因及防护对策[J]. 精细石油化工进展, 2020, 21(3): 40-41, 53.

[4] 张敦荣, 何灵生, 王学斌. 硫磺回收装置防腐蚀管理[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2019, 36(3): 39-41.

[5] 霍俊儒. 硫磺回收装置中硫的腐蚀特性和防腐研究[J]. 石化技术, 2019, 22(10): 31.

[6] 张利亚, 宋文中, 张秀英. 硫磺回收超级克劳斯工艺设备常见故障的处理[J]. 油气田地面工程, 2012, 31(12): 30-31.