

合成氨脱硫塔内部腐蚀机理与防护技术研究

徐登中

江苏淮河化工有限公司 江苏 淮安 211742

摘要: 本文聚焦合成氨脱硫塔内部腐蚀机理与防护技术。详细阐述了脱硫塔内化学腐蚀、电化学腐蚀、冲刷腐蚀及应力腐蚀开裂等类型与机理,分析了工艺流程和腐蚀环境特征。深入研究了电化学、化学、微生物腐蚀机制及多因素协同作用。提出材料选择与优化、工艺优化、电化学防护、微生物腐蚀控制等防护技术,并结合实际处置案例,为合成氨脱硫塔防腐蚀提供理论支持与实践参考。

关键词: 合成氨脱硫塔; 内部腐蚀机理; 防护技术研究

1 合成氨脱硫塔内部腐蚀类型

1.1 化学腐蚀

化学腐蚀是指金属与周围介质直接发生化学反应而引起的腐蚀。在合成氨脱硫塔中,变换气和DDS溶液中的某些化学成分可能与塔体材质Q345R/16MnII发生化学反应。以铁为例,铁原子会失去电子被氧化,从而形成铁的氧化物等腐蚀产物。这种腐蚀通常是在没有电流产生的情况下进行的,其腐蚀速率取决于化学反应的速率。化学反应速率受多种因素影响,温度方面,温度升高会加快分子的运动速度,使反应物分子之间的碰撞频率增加,从而加快反应速率;浓度上,反应物浓度越高,单位体积内反应物分子数越多,碰撞机会也就越多,反应速率越快;压力也会对反应产生影响,虽然在体系中压力对化学反应速率的影响相对温度和浓度较小,但在高压环境下,物质的物理状态和化学活性可能会发生改变,进而影响反应速率。在脱硫塔内,由于溶液成分复杂,化学腐蚀可能发生在塔体的各个部位,尤其是在与溶液直接接触的内表面,因为这里金属与腐蚀介质接触最为充分。

1.2 电化学腐蚀

电化学腐蚀是金属在电解质溶液中形成原电池而发生的腐蚀。在合成氨脱硫塔中,由于塔体材质的不均匀性。以微电池为例,金属中的杂质、晶界等可能成为阳极,而相对较纯的金属部分成为阴极。在电解质溶液(DDS溶液)的作用下,阳极发生氧化反应,如铁原子失去电子变成亚铁离子进入溶液,反应式为 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$;阴极则发生还原反应,如果溶液中有溶解氧存在,可能发生氧的还原反应,反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。随着反应的进行,阳极区域的金属不断溶解,形成腐蚀坑,导致金属壁厚减薄^[1]。溶液中的离子在电场作用下不断迁移,维持着电池反应的进

行。这种电化学腐蚀的速率通常比化学腐蚀快得多,是脱硫塔内部腐蚀的主要形式之一。在脱硫塔中,电化学腐蚀可能发生在塔体的焊缝、应力集中区域以及不同材质的连接部位等,这些部位由于结构或材质的不连续性,更容易形成原电池。

1.3 冲刷腐蚀

冲刷腐蚀是由于流体(气体或液体)对金属表面的高速冲刷作用,使金属表面的保护膜破坏,从而加速金属的腐蚀。在合成氨脱硫塔中,变换气和DDS溶液在塔内流动时,会对塔体内表面产生冲刷作用。特别是在一些流速较高的区域,如塔板上的液体流道、进出口管道等,冲刷腐蚀更为明显。当流体高速流动时,会对金属表面的保护膜产生机械破坏作用,使保护膜脱落。一旦保护膜被破坏,金属表面就直接暴露在腐蚀介质中,化学腐蚀和电化学腐蚀会加速进行。冲刷腐蚀不仅会使金属表面变得粗糙,还会使金属不断被磨损和腐蚀,导致塔体壁厚减薄,降低塔体的使用寿命。而且,粗糙的金属表面更容易吸附腐蚀介质,进一步加剧腐蚀过程。

1.4 应力腐蚀开裂

应力腐蚀开裂是指金属在拉应力和特定腐蚀介质的共同作用下发生的脆性断裂。在合成氨脱硫塔中,由于塔体在设计和运行过程中会受到各种应力的作用,如内压引起的薄膜应力、温差引起的热应力等,同时塔内存在具有腐蚀性的介质(DDS溶液)。当这些应力和腐蚀介质共同作用时,就可能发生应力腐蚀开裂。应力腐蚀开裂通常没有明显的宏观变形,断裂具有突发性和危险性,对脱硫塔的安全运行构成严重威胁。应力腐蚀开裂一般发生在应力集中区域,如焊缝、缺口等部位。这些部位由于结构的不连续性,容易产生应力集中现象,在腐蚀介质的作用下,应力集中区域的金属更容易发生脆性断裂。

2 合成氨脱硫塔工艺流程与腐蚀环境分析

2.1 脱硫塔工艺流程

合成氨脱硫塔的工艺流程主要是将变换气引入脱硫塔内，与DDS溶液进行接触，通过化学反应将变换气中的硫化物脱除。变换气经冷却分离后从脱硫塔底部进入，在塔内与从塔顶喷淋而下的DDS溶液逆流接触。在这个过程中，硫化物被溶液吸收并发生化学反应，例如硫化氢与DDS溶液中的某些成分反应生成相应的产物，如单质硫等。净化后的气体从脱硫塔顶部排出，进入后续的PSA生产工序；而吸收了硫化物的DDS溶液则从塔底排出，进入后续的再生系统进行再生处理，以便循环使用。整个工艺流程需要严格控制脱硫塔液位、贫液槽液位及系统出口硫化氢含量；DDS脱硫液需要控制总碱度及碳酸钠等盐类含量，否则会引起塔体内壁腐蚀。

2.2 腐蚀环境特征

脱硫塔内的腐蚀环境具有以下特征：一是介质成分复杂，除了变换气和DDS溶液外，还可能含有其他杂质和反应产物。这些杂质和反应产物可能会改变溶液的酸碱度、电导率等性质，从而影响腐蚀过程。二是溶液具有一定的酸碱度，PH值在8.7-9.2之间，呈弱碱性，但碱、盐可能超标。当碱、盐超标时，会加剧对金属材料的腐蚀^[2]。三是温度和压力较高，设计温度为60摄氏度，设计压力为2.7MPa。高温会加快化学反应速率和电化学腐蚀速率，高压则会对塔体材料产生更大的应力，增加应力腐蚀开裂的风险。四是存在流体流动，变换气和DDS溶液在塔内不断流动，对塔体内表面产生冲刷作用，如前文所述，冲刷作用会破坏金属表面的保护膜，加速腐蚀。

2.3 腐蚀类型与部位

根据前面的腐蚀类型分析，结合脱硫塔的工艺流程和腐蚀环境特征，在脱硫塔内主要发生化学腐蚀、电化学腐蚀、冲刷腐蚀和应力腐蚀开裂。腐蚀部位主要集中在脱硫液面处，这是因为液面处的金属表面既与气相接触，又与液相接触，处于较为复杂的环境中，容易受到不同腐蚀因素的共同作用。焊缝、应力集中区域、不同材质的连接部位等也容易发生腐蚀。在实际案例中，脱硫塔主要腐蚀点全部在脱硫液面处，最大腐蚀达到9-10mm，这充分说明了液面处腐蚀的严重性。

3 合成氨脱硫塔内部腐蚀机理研究

3.1 电化学腐蚀机制

电化学腐蚀是脱硫塔内部腐蚀的主要形式之一。在脱硫塔内，由于金属材质的不均匀性和溶液中的电解质作用，形成了微电池或宏电池。阳极区域的金属

发生氧化反应，如 $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ，释放出的电子通过金属导体流向阴极区域。阴极区域则发生还原反应，如果溶液中有溶解氧存在，可能发生氧的还原反应， $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ 。随着反应的进行，阳极区域的金属不断溶解，形成腐蚀坑，导致金属壁厚减薄。同时溶液中的离子在电场作用下不断迁移，维持着电池反应的进行。

3.2 化学腐蚀机制

化学腐蚀主要是金属与溶液中的化学物质直接发生化学反应。在脱硫塔内，DDS溶液中的碱性物质、酸性物质或其他氧化性物质可能与金属表面的原子发生反应。例如，碱性物质可能与金属发生反应生成金属氢氧化物，如铁与氢氧化钠反应生成氢氧化铁；酸性物质则可能与金属发生置换反应，生成氢气和相应的金属盐，如铁与硫酸反应生成硫酸亚铁和氢气。这些化学反应会导致金属表面的原子不断被消耗，从而形成腐蚀产物，使金属表面性能发生变化，降低金属的强度和耐腐蚀性。

3.3 微生物腐蚀（MIC）机制

在脱硫塔内，可能存在一些微生物，如硫酸盐还原菌（SRB）等。这些微生物在适宜的环境条件下（如合适的温度、PH值、营养物质等）会大量繁殖。硫酸盐还原菌能够将溶液中的硫酸盐还原为硫化物，其反应过程为 $\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。生成的硫化物会与金属发生反应，生成金属硫化物，从而加速金属的腐蚀。微生物的代谢产物和生物膜也会对金属表面产生腐蚀作用，改变金属表面的电化学性质，促进电化学腐蚀的发生。生物膜的存在会阻碍溶液中氧气的扩散，使金属表面形成缺氧环境，从而促进厌氧微生物的生长和腐蚀反应的进行^[3]。

3.4 多因素协同作用

在实际的脱硫塔腐蚀过程中，往往是多种腐蚀因素协同作用的结果。例如，化学腐蚀和电化学腐蚀可能相互影响，化学腐蚀产生的腐蚀产物可能会改变金属表面的电化学性质，促进电化学腐蚀的发生。例如，腐蚀产物可能会形成微电池的正极或负极，从而加速电化学腐蚀的速率。冲刷腐蚀会破坏金属表面的保护膜，使金属更容易受到化学腐蚀和电化学腐蚀的作用。当保护膜被破坏后，金属表面直接暴露在腐蚀介质中，腐蚀反应会更加剧烈。应力腐蚀开裂则是在应力和腐蚀介质的共同作用下发生的，而应力可能由其他腐蚀因素导致的金属壁厚减薄、变形等引起。微生物腐蚀也可能与其他腐蚀因素相互作用，加速金属的腐蚀速率。因此在分析脱硫塔内部腐蚀机理时，需要综合考虑各种因素的协同作用。

4 合成氨脱硫塔腐蚀防护技术研究

4.1 材料选择与优化

为了提高脱硫塔的耐腐蚀性,可以选择更耐腐蚀的材料。不锈钢中含有铬、镍等合金元素,能够在金属表面形成一层致密的氧化膜,阻止腐蚀介质的进一步侵蚀。同时对于现有的Q345R/16MnII材料,可以通过优化材料的成分和热处理工艺,提高其耐腐蚀性能。在材料表面进行涂层处理也是一种有效的方法,如采用热喷涂、电镀等方法在金属表面形成一层耐腐蚀的涂层,隔绝金属与腐蚀介质的接触。热喷涂可以喷涂陶瓷、金属陶瓷等涂层,电镀可以镀镍、铬等金属镀层。

4.2 工艺优化措施

优化脱硫塔的工艺流程可以降低腐蚀的发生。可以通过化学分析方法检测溶液中碱、盐的含量,当发现超标时,及时采取措施进行调整,如加入适量的酸或水进行稀释。合理控制脱硫塔内的温度、压力和流量等参数,减少因温度差异、压力波动和流速过高导致的腐蚀问题。可以采用先进的控制系统,实时监测和调节塔内的温度、压力和流量。在脱硫塔的设计中,优化塔体结构,减少应力集中区域,避免焊缝过多和过于集中。改进塔内的流体分布,使溶液和气体分布更加均匀,减少冲刷腐蚀的发生。可以采用分布器、折流板等设备来优化流体分布。

4.3 电化学防护技术

电化学防护技术包括阳极保护和阴极保护。阳极保护是通过外加电流使金属表面形成一层致密的氧化膜,从而阻止金属进一步腐蚀。在脱硫塔中,可以根据金属的电化学特性,选择合适的阳极保护参数,使金属处于钝化状态。阴极保护则是通过外加电流使金属成为阴极,从而防止金属发生氧化反应。可以采用牺牲阳极法或外加电流法,在脱硫塔上安装牺牲阳极或外加电流装置,为金属提供保护电流。牺牲阳极法是在金属设备上连接一种更活泼的金属,如锌、镁等,活泼金属作为阳极被腐蚀,从而保护作为阴极的金属设备。外加电流法是通过外部电源向金属设备提供阴极电流,使其得到保护。

4.4 微生物腐蚀控制

为了控制微生物腐蚀,可以采取以下措施:一是对脱硫塔内的溶液进行定期杀菌处理,采用合适的杀菌剂,如氯气、二氧化氯等,杀灭溶液中的微生物。杀菌剂的选择要根据微生物的种类和数量进行,同时要注意

杀菌剂对脱硫塔内其他设备和工艺的影响^[4]。二是控制溶液中的营养物质含量,减少微生物的生长繁殖条件。可以通过调整溶液的成分,降低其中有机物、氮、磷等营养物质的含量。

三是定期对脱硫塔进行清洗,去除塔内的生物膜和腐蚀产物,减少微生物的附着和滋生。可以采用机械清洗、化学清洗等方法进行清洗。

4.5 实际处置案例

在实际生产中,针对脱硫塔出现的腐蚀问题,采取了有效的处置措施。由于主要腐蚀点全部在脱硫液面处,最大腐蚀达到9-10mm,且腐蚀主要原因应该是碱、盐超标。我们请有资质的生产单位对腐蚀处进行打磨、补焊,恢复塔体的结构强度。打磨可以去除腐蚀产物和松动的金属层,补焊则可以采用合适的焊接材料和工艺,修复受损的金属结构。然后,再进行内表面整体喷防腐涂料处理,隔绝金属与腐蚀介质的接触,提高塔体的耐腐蚀性。经过这些处置措施后,脱硫塔的运行状况得到明显改善,腐蚀速率得到有效控制。

结束语

合成氨脱硫塔内部腐蚀问题复杂多样,严重影响其安全运行和使用寿命。通过深入研究腐蚀类型、机理,明确多种因素协同作用机制,并针对性地提出一系列防护技术,包括材料、工艺、电化学及微生物腐蚀控制等方面。实际处置案例也验证了这些措施的有效性。未来,还需持续关注脱硫塔腐蚀情况,不断优化防护技术,确保合成氨生产的安全、稳定、高效进行,推动行业可持续发展。

参考文献

- [1]王亚军,刘韶东,何勇.合成氨工艺分析及节能改造研究[J].化工管理,2020,(30):171-172.
- [2]相世财.合成氨工艺分析及节能改造措施[J].化工设计通讯,2019,4a5(07):8-9.
- [3]董登超,张继明,关云,等.脱硫塔圆锥体断裂原因分析[J].化工设备与管道,2024,61(3):54-58.DOI:10.3969/j.issn.1009-3281.2024.03.013.
- [4]张佩.脱硫塔结构分析与设计优化[J].科技与创新,2024(7):108-110.DOI:10.15913/j.cnki.kjycx.2024.07.029.