

Study on the Corrosion of Synthesis Gas Desulfurization Tower

Feng Liang¹, Guangjie Qu¹, Dan Jing², Zheng Chen³

¹Petrochina Jilin Chemical Fertilizer Factory, Jilin

²College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

³Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing

Email: liujt@mail.buct.edu.cn

Received: Nov. 7th, 2013; revised: Dec. 6th, 2013; accepted: Dec. 14th, 2013

Copyright © 2014 Feng Liang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited. In accordance of the Creative Commons Attribution License all Copyrights © 2014 are reserved for Hans and the owner of the intellectual property Feng Liang et al. All Copyright © 2014 are guarded by law and by Hans as a guardian.

Abstract: By analyzing the corrosion mechanism and real corrosion condition of desulfurization tower of synthesis gas, the anti-corrosion material and conventional technology are improved. The new construction technology includes spraying of aluminum on the base and sealing of epoxy glass flake on the surface. The corrosion problem of the desulfurizing tower has been effectively solved. The safety and stability of desulfurization system are guaranteed.

Keywords: Synthesis Gas; Desulfurizing Tower; Corrosion; Construction Scheme

合成气装置脱硫塔防腐蚀问题探讨

梁 锋¹, 曲广杰¹, 景 丹², 陈 峥³

¹中国石油吉林石化公司化肥厂, 吉林

²北京化工大学材料科学与工程学院, 北京

³北京化工大学机电工程学院, 北京

Email: liujt@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2013 年 11 月 7 日; 修回日期: 2013 年 12 月 6 日; 录用日期: 2013 年 12 月 14 日

摘 要: 本文通过分析合成气装置脱硫塔腐蚀机理, 结合脱硫塔实际腐蚀情况, 对原防腐材料及施工工艺进行了改进, 采用基层喷铝, 环氧玻璃鳞片表面封闭的施工方法, 有效地解决了脱硫塔的腐蚀问题, 保证了脱硫系统的安全平稳运行。

关键词: 合成气; 脱硫塔; 腐蚀; 施工方案

1. 引言

吉林石化公司化肥厂合成气装置采用重油加压气化流程, 生产一氧化碳和氢气作为原料气供下游使用。粗原料气中含有硫化氢杂质, 外输前需进行脱硫。脱硫净化工序采用改良 ADA 氧化法脱硫, 其反应原理主要是以稀碱溶液(Na_2CO_3)为吸收剂, 蒽醌二磺酸

钠(ADA)溶液为氧载体, 以五氧化二钒(V_2O_5)为催化剂, 将硫化氢氧化为单质硫, 通过过滤分离, 从而实现气体脱硫的目的。

合成气脱硫系统开车以来, 起初运行基本稳定, 脱硫能力能够满足要求, 但在生产实践发现 ADA 脱硫溶液对设备具有较强腐蚀性。特别是自 2003 年起,

由于原油供给改变,其上游炼油厂开始掺炼部分俄油,导致原料重油中硫含量逐年增加,经现场检测,硫含量由 2003 年的 0.23% 增加到 2008 年的 0.52%,造成脱硫塔入口原料气 H_2S 含量由原来的 200~300 mg/m^3 增加到 800~1000 mg/m^3 ,最高时可达到 1500 mg/m^3 ,远超脱硫塔入塔裂化气中 H_2S 含量 $\leq 350 \text{ mg}/\text{m}^3$ 设计指标。

2008 年检修过程中发现 2 台脱硫塔腐蚀严重(见图 1),已达不到保证安全生产的最低壁厚标准,原有的环氧树脂防腐漆已全部脱落,说明随着 H_2S 含量的增加,原有的防腐方法,已达不到防腐的要求,应通过防腐蚀机理的分析,找到更好的防腐蚀办法。

2. 腐蚀机理

2.1. H_2S 导致的化学腐蚀

硫化氢溶于水后对部分金属材料有极强的腐蚀性,在吸收塔底,气液相部位,因硫化氢含量较高,与铁作用生成疏松的硫化亚铁。此硫化亚铁在溶液及气流的机械冲刷下剥落,如此反复进行使腐蚀加剧。

2.2. 电化学腐蚀

此种腐蚀是在有水及电解质存在时发生的腐蚀,改良 ADA 脱硫液对碳钢设备的腐蚀基本上属于由氧扩散控制的电化学腐蚀。

改良 ADA 法脱硫是典型的湿式氧化法脱硫,改良 ADA 脱硫液是强电解质溶液,偏钒酸钠和蒽醌二磺酸钠本身是强氧化剂,由于各个设备所处的工艺状态不同,则不同部位的金属的电位不同,产生电化学腐蚀。



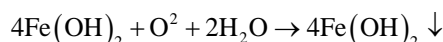
Figure 1. Localized corrosion photo of desulfurizing tower
图 1. 脱硫塔局部腐蚀照片

脱硫工序碳钢设备的腐蚀主要是氧的去极化过程造成,首先是氧迁移到阴极,而后在阴极上发生离子化的过程,即空气中的氧分子穿过空气与电解质的界面,然后对流通过相当厚的电解液,最后要到达金属铁的表面,氧分子必须通过被吸附在金属表面不动的一层溶液扩散到达金属表面。如果金属表面已生成有腐蚀产物,氧分子必须在越过腐蚀产物层,更增加了氧分子扩散阻力由于碳钢设备表面不同部位,具有不同的吸附能力和不同的接触活性,氧扩散到表面的阻力不同,扩散的量也不同,因此各部位电位也不同。碳钢的表面和含氧较多的脱硫液相接触的部位氧的去极化作用强,电位较高为阴极(因氧的浓度高,夺取电子能力强),而与含氧较少的脱硫液相接触的金属电位低成为阳极,形成氧的浓差电池使阳极遭到腐蚀。同时氧浓差电池使硫膏下 H^+ 富集,酸性增强,所以流速慢、易积硫的部位腐蚀比其它部位严重。

电极过程如下:



有氧存在进一步氧化:



褐色氢氧化铁在溶液中溶解度比氢氧化亚铁更小,腐蚀产物疏松、脆而多空,不能阻止金属铁继续腐蚀,最后转化为更复杂的铁锈(以 $n\text{Fe} \cdot m\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot p\text{H}_2\text{O}$ 表示)。腐蚀产物的成分和结构是决定腐蚀速度的重要因素。

脱硫塔的腐蚀主要是局部腐蚀。局部腐蚀有多种形态,主要遇到的是点蚀和流动诱使局部腐蚀。点蚀的敏感性一般随酸气压力增高与介质温度上升而增强。流动诱使腐蚀又称冲刷腐蚀,是指气体或流体高速冲刷材料表面,破坏了保护膜并形成各种各样的微电池,后者的阳极部分就成为局部腐蚀区域。局部腐蚀过程的速率大;发生的几率大;且较为隐密;其危害性较全面腐蚀大^[1]。需要指出的是,在改良 ADA 法脱硫操作中,碱液本身对碳钢并无腐蚀性,腐蚀是在酸气进入碱液后才发生的,改良 ADA 溶液是高效脱硫剂,脱硫及析硫过程很快,脱硫和析硫过程都发生在脱硫塔里,加之析出的硫磺颗粒较细、粘性较大,硫磺积聚在塔盘死角、降液管的托架上,造成局部腐

蚀使得脱硫塔碳钢材料出现大量的抗蚀。

3. 防腐选型

经过充分的调研,结合同类型装置的成熟经验,决定采用喷铝基层加环氧玻璃鳞片漆封闭的施工方法。

3.1. 喷铝工艺简介

喷铝工艺是采用高温热源(氧气、乙炔等),将铝丝熔化,用高压气体使之雾化成微细液滴,高速喷射到经过热处理(喷砂除锈)的基体表面形成涂层的技术。

工序流程包括:基体的制备、基体的预处理(喷砂除锈 Sa3 级)、喷涂施工。

3.2. 环氧玻璃鳞片漆简介

玻璃鳞片涂料是在热固性树脂里填充以特殊处理的鳞片状玻璃。由于玻璃鳞片在涂层中是重叠排列的,因此对涂膜的抗渗透性起了很大作用,使其具有优异的防腐性能。

玻璃鳞片涂料的特性:

1) 对化学介质、气体、蒸汽的渗透性远比玻璃钢衬里小,不容易产生介质扩散,可有效的避免底蚀、分散、起泡、剥离等物理破坏,这是由于层层重叠排列的玻璃鳞片,使介质渗透距离长的缘故。

2) 固化时收缩低,由于玻璃鳞片分散了应力,接触面残余应力小。

3) 热膨胀系数小,粘接热应力相应也小,耐热温度高,耐热冲击性能好。

4) 力学强度虽不如玻璃钢衬里,但耐磨性、耐刮擦性能出色,对机械划伤也只限于局部。

5) 玻璃鳞片涂料施工工艺性能也很好,可室温固化。

6) 修复性好,使用几年后,破坏处只需要简单处理,即可修复。

4. 喷铝加环氧玻璃鳞片漆施工工艺

4.1. 喷砂除锈

4.1.1. 除锈标准

喷砂除锈前首先清除油脂及焊渣,暴露的金属表面缺陷如焊缝、金属片及锐利的边角必须磨平。喷砂

除锈必须达到 GB50727-2011 标准 Sa3 级要求,即钢材表面无可见的油脂、污垢、氧化皮、铁锈等一切附着物,露出金属灰白本色,具有一定的粗糙度,任何残留的痕迹应仅是点状或条纹状的轻微色斑^[2]。

4.1.2. 磨料的选用

选用石英砂(或金刚砂),不得采用海砂、河砂,以免砂子含有的盐分腐蚀被清理的金属表面。选用的磨料必须干燥,不得含有油污等杂质,其含水率不得大于 1%。使用前必须过筛,砂子应全部通过 10 筛号,不通过 45 筛号,30 筛号筛余量不得小于 40%。

4.2. 喷铝施工

4.2.1. 概述

本次施工喷涂采用燃烧方法。即使铝丝在氧气乙炔燃烧的高温热焰作用下呈熔化状态,在高压空气推动下以最大粒子速度撞击经过预处理的金属基体表面,形成牢固的优质涂层。铝丝含铝量不应低于 99.5%,使用时,铝丝必须保持表面光洁、无油、无折痕。氧气纯度不低于 99.2%,乙炔气的纯度不低于 96.5%^[3]。

涂层与基体牢固的结合,是最基本最重要的要求,如果涂层出现剥落,则前功尽弃。为此施工中需重点掌握 3 个方面的主要因素:制备良好的基体表面,使喷涂材料粒子熔化良好,使喷涂颗粒撞击基体表面是处于最大速度。

4.2.2. 方法

喷涂角度:喷枪与工件应成垂直方向,在无法垂直的情况下,喷枪与工件表面的斜度不应小于 45°。以免表面上的滑冲现象和驱散现象,从而得到致密附着力强的涂层。

喷射距离:喷枪与加工件的表面距离应为 120~150 mm,最大距离不得超过 200 mm。

喷涂厚度:喷铝厚度宜为 0.2~0.25 mm,喷涂层厚度超过 0.1 mm 时,应分层喷涂。前一层与后一层必须进行 90°或 45°交叉喷涂,相邻喷涂区应有 1/3 宽度的搭接。

喷涂工件温度要求:如果喷涂小件或薄壁件时,应控制工件温度不得超过 100℃。当工件温度大于 100℃时,应停止喷涂,待工件降温至 40℃~50℃时,在进行喷涂。

喷枪移动速度：应为 300~400 mm/s，调节喷枪火花的密集度，可保证熔融材料的细密度。必须防止工件表面有局部过热或喷涂层过厚的现象。送丝速度一般控制在 160~200 cm/min。

环境温度较低时，尽量使喷涂时间定在中午气温较高的时间，主要是为了避免熔粒与基体的温差，防止熔粒的急剧凝固与涂层中形成大的热应力，分层喷铝间隔时间不得超过 1 小时。

4.3. 玻璃鳞片漆封闭

4.3.1. 鳞片的要求

建议选用厚度为 2 μm ~3 μm ，长度 为 50 μm ~3000 μm 的玻璃鳞片，以增加涂料中玻璃鳞片数目，进而增强阻挡水、硫化物、氯离子等介质的能力，并有效降低空气和环境液的透过率，同时降低衬里的膨胀系数及固化收缩率，从而提高衬里的内聚力以及衬里和基体材料的结合能力，防止裂纹和剥离脱落现象的出现。

依据鳞片涂料的腐蚀原理，玻璃鳞片的含量越高，其在涂层体系中层状排列结构越多，其抗腐蚀性也大大增强，但含量过高会使涂料体系产生沉淀结块，含气率增加，施工困难，耐腐蚀性反而下降。

建议玻璃鳞片含量控制在 20%~30%，在保证耐腐蚀性的同时，亦便于现场正常施工。常温下表干时间 6~8 小时，实干 24 小时，完全固化时间 7 天，低于 5 $^{\circ}\text{C}$ 不易施工。高压无气喷涂时喷嘴直径应为 0.53~0.79 mm，喷嘴处油漆压力不低于 211 千克力/平方厘米，也可使用刷涂或滚涂，每道刷涂时漆膜不能太厚（50 微米为宜），以免引起龟裂，本次封闭喷涂遍数三遍。

4.3.2. 涂装方法和注意事项

操作程序按照自上而下，由高向低，从左到右，先难后易的顺序进行施工。雨、雾、霜、雪天气或风力大于五级和环境湿度(环境温度在 5 $^{\circ}\text{C}$ ~35 $^{\circ}\text{C}$ 之内，相对湿度 < 85%)不适合刷漆时，应停止施工，以免造成涂装质量缺陷。涂层在完全干燥固化前，应避免受雨淋，涂层和涂层之间的涂装间隔应控制在表干和实干之间，以免影响涂层的层间附着力。涂装时用干湿膜测厚仪检测漆膜厚度，保证每层漆膜厚度都达到设计要求，涂层施工完成后厚度(含喷铝层)在 0.4 mm

以上。玻璃鳞片封闭后局部照片如图 2 所示，可以看出，设备表面平整，光滑。

4.4. 质量检查

1) 喷铝层外观和厚度检查：外观用目测检查，涂层表面应无杂质、翘皮、鼓泡、裂纹、大熔滴及脱皮等现象为合格。厚度用磁性测厚仪进行检查，测得的任何一点厚度值，不得低于规定的最小厚度值 0.2 mm。

2) 喷铝层孔隙度的检查：清除喷铝层表面的油污、尘土并进行干燥，然后用浸有 20 g/1000ml 的氯化钾溶液的试纸覆盖在喷涂层上 5~10 min，试纸上出现蓝色斑点不应多于 1~3 点/cm²为合格。如有缺陷应及时修补，如有大的颗粒，用铲铲下后再度喷铝或用枪重熔的办法修补。

3) 剥离情况检查：对喷涂层选定 25 × 25 mm 的检测点，用硬刃的切割工具，将镀层划至基本结构金属，使其成为 5 × 5 mm 的小方格，镀层不应产生剥离，采用小刀或螺丝刀等工具刮基体不太重要的部位或认为质量差的部位。如果只产生新镀层的明亮刮痕，而无脱落现象，即为合格。如脱落面积占检查部位的 15%时，则为不合格，必须重新喷涂。

4) 漆膜涂层表面应光滑、平整，颜色一致，无气泡、剥落、漏涂、露底和起皱等质量缺陷。

5) 漆膜涂层厚度不得小于设计厚度的 5%，膜厚厚度检查在实干后进行。

6) 漆膜如有局部小面积损坏，必须按规定补涂到设计厚度，修补前表面应是清洁、干燥的。

7) 电火花检测：用电火花检测仪对塔内所有涂层进行检查，不漏电为合格。



Figure 2. Part photo of glass flake after sealing
图 2. 玻璃鳞片封闭后局部照片

5. 结论

2009 年对 2 台脱硫塔进行了更换, 内壁防腐采用喷铝基层加环氧玻璃鳞片漆封闭的施工方法, 一直运行至今, 内壁防腐层除进行局部修理外, 其余保持完好, 从实践上来看该防腐方法适合脱硫塔工况, 很好的解决了脱硫塔防腐问题。

喷铝作为一种较为成熟的防腐技术优点是附着力好, 漆面强度高, 耐冲刷性能好。缺点是喷涂时有 5% 左右的孔隙度, 而环氧玻璃鳞片恰好填补了空隙, 将二者合二为一, 把喷铝作为基层, 环氧玻璃鳞片作

为封闭的施工方法, 不失为一种可靠和长效的设备内防腐施工方法, 势必得到广泛的应用。

参考文献 (References)

- [1] 曲广杰, 李长途, 田吉风等 (2010) 合成气装置脱硫操作中腐蚀问题的探讨. *化工科技*, **5**, 41-44.
- [2] (1998) 涂装前钢材表面处理规范. 中华人民共和国石油天然气行业标准, 2-5.
- [3] (2012) 工业设备、管道防腐蚀工程施工及验收规范. 中华人民共和国国家标准.