

连续重整装置碱洗塔腐蚀原因分析及改进措施

对碱洗塔原因进行综合分析并采取针对性措施——连续重整催化剂再生烧焦是连续重整的关键工艺。为了保证再生气达到环保要求和减少系统腐蚀,再生气处理采用碱洗工艺,本文从工艺操作、腐蚀机理等方面对连续重整装置再生系统碱洗塔泄漏原因进行综合分析,找到腐蚀泄漏原因并采取针对性措施,为日常操作提供了思路和参考。

文 / 易顶珍

某石化 80 万 t/a 连续重整装置采用 IFP 技术,于 1997 年 11 月建成投用,2012 年检修由 60 万 t/a 扩容改造为 80 万 t/a。催化剂再生烧焦是连续重整装置催化剂活性的关键工艺。为了保证催化剂的活性,催化剂烧焦过程中需要不断地注氯。再生烧焦后的放空气体(再生烟气)中含 HCl 量为 500 ~ 2 500 $\mu\text{g/g}$ 。法国 Axens 公司的再生烟气处理工艺采用碱洗方式,虽运行成本低、处理后完全达标,但存在操作复杂、设备易腐蚀、碱洗塔运行效率低等问题,为了保证再生气达到环保要求和减少系统腐蚀,在再生系统设置一套洗涤系统,再生气先在静态混合器中与碱液接触中和,再进入碱洗塔进一步洗涤。再生系统碱洗塔 D305 主要作用是利用除盐水清洗再生气碱洗之后存在的 HCl 等腐蚀性离子。碱洗塔顶

部喷洒除盐水,而经过碱洗之后再生气从底部进入,在筒体内完成气液交换,达到对再生气的洗涤作用。

存在问题

该碱洗塔为立式容器,一共有 5 层泡罩塔盘,容积为 17.5 m^3 ,其规格尺寸为 $\phi 1\,900\text{ mm} \times 7\,681\text{ mm} \times 16\text{ mm}$ 。该容器属于一类压力容器,其主要设计参数见表 1。

该塔于 1997 年 11 月投用,2012 年检测发现塔壁裂纹,2013 年整体更换了新塔(未更换塔盘),新塔从 2016 年 7 月份开始第一次发生塔壁腐蚀穿孔泄漏,一直到 2017 年停工检修共发生 4 次泄漏,均采用塔壁包套等临时堵漏。运行过程中从罐底排出的废液(碱

液)呈红色,类似于铁锈。腐蚀集中于碱洗罐东、南、西 3 个方位,圆泡罩塔盘段如图 1 所示。气体入口孔在塔的北方位,北方位没有腐蚀穿孔现象。

原因分析

工艺条件分析

主要工艺流程如图 2 所示,由于催化剂再生需要注入一定量的氯(二氯乙烷),再生循环气中含烧焦过程中产生 HCl 等酸性气体,碱液通过 P301 注入循环气中,经过混合器 M308 与循环气混合后经冷却器 E303 进入碱洗塔中下部,在碱洗塔上部注入除盐水,通过 5 层泡罩塔盘进一步洗去循环气中残留的碱液及少量酸性气体。

在实际的工艺操作过程中,主要通过控制循环碱液的 pH 值在

表 1 洗涤塔设计参数

设备名称	材质	设计压力 / MPa	操作压力 / MPa	设计温度 / $^{\circ}\text{C}$	操作温度 / $^{\circ}\text{C}$	使用时间 / 年	工作介质
碱洗塔 (D305)	20R	0.84	0.55	60	40	16	碱液、水、再生气

注:再生气为氯气、氧气混合物,含 Cl^-

本文作者供职于中国石化金陵分公司。

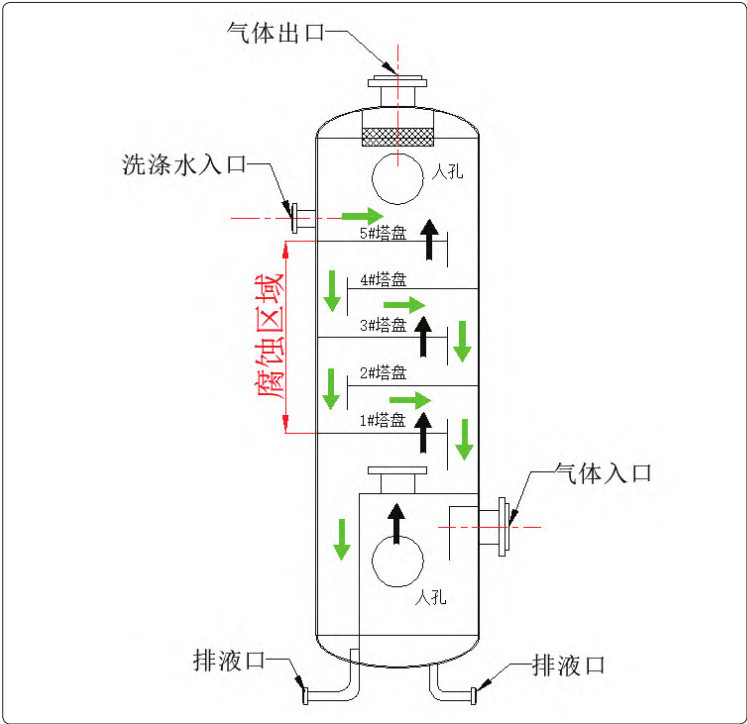


图1 塔结构示意图

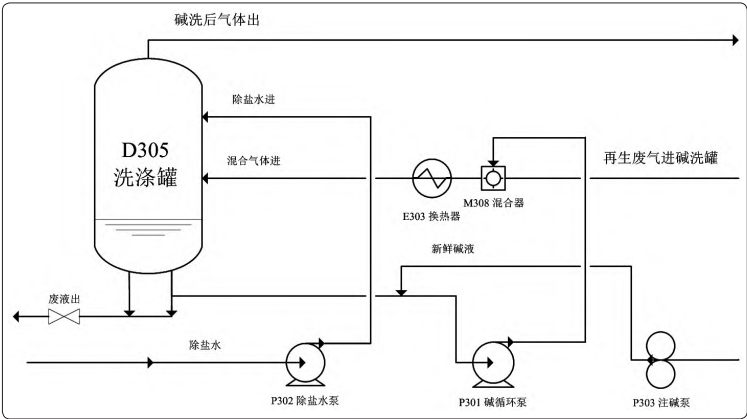


图2 碱洗系统流程

8~9，以检验对再生循环气地控制碱液对设备的腐蚀。

宏观检查

该碱洗罐的气体入口位置3#一侧外表面没有腐蚀穿孔现象，其余3个方位的筒体均存在腐蚀穿孔现象。碱洗罐的内表面各个方位均附着黄色腐蚀产物。泡罩

塔盘和塔盘固定件上均附着黄色腐蚀产物（见图3），泡罩有脱落现象。

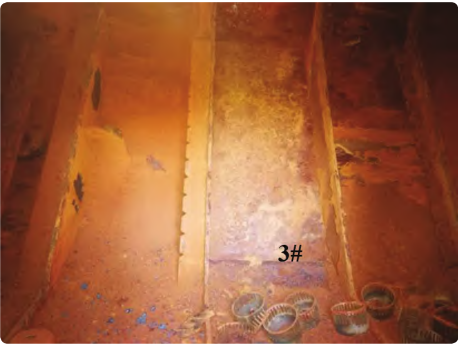


图3 塔内腐蚀样貌

采用火焰切割方式在图1所示的碱洗罐第4层塔盘位置取样，取样后照片如图4所示。碱洗罐外表面有油漆涂覆，其中两处为疑似腐蚀穿孔点。碱洗罐塔盘固定件上方的筒体内表面布满黄色锈迹，均匀腐蚀。塔盘固定件下方的筒体内表面腐蚀严重，有大量锈斑和腐蚀凹坑，腐蚀产物呈脆性层状，易剥落。

能谱分析

在图5~6所示的碱洗罐内表面6个位置取样分析。分析结果塔盘固定件上方的筒体内表面腐蚀产物为Fe、O化合物。塔盘固定件下方的筒体内表面多处位置的腐蚀产物中存在Cl元素。腐蚀产物微观形貌呈现多层片状结构，由腐蚀产物的内层向外层分析的结果，结果显示，最里层筒体表面没有Cl元素，由内层至外层Cl元素含量呈现递增趋势，推断是混合气体中的Cl⁻在疏松的氧化层中积聚。

腐蚀机理分析

按照金属腐蚀机理，碱洗系统中多种介质存在的情况下，会产生以下几种腐蚀。在碱液环境下的直接腐蚀；CO₂引起的腐蚀；气体中含氯化氢等介质：对碱洗塔筒体内表面形貌观察分析，腐蚀产物疏松多层，附着性差极易剥落；在能谱分析结果中发现Fe、

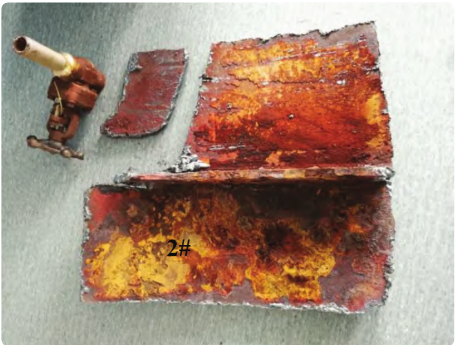


图4 筒体样块

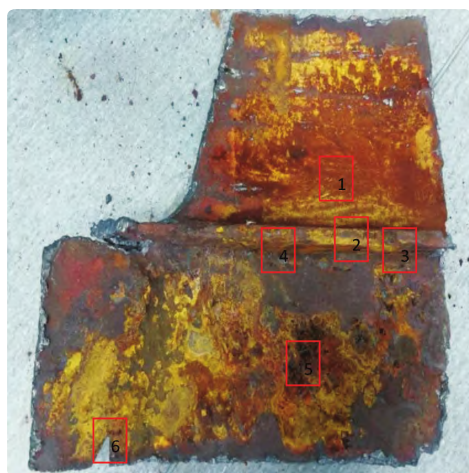


图5 碱洗罐切割试样内表面



图6 内表面腐蚀形态

O、C元素，多处位置的腐蚀产物中存在Cl元素，腐蚀产物内表面（与筒体接触面）除了含铁氧化物及Cl元素外，还有少量Na元素存在；XRD分析结果表明腐蚀产物成分主要是 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 FeCO_3 等。

根据碱洗系统可能发生的腐蚀情况，结合宏观检查、形貌分析、能谱及XRD结果，判断由酸性混合气体引起碱洗罐内壁腐蚀，气体中Cl未完全被吸收，在器壁凝缩集聚， Cl^- 破坏金属钝化膜，对金属表面的腐蚀产物膜的破坏作用加剧，从而腐蚀加剧。

碱洗系统近年运行情况

该塔此次运行时间仅3年，相比第一台塔运行时间16年相比大大缩短，且腐蚀形态不一样。2014年4月份由于碱洗塔入口混合器填料腐蚀堵塞，更换了填料，填料密度变化可能导致混合效果差。重整催化剂已经使用8年，使用末期性能下降明显，为保证催化剂活性，再生注氯量较正常时增大，注碱量随之增大。目前判断碱洗系统效果唯一的手段是控制循环碱液的pH值，方法比较粗糙。如果系统出现波动或者处理量的变化，没有精确地调节手

段，可能造成腐蚀加剧。

同类装置经验

调研同类装置碱洗系统，均存在混合器后冷却器腐蚀泄漏，管线弯头处腐蚀泄漏以及碱洗塔塔壁泄漏等情况。可见腐蚀问题在重整装置碱洗系统是个普遍存在问题，深究其原因，都与混合器的混合效果有关系。而混合器的关键在填料密度，既要考虑压降，同时还要保证混合效果，是一个比较难解决的问题。

一方面提供给设计循环气流量、碱液浓度等工艺参数的准确性很重要，因为循环气流量、含腐蚀介质都是动态变化的，需要精确监控，随时调整。另一方面，采用再生碱洗的重整装置较少，随着装置的大型化，如何在保证压降同时兼顾混合效果还需摸索。

采取的措施

2017年装置检修采取以下措施后，至今未发生过腐蚀泄漏情况。

1. 注碱泵出口增加流量计，提高控制精度。
2. 混合器重新设计选型。
3. 新塔内壁采用环氧煤沥青防腐。

结论与建议

综合以上分析，碱洗塔腐蚀穿孔、腐蚀速度较快主要是入口混合器发生变化，含HCl气体与碱液在混合器中中和效果差，导致进入碱洗塔后对塔壁造成腐蚀，腐蚀

机理可能同时存在HCL和碱腐蚀。重整催化剂末期操作条件恶化、波动，再生碱洗系统缺乏精确的数据控制和分析等原因加剧了腐蚀。建议通过以下措施进行改进。

1. 按照工艺指标进行操作，严格控制再生注氯量及注碱量，使pH值在8~9，碱浓度3%。
2. 提高检测分析的科学性，在注碱泵出口增加流量计，监测注碱量，通过对比注氯量与注碱量，控制pH值等手段，通过长期的数据积累，还可以判断入口混合器的混合效果。增加检测项目的分析频率，对关键项目采用先进的分析方法提高分析精度，如碱液混合前后的pH值，循环气中的氯含量。
3. 更换入口混合器，提供准确的运行参数，委托设计方重新设计洗涤塔入口的填料混合器，使碱液充分与循环气混合。
4. 在设备选材方面降低腐蚀速率，采用耐腐蚀材质或者在塔内壁采取内防腐涂层等措施。
5. 应用连续重整再生固态脱氯技术代替碱洗脱氯，可以解决碱洗系统腐蚀造成再生系统频繁停工的问题。