500t/h 溶剂再生单元贫胺液腐蚀分析及措施

某石化硫磺回收装置溶剂再生单元生产运行时贫胺液腐蚀情况以及相应措施——某石化俄罗斯原油加工优化增效改造工程成功投产后，现有 3 套硫磺回收联合装置，位于老区Ⅰ套硫磺回收处于停工冷备状态，设计规模为 3×10^4t/a，配备 40t/h 酸性水汽提装置各 160t/h 溶剂再生装置。新区Ⅱ套和Ⅲ套为硫磺回收联合装置，硫磺回收设计规模为 9×10^4t/a（4×10^4t/a+5×10^4t/a），同时配备 200t/h（80t/h+120t/h）酸性水汽提和 500t/h（200t/h+300t/h）溶剂再生装置。新区Ⅱ套和Ⅲ套同步运行，酸性气体和贫富液、原料水均能实现互备互联，所以当一套某个单元出现故障下线检修时，可实现酸性气不外排，同时有利于装置开、停工操作。

文 / 孟松

腐蚀部位

自 2018 年Ⅲ套硫磺回收装置投用后，两套溶剂再生装置（200t/h+300t/h）同步运行，原设计为Ⅱ套硫磺（200t/h）溶剂再生单元处理非加氢型富液，其中包括：液化气、干气脱硫富液、硫磺尾气吸收塔富液以及火炬气脱硫富液；Ⅲ套硫磺（300t/h）溶剂再生单元处理加氢型富液，其中包括：临氢装置循环氢脱硫富液和液化气脱硫富液，两套溶剂再生装置均使用浓度大于 95% 的同一厂家 MDEA 溶剂，装置运行至 2020 年贫胺液系统开始出现漏点，2021 年出现大面积泄漏，具体部位见表 1。

综上所述漏点大多数发生在 50℃以上贫胺液管线上，而普遍认为腐蚀较严重的富胺液管线未出现腐蚀，泄漏点主要集中在再生塔塔底贫胺液出口至贫胺液空冷之间的管线。贫胺液泵进、出口弯头腐蚀最为严重，也是最早出现漏点的部位，泵出口单项阀门、出口闸阀阀体也相继出现漏点。其次为贫富液换热器进、出口弯头，内壁均出现鱼鳞状坑蚀如图 1 所示，管线焊口处腐蚀也较为严重如图 2 所示，漏点最早出现弯头焊接热反应区内，一旦出现漏点后腐蚀速度加剧，采用补焊后，漏点将出现在新热反应区内。

本文作者供职于中国石油辽阳石化公司。

表 1 贫胺液泄漏部位

序号	腐蚀泄漏位置	设备材质	温度/℃	压力/MPa
1	Ⅲ套贫胺液空冷管束	碳钢	50	0.6
2	Ⅱ套再生塔贫胺液泵入口管线（变径大小头焊口处）	碳钢	90	0.01
3	Ⅲ套单侧再沸器胴体（出口气相线附近）	碳钢	120	0.01
4	Ⅱ套贫胺液空冷入口管线（变径大小头焊口处）	碳钢	55	0.6
5	Ⅱ套再生塔贫胺液泵出口单向阀阀体	碳钢	90	0.01
6	Ⅲ套再生塔贫胺液泵泵壳	碳钢	90	0.01
7	Ⅲ套再生塔贫胺液泵出口管线	碳钢	90	0.01
8	Ⅱ套贫富液二级换热器贫胺液端出口管线（焊口处）	碳钢	90	0.01
9	Ⅱ套贫富液二级换热器贫胺液端出口管线（弯头处）	碳钢	90	0.01
10	Ⅱ套再生塔贫胺液泵入口管线（弯头口处）	碳钢	90	0.01

腐蚀机理及分析

设计缺陷，材质等级偏低，焊接热处理效果差

两套胺液再生塔底重沸器及其出口管道的材质分别为：Ⅱ套重沸器壳体为容器钢外壳加上不锈钢衬里（Q245R+022Cr17Ni12Mo），管束

为不锈钢（0Cr17Ni12Mo2），Ⅲ套重沸器壳体为容器钢（Q245R），管束为不锈钢（S31603）。对比之下，Ⅲ套重沸器碳钢外壳出现漏点，而Ⅱ套不锈钢外壳腐蚀情况良好。说明Ⅱ套溶剂再生重沸器不锈钢衬里具有耐腐蚀作用，未发生腐蚀泄漏情况。

图 1 弯头内壁腐蚀情况

图 2 焊口内壁腐蚀情况

两套溶剂再生贫、富胺液管道均采用碳钢材质，碳钢材质在CO_2—H_2S—H_2O环境下腐蚀速率较快，可引起、氢鼓泡、氯脆和应力腐蚀开裂。贫胺液的高流速和紊流释放的酸性气，引起碳钢表面的硫化物保护层破裂，CO_2—H_2S—H_2O腐蚀环境在H_2S和CO_2溶液中含有H^+、HS^-、S^{2-}和HS分子，对金属腐蚀为氢去极化作用，其反应如下。

阳极反应：$Fe \rightarrow Fc^{2+}+2e$

$Fc^{2+}+S^{2-} \rightarrow FeS$

$Fe+HS^- \rightarrow FeS+H^++2e$

阴极反应：$H^++e \rightarrow H$

在有水存在的条件下，H_2S与金属作用生成了硫化物和氢，除产生一般腐蚀外，还会发生原子氢渗入金属内部，继而发生氢鼓泡。

腐蚀反应进行时，H_2S阻碍了原予氢集合成氢的过程，引起原子氢在碳钢中扩散，正常情况下，这种腐蚀是均匀的，但这种腐蚀的发生会随着温度的升高而加剧。所以腐蚀往往发生在高温段，相反不锈钢不会形成FeS，材质等级偏低是造成溶剂再生系统腐蚀泄漏的主要原因之一。

汽液冲刷腐蚀

Ⅱ套和Ⅲ套硫磺回收装置溶剂再生系统均为联合集中再生系统，贫胺液使用的是常规N-甲基二乙醇胺，对硫化氢和二氧化碳选择性区别较小，贫胺液在循环过程中吸收大量CO_2。再生过程仍有部分CO_2未被解吸出来，在高温环境下贫胺液碱性较弱，溶解在胺溶液中的CO_2以分子状态存在，在贫胺液流动过程中CO_2气体不断释放，同时塔底贫胺液温度较高，伴有大量水蒸气释放。汽液混合相流体在流动过程中冲击设备，于弯头、变径头、泵壳等流向转变、流速变化位置表现更为明显，形成气、液冲刷腐蚀，进而在弯头处形成坑蚀。

CO_2—H_2O系统的腐蚀。CO_2是主要的腐蚀元素，在H_2S浓度下于1%时，视为CO_2环境。游离的或化合的CO_2均能引起腐蚀，有均匀腐蚀、局部腐蚀。腐蚀机理如下。

CO_2的腐蚀反应式为：

$Fe+2CO_2+2H_2O \rightarrow Fe(HCO_3)_2+H_2$

$Fe(HCO_3)_2 \rightarrow FeCO_3+CO_2+H_2O$

CO_2生成碳酸可直接腐蚀设备，其反应式为：

$Fe+H_2CO_3 \rightarrow FeCO_3+H_2$

腐蚀随温度升高而加快，80 ~ 120℃腐蚀加剧，温度高于120℃时，腐蚀速率减缓。

热稳态盐腐蚀

胺液在脱硫工艺中，因贫溶剂本身降解、原料气中杂质、物料带入等原因，各种离子在系统内积聚，与醇胺结合形成醇胺盐，这些盐在高温再生过程中除不掉，稳定存在于胺液系统，被称为热稳定性盐（HSS）。热稳态盐主要阴离子类型氯离子、硫酸根、甲酸根、乙酸根、草酸根、碳酸根、硫氰酸根和硫代硫酸根等。由于形成热稳定性盐的阴离子很容易取代硫化亚铁上的硫离子，和铁离子结合，从而破坏致密的硫化亚铁保护层，造成设备腐蚀。腐蚀机理如下：

$FeS+6SCN^- \rightarrow Fe(SCN)_6^{4-}+S^{2-}$

$FeS+C_2O_4^{2-} \rightarrow Fe(C_2O_4)+S^{2-}$

这样，通过破坏FeS钝化层，新鲜的金属表面重新暴露于H_2S环境中，热稳定性盐（HSS）在胺液汇总仿佛是一种腐蚀加速剂。

对Ⅱ套和Ⅲ套贫溶剂进行分析数据显示系统中甲酸含量最高超过标准13倍见表2，甲酸腐蚀性强，极易破坏金属表面形成的FeS保护膜，进而加速腐蚀。催化干气携带CO、HCN水解后生成甲酸，甲酸根通过常规方法极难去除，在系统中不断积累所致。

胺液中固体颗粒较多

目前两套脱硫装置富胺液中携带着大量的固体小颗粒，主要是上游装置携带的焦粉、油泥。而导致这些固体微粒积聚起来的主要因素是不良过滤即过滤系统运行不好。在胺液系统流速高、易形成涡流部位（例如弯头、异径管），这些固体颗粒就会磨蚀掉原腐蚀产物硫化铁保护膜，使得新的金属表面暴露于腐蚀环境中，从而加剧了坑点腐蚀。而在流速低的地方，固体颗粒沉积在金属表面，由于金属与沉积物之间的微电池电流作用，也会加

剧设备的腐蚀。

应对腐蚀措施

材质升级，降低腐蚀速率

溶剂再生系统设备及管道材质升级见表 3，根据采取措施不同，采取相对应的材质。如图 3 所示，图中虚线部分均为材质升级改造部分，具体流程为：贫胺液自再生塔出口——贫富液二级换热器——贫液泵——贫富液一级换热器——贫液空冷入口——贫液水冷器——贫液罐。利用原路由将原碳钢管线、阀门全部升级为 316L 不锈钢。

使用复合型贫溶剂

在胺液系统加注复合型溶剂，以提高胺液的脱硫活性及酸性气负荷。复合型溶剂中加入 PZ、AMP（已经在高负荷脱碳中广泛使用）等活化剂，利用活化剂与 H_2S 和 CO_2 反应的活性以及液相中“穿梭传递”的机理，大幅提高 MDEA 脱硫的化学增强因子，同时提高 H_2S 和 CO_2 的选择性，还能有效抑制胺液发泡。

在保证产品质量合格情况下，降低胺液循环量，延缓冲刷腐蚀速率，可改善气蚀现象。同时还能降低能耗，并缓解胺液系统腐蚀现象，实现装置操作良性循环。

表 2 贫胺液分析数据 （单位：ppm）

测试项目	标准	样 1	样 2	样 3
硫酸根	≤ 500	107.88	未做	395
草酸根	≤ 250	553.99	389	972
硫代硫酸根	≤ 10000	2899.14	2271	2172
甲酸根	≤ 500	2188.28	2407	6891

表 3 材质升级对照表

项目	采取措施	升级前材质	升级后材质
溶剂再生系统设备及管道材质升级	Ⅱ套和Ⅲ套再生塔底重沸器出入口管线	20 号碳钢	316L 不锈钢
	Ⅲ套再生塔底重沸器壳体级	Q245R 碳钢	不锈钢（0Cr17Ni12Mo2）
	贫胺液管线高温段	20 号碳钢	316L 不锈钢

采用电渗析技术胺液在线净化

电渗析（简称 ED）是以溶液中的离子选择性地透过离子交换膜为特征的一种新兴的高效膜分离技术。它是利用直流电场的作用使溶液中阴、阳离子定向迁移（即阳膜只允许阳离子透过，阴膜只允许阴离子透过），从而达到离子从溶液中分离的一种物理化学过程。电渗析只允许带电离子通过，而保留不带电的水和有机物（醇胺）的特征，十分契合运用于胺液净化以及水处理的料液分离。

电渗析技术相对于传统离子交换技术优势：1. 有效去除阳离子和氯离子。2. 快速降低热稳态盐的含量。3. 不会将水带入胺液系统。4. 不使用酸碱再生药剂，仅产生少量电渗析污水，无碱渣废水产生。

通过在线胺液净化后将热稳态盐降到 1% 以下，能有改善胺液质量，延缓腐蚀速率。

加强对胺液过滤系统管理

1. 要求上游装置严控富胺液质量，禁止带油带烃。2. 定期清洗富液过滤器滤芯。3. 贫胺液过滤采用多级过滤系统。

加强过滤系统管理后可以降低固体颗粒对管线弯头、变径处冲刷腐蚀。

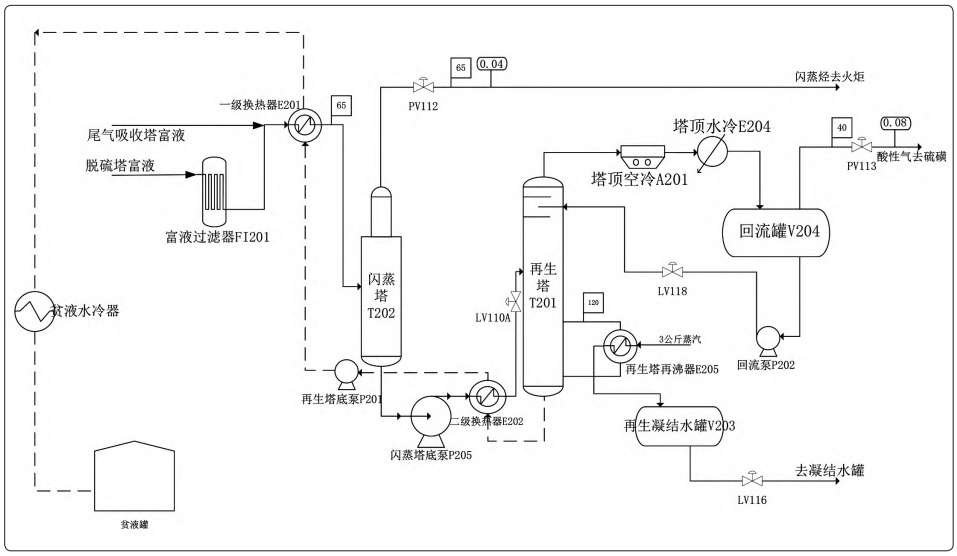

图 3 管线材质升级流程

总结

综上所述在硫磺回收装置 500t/h 溶剂再生单元生产运行出现贫胺液腐蚀情况时，在高温贫胺液段进行材质升级尤为重要，严禁随意污染胺液系统，定期的贫胺液系统热稳盐进行分析监测，在生产运行中对胺液进行系统管理，才能有效避免腐蚀情况发生。