

P&P 湿法废酸再生装置的 腐蚀原因分析及应对

林凡景 李庆阳

江苏盛虹石化产业集团有限公司

摘要:国内引进的奥地利 P&P 湿法废酸再生工艺在长期运行后会出现腐蚀问题。腐蚀主要发生在废酸喷枪、风机叶轮、反应器内翅片管、冷凝器内热电偶及冷凝器底部软管等部位。通过对 P&P 湿法废酸再生装置在实际生产过程中发生的腐蚀部位进行拆解,分析腐蚀主要原因为:在开停工过程的升降温阶段产生的高温低浓硫酸会对装置薄弱部位产生严重腐蚀。通过调整开停工过程中热吹温度、热吹时间、改变材质、氮气保护及开工顺序等方法减少各个系统的腐蚀,延长设备使用时间与开工周期,并取得了有效的成果。

关键词: P&P 废酸再生; 腐蚀分析; 硫酸腐蚀; 腐蚀应对; 废酸开停工

在各大炼厂中,废酸再生装置的腐蚀问题一直是影响其长周期运转的主要原因。因为装置本身所接触介质的原因,废酸再生装置的运行受困于硫酸腐蚀产生的泄漏问题。干法废酸再生装置以南化院工艺为例,主要腐蚀在废酸喷枪、余热锅炉、空气换热器以及动力波洗涤器入口等地方。而随着环保要求的提高,湿法废酸再生因其更低的排放量,得到了各大炼厂的青睐,新上装置数量在逐年增多^[1]。因此,本文章根据奥地利 P&P 湿法废酸再生装置在长周期实际运行中所产生的泄漏情况,对其进行逐一分析后改进,并在实际的生产过程中得到了良好的验证。

1 湿法废酸工艺流程简介

本装置工艺流程包含燃烧、分解和高温气体过滤系统、氧化反应、冷凝、酸冷却、蒸汽系统以及导热盐系统 6 道工序。主要工序流程框如图 1 所示。产自烷基化装置的废酸(主要成分为 90% 浓度硫酸,其余为烷基化装置副反应生成的酯类与酸溶性油),与经过换热升温后的助燃风、燃料气一起进入裂解炉

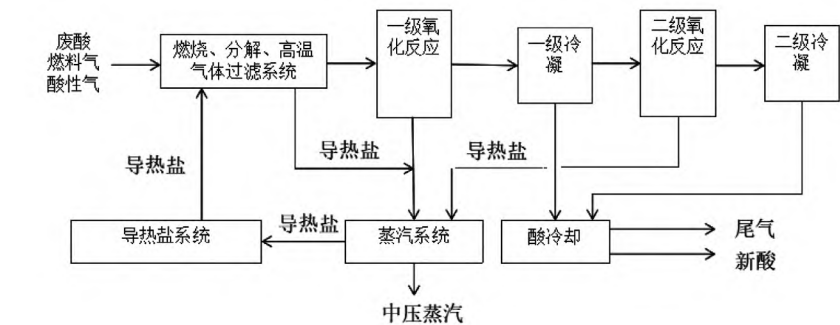


图 1 废酸再生装置流程框图

进行裂解产生二氧化硫(SO_2)与三氧化硫(SO_3),除去灰分后进入氧化反应器将其中的二氧化硫转化为三氧化硫。随后,在冷凝系统中与水(H_2O)水合成为硫酸;硫酸浓度依靠冷凝器底部温度控制;反应热与裂解炉内热量通过液相盐循环回收用于生产 4.0 MPa 蒸汽^[2]。

2 废酸再生装置各个系统的腐蚀原因分析与防范措施

2.1 裂解炉内废酸喷枪失效的原因分析
酸喷枪损坏前后对比如图 2 所示,废酸再生装置正常生产过程中,焚烧炉同侧温度点出现下降,通过视镜观察内部有黑色液状出现,这是因为喷枪失效后出现酸呈粗直线往下流,不能呈现出

气态雾状效果。

同时,废酸雾化效果变化后会造成酸裂解不完全,在停工检修时会发现未完全裂解的酸泥沉积在炉子底部,这同样会产生更多的杂质附着在后续的过滤器上。更严重时,酸雾会附着在脱硝反应器内部与氨气生成铵盐导致脱硝催化剂失效,导致第一脱硝床层后氮氧化物(NO_x)超标,装置因此不能长周期运行。

经过上述现象进行分析后,判断主要原因如下:废酸浓度在 90% 左右,正常工作时裂解炉内的温度高达 1150℃,受炉温影响的高温硫酸会对 316L 材质进行腐蚀;在装置生产过程中,酸枪最大流量达到 1650 kg/h;属于超 100% 负荷生产;在本情况下,大流量硫酸会对

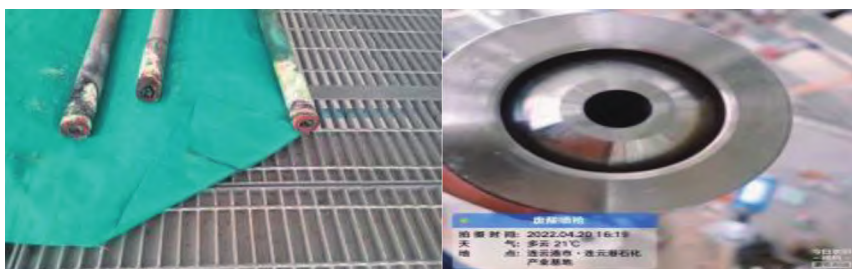


图2 废酸喷枪损坏前后对比图

酸枪造成更大的冲刷腐蚀；当保护风压力的波动时，偏低的保护风无法达到最佳的冷却效果，从未导致喷枪喷头处温度偏高，从而导致高温硫酸对酸枪的腐蚀加重；当雾化风压力波动时，会影响酸在酸枪喷头处的雾化效果，保护风偏低从未导致酸的雾化效果变差，因此液态酸无法快速从喷枪喷离，附着的液态酸会有腐蚀不断的发生；在雾化风使用非净化风的情况下，因非净化风内水含量较高，在与硫酸接触时，不断稀释导致形成稀酸环境并且放热，从而引发点腐蚀。

根据废酸喷枪失效原因分析，通过更改废酸喷枪材质并调整工艺参数的方式解决酸枪腐蚀过快问题，以此来最大程度延长酸枪使用寿命；具体方法如下：废酸喷枪枪头更换成陶瓷或碳化硅材质。相比较于常用的316L材质喷头，陶瓷或碳化硅材质的废酸喷枪对于高温硫酸腐蚀有更好的耐受性；减少装置负荷，控制废酸流量在1600 kg/h，保持流量均匀分配，以此来减少冲刷腐蚀的产生；在保护风管线设置流量表，保证流量恒定；调整雾化风压力在0.2 MPa，并将压力控制回路置于自动状态，保证压力稳定，最大程度避免雾化风流量波动；通过技改把雾化风由非净化风改成净化风来减少雾化风中的水含量，从而降低水分稀释导致的点腐蚀产生^[3]。

2.2 工艺气风机叶轮以及蜗壳的腐蚀

经过几次的停工检修观察后，发现一级工艺气风机与三级工艺气风机腐蚀情况并不严重。相比较而言，腐蚀最为严重的是二级工艺气风机。

为更好确认二级工艺气风机的腐蚀发生时机，装置在检修时将二级工艺气风机叶轮以及蜗壳内部清理干净，随后在开工升温时、升温结束喷酸前、停止喷酸热吹前、热吹结束后四个阶段分别打开二级工艺气风机观察孔进行比对如图3所示。通过比对发现，开工升温时与热吹结束后这两个阶段风机叶轮沾有最多的腐蚀绿色介质，该介质取样分析后结果显示主要成为二价铁离子。

经过对上述现象分析，二级工艺风机腐蚀的主要原因如下：升温过程中与热吹结束降温过程中的低温环境导致更多的水冷凝，从而形成稀酸环境造成设备管线、金属膨胀节以及叶轮的腐蚀；停工后热吹时间过短，系统内的酸未彻底置换干净，残留的硫酸在降温阶段不断与风机过来的空气中水分形成稀酸环境造成腐蚀；风机排凝口未在设备最底部，导致设备底部冷凝下来的存酸无法彻底排净，残留的酸会不断造成腐蚀；设备局部保温破损或保温棉缝隙较大，未重叠包裹，无法达到最好的保温效果，从而造成设备局部接触空气出现低温区域，热工艺气在此冷凝成液相高温硫酸造成腐蚀。

根据工艺气风机叶轮以及蜗壳的腐蚀原因分析后，为减少腐蚀产生，通过



图3 风机蜗壳、叶轮做防腐喷涂前后对比

调整热吹时间，更改排凝位置等方式进行调整，具体调整策略如下：装置停工时，酸枪停止喷酸后的热吹时间从工艺包设计的72 h延长至96 h，以便尽可能多地将系统内的SO₂以及气相硫酸送至冷凝器后带至系统外，从而减少系统降温时产生的稀酸量；在与风机厂家沟通后，将二级工艺气风机排凝口通过技改进行位置变更，重新打孔焊接至最低点，以此来保证停工降温过程中产生的含酸水分能够彻底地排净；风机入口管线均为衬PTFE材质制作，具有更好的耐腐蚀性能，尤其对于高温硫酸的腐蚀，比起不锈钢管线耐腐蚀更加占据优势，因此在征询过风机厂家后，利用检修期间将二级工艺气风机返厂进行防腐涂层喷涂，以增加风机蜗壳及叶轮的耐腐蚀性能（前后对比见图3）；通过热成像仪对反应器、金属管线等进行定期监测，保温外层监测到的高温部位（高于40℃）通过重新保温并增加保温厚度的方式增强保温性能，避免金属设备表面局部低温区域产生。

2.3 反应器内翅片管的腐蚀分析

比起其他部位的腐蚀，反应器内翅片管腐蚀并没有一开始预想的那么严重，但是也出现不同程度的轻微腐蚀，主要表现在翅片管换热器导热盐入口处出现黄绿色杂质，经取样分析这些杂质主要为催化剂组分以及铁离子，具体情况如图4所示。

经过上述现象分析主要原因如下：因取热需要，导热盐入口处温度偏低，这会导致工艺气在该部分与导热盐换热后，形成部分冷凝酸，并对冷凝部位周围造成腐蚀；翅片管弯头处因管件制造

工艺的原因,弯头处管线厚度相对于直管端较薄;另外,弯头处遭受冲刷腐蚀比直管段更加严重;因此,泄漏部位大都在翅片管换热器弯头处;在换热器的集合管处,所有导热盐在此进行分散进入翅片管内,同时在出口的集合管处会合,开工过程中,导热盐快速进入反应器后,导热盐于反应器内温差会导致翅片管温度急剧变化,从而导致应力拉伸产生,这一点在第二反应器最上方的翅片管换热器尤为严重。

根据反应器内翅片管腐蚀现场进行原因分析后,为减少腐蚀发生,采取通过调整导热盐回盐温度、反应器出口温度、控制开工过程中升温速率、导热盐泵出口压力调节等措施来减缓翅片管的腐蚀,具体措施如下:把导热盐的回盐温度通过微开回盐跨线阀的方式进行调整,自 260℃ 调整至 265℃,此处提高的 5℃ 可以有效减少翅片管入口处冷凝酸的产生,从而减少翅片管换热器入口处的腐蚀;将反应器出口温度控制在 288℃,尽量不生成冷凝酸;将导热盐泵出口压力自 1.05 MPa 降低至 0.9 MPa,在保证导热盐量足够取热的同时,减少导热盐压力,从而降低介质冲刷腐蚀;开工过程中,降低反应器的升温速率,将升温速率控制在 20℃/h 以内,在进入盐模式前尽量提高反应器工艺气温度,减少导热盐与反应器内的温差,从而减少应力产生。

2.4 冷凝器内热电偶温度计的腐蚀分析

湿法废酸再生的冷凝器内壁为衬 PTFE 材质,内部换热器为玻璃管。如此选材的原因在于产酸阶段会出现大量的高温硫酸,因此冷凝器内部需选择耐高温耐腐蚀的材质。

冷凝器内热电偶套管选型与为 316L 材质,相比较而言,316L 材质的耐腐蚀性要差很多,因此,冷凝器内部的腐蚀主要体现在热电偶上。在热电偶套管被腐蚀后,内部检测元件也很快就被腐蚀损坏,轻则造成仪表失灵,更严重的时

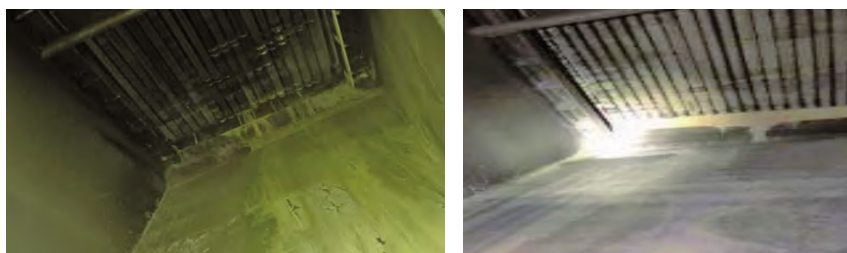


图4 翅片管腐蚀图片



图5 热电偶更换衬玻璃材质前后对比

候可触发联锁导致装置停工。

根据上述现象,分析原因如下:正常生产过程中,酸冷凝后长期淋洗,导致冲刷以及酸腐蚀(正常生产酸腐蚀因酸浓较高所以腐蚀较轻);停工过程中,热吹时前系统无工艺气生成,但是冷凝器内酸不能短时间吹扫干净,导致冷凝器内酸浓度越来越低,经采样分析热吹 24 h 后酸浓为 86% 左右,热吹 48 h 后酸浓度只有 53% 左右,低浓硫酸的冲刷会导致套管的严重腐蚀;316L 材质相比较于 PTFE 材质来说,耐腐蚀性较差,因此会更快地被腐蚀损坏。

根据对冷凝器内热电偶腐蚀的原因分析,主要通过更换热电偶材质并配合调整开停工策略的方式来减少腐蚀。具体方法如下:在检修期间使用 PTFE 材质将套管进行简单包裹,这样可以在一定程度上减轻腐蚀的产生,但是非专业包裹仍然存在部分无法完全隔绝的部位,这会导致该部分腐蚀的产生,并且在包裹 PTFE 后,温度测量会出现偏差;更换热电偶材质为玻璃管材质,以保证套管的抗腐蚀能力;停工时,在温度下降后取出热电偶,以减少腐蚀发生;开工时建立酸循环顺序调整为升温结束后再进行投酸循环,减少低浓酸的产生,减缓底部软管与热电偶腐蚀的发生。

3 结论

湿法废酸再生装置的生产过程总是不可避免地伴随着腐蚀的发生,腐蚀机理主要在于开停工过程中的高温低浓硫酸腐蚀,其次在于高流量导致的冲刷腐蚀。而对于湿法废酸再生装置的腐蚀,需要根据不同情况、不同部位的腐蚀现场进行分析,针对性处理。但无论如何,废酸再生装置的腐蚀对策,主要是从提高材质的腐蚀抗性与减少稀硫酸产生的角度来进行考虑。而处置的主要目的,是将稀硫酸的腐蚀速率最大地减缓。腐蚀总在发生,而随着科技进步,期待更多的耐腐蚀材料尽快进入到实际应用阶段,从而帮助废酸再生装置能够能耗的减少腐蚀,以延长装置整体开车周期。

参考文献

- [1] 朱晓航. 硫酸装置关键设备腐蚀机制与防护对策 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010. DOI: 10.7666/d.D266909.
- [2] 吴宝业. 硫酸露点腐蚀用钢成分设计及耐蚀机理研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2013. DOI: 10.7666/d.D410429.
- [3] 项国祥. 废液喷枪选型对制硫酸焚烧炉的影响 [J]. 化工设计通讯, 2021(010):047.