

天然气净化装置腐蚀行为与防护

李峰¹ 孙刚² 张强¹ 龙杰³

1. 中国石油西南油气田公司天然气研究院 2. 中国石油西南油气田公司川西北气矿天然气净化厂

3. 中国石油西南油气田公司重庆天然气净化总厂垫江分厂

李峰等. 天然气净化装置腐蚀行为与防护. 天然气工业, 2009, 29(3): 104-106.

摘要 含硫天然气净化过程中存在严重的腐蚀行为。对天然气净化装置开展腐蚀行为研究并提出相应的防护措施,对天然气净化工业的安全生产具有重要意义。调查显示,胺法脱硫脱碳装置腐蚀较严重的部位有:再生塔塔壁及内部构件、贫富液换热器、高温富液管线、重沸器及相连管线等。通过对电化学腐蚀、化学腐蚀、碳酸盐或硫化物等引起的应力腐蚀及氢鼓泡等腐蚀破坏形态分析,结合国内外关于 H₂S 及 CO₂ 腐蚀机理研究,探讨了 H₂S、CO₂ 及热稳定性盐等对脱硫装置腐蚀影响机制,并针对性地提出了天然气净化装置腐蚀防护措施。

关键词 天然气 净化 脱硫装置 硫化氢腐蚀 二氧化碳腐蚀 防腐

DOI:10.3787/j.issn.1000-0976.2009.03.031

含硫天然气净化过程中,腐蚀问题始终比较突出。腐蚀易导致设备穿孔、破裂,发生天然气泄漏,不仅影响天然气净化厂安全生产,而且还将造成环境污染甚至灾难事故发生,成为影响气田安全、经济开发的主要因素。

1 脱硫装置的腐蚀状况

1.1 再生塔是脱硫装置中腐蚀最严重的部位^[1]

再生塔内部构件、半贫液入口附近区域、富液入塔附近区域等处腐蚀严重。

1.2 重沸器腐蚀严重

重沸器腐蚀严重部位主要在壳体及气液交界面处。

1.3 贫富液换热器及高温富液管线的腐蚀严重

1.4 高温贫液腐蚀严重

就 Sulfinol-M 溶液而言,高温贫液腐蚀严重。

2 脱硫装置腐蚀机理及破坏形态

影响胺法脱硫装置腐蚀的因素较多。通常装置的腐蚀严重程度随着所处理原料气中酸性气体(H₂S 和 CO₂)浓度和腐蚀环境温度的增加而增加^[2]。热稳定性盐对腐蚀也有较大的影响。主要腐蚀机理包括:

2.1 R1NR2-CO₂-H₂S-H₂O 的腐蚀

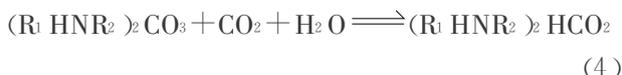
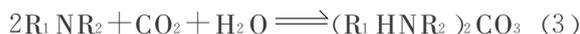
H₂S 和 CO₂ 对醇胺法脱硫脱碳装置的腐蚀形

态主要包括全面腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀开裂(SS-CC)与氢致开裂(HIC)。在有游离水存在的条件下,H₂S 与管壁或容器壁反应直接导致金属损失,最后引起设备失效。水及乙二醇、甲醇、胺液等水溶性化学处理剂的存在会加剧上述电化学反应。溶液脱硫是一个动态过程,反应过程如方程(1)、(2)所示:



上述反应释放出的氢离子(强去极化剂)而导致钢材腐蚀。腐蚀产物硫化亚铁(FeS)与钢材表面的粘结力有限,易脱落且易被氧化作为阴极与钢基体构成活性微电池而产生腐蚀。同时,H₂S 作为强渗氢介质,能提供氢的来源,并通过毒化作用阻碍氢原子结合成氢分子而提高钢材表面的氢浓度,导致氢向金属内部扩散的动力增加,加速氢向钢材内部的扩散过程。通常这种腐蚀是均匀的,随温度的升高而加剧,特别在气液相转变的部位腐蚀会加剧(如重沸器上部气液两相区域)。

溶液脱碳也是一个动态过程,反应过程如方程(3)、(4)所示:



游离或化合的 CO₂ 均能引起腐蚀,在有水的高

温部位更易发生严重腐蚀。60℃以下,钢材表面存在少量软而附着力小的 FeCO_3 膜,金属表面光滑,腐蚀形态表现为均匀腐蚀(常见于醇胺法装置的再生系统),均匀腐蚀对醇胺法装置的影响不大。100℃附近,形成的腐蚀产物层厚而松,易产生严重的局部腐蚀。150℃以上,腐蚀产物是细致、紧密、附着力强、具有保护性的 FeCO_3 膜,其可降低金属的腐蚀速率。

CO_2 与 H_2O 结合生成的 H_2CO_3 可对设备产生直接腐蚀。

点蚀通常发生在设备或管道的死区。诱发点蚀的原因很多(容器或管道的细微裂缝、金属表面的细微垢粒和其他沉积物等)。点蚀一旦形成,就可能诱发容器壁或管壁穿孔,但对附近区域并无多大影响。

SSCC开裂主要发生在压力焊缝与接管焊缝的熔合线中或焊缝的热影响区,其裂纹往往始于焊缝的热HAZ或邻近的母材,而终止于软母材,且大多数裂纹平行于焊缝并表现为穿晶型,裂纹内有硫化物存在。

在醇胺法装置上也常出现HIC。 H_2S 与Fe反应时产生的原子氢能渗入钢中并游弋于晶界,易于在熔渣、空隙以及晶相的不连续等缺陷处聚集,在应力集中区,由氢积聚引起的微裂纹常沿着壁厚方向发展形成开裂而产生很大的破坏性。MDEA装置出现HIC的几率最小,Sulfinol装置出现HIC的几率最大,DEA装置比MEA装置容易出现HIC。HIC常见于醇胺法装置上 H_2S 浓度较高的区域。

2.2 热稳定性盐(HSS)的腐蚀

H_2S 及 CO_2 以外的酸性组分与胺液生成的盐在加热时不会分解,这类盐统称为热稳定性盐(HSS)。热稳定性盐的阴离子很容易取代硫化亚铁上的硫离子,从而破坏致密的硫化亚铁保护层,造成设备和管线的腐蚀。热稳定性盐在重沸器等高温部位发生分解,生成 H^+ ,使Fe与 H^+ 发生化学反应,从而造成严重腐蚀^[3]。

富液中夹带的腐蚀产物在高流速下破坏FeS保护膜,也会加剧腐蚀。一些热稳定性盐是由泥浆状不溶(或颗粒状不溶)固体颗粒组成,其对设备表面存在很大的冲蚀作用,也加速了装置设备和管线的腐蚀。

2.3 降解产物的腐蚀

脱硫溶剂的降解包括热降解和化学降解。降解产物对金属有螯合作用,是腐蚀促进剂。

2.4 其他腐蚀

胺液再生系统中还存在电化学腐蚀和冲击腐

蚀。腐蚀产物 FeCO_3 易在母体表面形成疏松的覆盖膜,覆盖膜与母材之间存在0.1~0.4mm的间隙,容易形成具有很强特征的腐蚀电偶。在重沸器汽/液相返回口处,由于胺液流通面积减少,胺液流速提高,胺液中所夹带的气泡形成一定的冲击力,易形成局部腐蚀,破坏部位呈深洼状,且在管线弯头处易发生点蚀。

3 脱硫装置腐蚀防护措施

3.1 设备合理选材

天然气净化脱硫系统的设备应按ISO15156/NACE MR0175标准要求(参考NACE MR0103标准)进行选材^[4]。设备应避免使用镀黄铜(铜基)合金材料和铝材。容易发生腐蚀的部位(如重沸器管束)可选用奥氏体不锈钢。管材的表面温度超过120℃时,应考虑使用1Cr18Ni9Ti钢管。

3.2 材料进行热处理

天然气净化脱硫设备制造好后应进行整体热处理以消除应力^[5]。若热处理后的设备再次动焊,则必须采取焊后的局部热处理措施。设备或管线在经过热处理消除应力后还必须对焊缝进行硬度检查。操作温度超过90℃的设备和管线应进行焊后热处理以消除应力,控制焊缝热影响区的硬度小于HB200。

3.3 加强溶液净化

醇胺溶液降解产物腐蚀性很强,且腐蚀产物颗粒会对管壁造成冲刷腐蚀,因此,必须除去溶液中的杂质^[6]。活性炭过滤器可去除溶液中的杂质,还能通过吸附作用有效地除去溶液中的烃类凝液和降解产物,但极细的活性炭颗粒也可能被带入醇胺溶液中,因而在采用活性炭净化溶液时有必要联合采用机械过滤器加强溶液净化。溶液中的各种阴离子也会对溶液的质量、工艺装置的腐蚀和过程控制造成不良影响,必须严格控制其含量。对热稳定性盐的处理除传统的加碱减压蒸馏外,还有离子交换及电渗析技术。

3.4 控制操作条件

3.4.1 控制再生温度

高温会加速腐蚀^[7]。重沸器内的液面要足以使全部管束浸泡在其中,以免上部未浸泡的管束局部过热而造成局部腐蚀加剧,定期维护,彻底清除管壁上的锈皮和沉积物,避免发生点蚀和垢下腐蚀。

3.4.2 控制酸气负荷和溶液浓度

腐蚀速率会随着溶液胺浓度和酸气负荷的增加

而上升。在实际操作过程中应按照装置设计的溶液浓度和酸气负荷进行操作,不应随意提高溶液浓度或酸气负荷。如果溶液浓度升高,应及时补加水量进行调整。

3.4.3 合理选择溶液流速

高流速的胺液会破坏金属表面的保护膜导致设备和管线腐蚀加剧,对管道弯头的腐蚀影响最大。根据经验,对碳钢而言,胺液在管道内流速一般应不高于 1.5 m/s,在换热器管程内的流速不超过 0.9 m/s,富液进再生塔流速不高于 1.2 m/s。此外,还可改进结构设计以改变胺液流态、减缓腐蚀,如:加长弯头,选用非直角三通,溶液改变流向处用无缝管,整修那些与管板不齐平的管头等。为防止泵气蚀,应尽量减小吸入压降(降低流速、管路取直)及保持足够的吸入压头以防止小气泡的形成。

3.4.4 加强储液保护

醇胺脱硫溶剂在氧存在下易发生氧化降解而生成热稳定性盐,溶液中的氧还能氧化 H_2S 生成元素硫,后者在加热条件下与醇胺反应生成二硫代氨基甲酸盐类、硫脲类、多硫化物类和硫代硫酸盐类化合物,增加溶液对设备和管线的腐蚀性。为了避免氧气进入系统,溶液贮罐、溶剂和补水罐等设备应充氮气保护,循环泵和溶剂泵入口必须维持正压,装置开车前须用氮气和蒸汽吹扫,以彻底清除系统中残余的氧气^[8]。

3.4.5 定期抽检溶液

定期抽检溶液可以确定溶液中热稳定性盐和降解产物含量。溶液中的热稳定性盐和降解产物过高应加大溶液的过滤量。对阴离子的分析监测频率建议在生产半年以后控制在 2~6 月一次。如果在一段时间内频繁拦液或溶液过滤器压差不明原因升高,可将分析频率调整到 2 周一次或 1 月一次。

3.5 使用缓蚀剂

加注缓蚀剂是一种经济高效的防腐工艺。20 世纪 70 年代国外开发的 Amine Guard ST 工艺便是其中的代表,该工艺使用钝化型缓蚀剂在设备的金属表面形成一层钝化保护膜,使 MEA 溶液的质量分

数提高到 30%,DEA 溶液的质量分数提高到 55%,防腐效果明显。

4 结论

1)天然气净化厂脱硫装置腐蚀严重部位主要集中在再生塔塔壁及内部构件、贫富液换热器、高温富液管线、重沸器及相连管线以及某些溶液的高温贫液管线等处。

2)脱硫装置腐蚀形态主要有全面腐蚀、局部腐蚀、应力腐蚀开裂(SSCC)与氢致开裂(HIC)等。腐蚀机理包括 $R1NR2-CO_2-H_2S-H_2O$ 腐蚀、热稳定性盐(HSS)腐蚀、降解产物的腐蚀及冲刷腐蚀等。

3)对脱硫装置腐蚀的防护措施包括合理设计与选材^[9]、必要的工艺防护、严格的操作控制及防腐药剂的加注等。

参 考 文 献

- [1]王涌,杨兰.CO₂所致 MDEA 化学降解的鉴定及研究[J].石油与天然气化工,1999,28(2):98-102.
- [2]朱利凯.天然气处理与加工[M].北京:石油工业出版社,1997:55-59.
- [3]陈赓良,常宏岗.配方型溶剂的应用与气体净化工艺的发展动向[M].北京:石油工业出版社,2005:101-143.
- [4]陈赓良.醇胺法脱硫脱碳装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2005,22(1):27-30.
- [5]严伟丽,林霄红.胺法脱硫装置的腐蚀与防护[J].石油化工腐蚀与防护,2004,21(6):21-23.
- [6]罗国民,何奉儒,徐仕利.脱硫再生塔及重沸器腐蚀原因分析与对策[J].化肥设计,2006(4):40-42.
- [7]胡天友,黄瑛,颜晓琴,等.影响醇胺脱硫溶液腐蚀性的因素研究[J].石油与天然气化工,2008,37(2):119-121.
- [8]API RP Standard 579.Fitness-for-service technology for chemical equipment[S].[S.I.]: American Petroleum Institute,1996.
- [9]唐荣武,叶茂昌,何大容,等.浅析天然气净化装置的腐蚀与防护[J].石油与天然气化工,2008,37(3):214-216.

(收稿日期 2008-12-10 编辑 何 明)