MDEA 脱碳二氧化碳吸收塔腐蚀问题探究

张国鹏（山西天脊潞安化工有限公司，山西　长治　047500）

摘　要：本文主要对在 MDEA 工艺下焦炉气连续转化制取合成氨脱碳系统 CO2 吸收塔内壁具体的腐蚀情况展开研究，从 MDEA 工艺的实施原理出发，以相应的化学腐蚀以及防护原理为基础，对外界环境、活化 MDEA 溶液的吸收、工艺操作以及塔内件等方面的因素展开研究，从而得出引起酸性腐蚀的原因并提出相关建议。

关键词：MDEA 溶液；二氧化碳；吸收塔；腐蚀

0 引言

一般来说，焦炉气在投入使用前需要先进行一定的脱碳处理，进而保证二氧化碳含量可以控制在 0.05% 以内。当前，MDEA 脱碳工艺是其中较为常见的一种脱碳方法，通过连续催化转化工艺来实现相应的脱碳目的。但其中所需要的 CO_2 吸收塔常常会受到各方面因素的影响而出现腐蚀问题，对处理效果也会造成影响。

1 MDEA 脱碳工艺分析

MDEA 脱碳工艺实施的原理主要是通过醇胺分子中的羟基和胺基发挥相应的作用，结合其实际的化学性质来看，羟基可以显著提升气体的溶解性，同时借助胺基在水溶液之中可以呈现出的化学性质，有效在发生反应的过程中将 CO_2 与 H_2S 等酸性气体去除[1]，并为后续焦炉气的再生系统处理工作提供相应的有力条件。在该工艺实施的过程中主要可以体现出蒸气压较低、烃类溶解度较高以及酸气溶解度较高等特点，因此也大大提升了整个反应过程的热稳定性和化学稳定性；此外，MDEA 脱碳工艺也不会产生任何的毒害影响。然而，活化 MDEA 技术在实施的时候也有一定的不足之处，即专用 MDEA 溶剂价格较高且分流流程比较复杂，进而也在很大程度上提升了整个流程的运行成本[2]。

2 MDEA 脱碳二氧化碳吸收塔腐蚀成因的确定

结合实际情况来看，二氧化碳吸收塔产生腐蚀的主要原因是金属的阳极溶解反应与介质中去极剂的阴极发生还原反应。实际上，MDEA 溶液含有较少的处于游离状态的 H^+，但在 CO_2 吸收塔中的时候整个系统会保持一个平衡状态。在这样的环境下，MDEA 溶液液相中的 CO_2 与气相中的 CO_2 也会是平衡的；提升气相中的 CO_2 气体会在非气液传质吸收区与饱和水蒸气结合，进而形成相应的游离酸气。在游离酸气接触到塔设备的时候会形成一个液膜，在此基础上会发生以下反应：

$$CO_2+H_2O——H_2CO_3$$

$$Fe+H_2CO_3——FeCO_3+H_2\uparrow$$

3 CO_2 酸性腐蚀的形成

就实际的腐蚀情况来看，CO_2 的酸性腐蚀很少会发生在再生系统当中，绝大多数的腐蚀都会在解吸系统和再生系统内，同时也在很大程度上显示出了特殊性和典型性。在金属发生化学腐蚀的时候，结合金属腐蚀学原理主要应针对三个方面提出相应的设想：首先，是具备可以与金属发生化学反应的物质；其次，金属表面并不存在可以抑制化学反应的保护膜；最后，化学腐蚀反应过程中所形成的物质无法生成抑制化学腐蚀反应继续保护膜，只有在同时具备以上三个条件的情况下才可以进一步加剧化学腐蚀反应的进行。

3.1 CO_2 气相分压过高

在温度低于 60℃的时候，CO_2 分压对碳钢和低合金钢所产生的影响主要可以用 $1gV_c=0.671gp_{C_{O2}}+C$ 的公式来表达，其中 V_c 表示的是腐蚀速率，$p_{C_{O2}}$ 表示的是 CO_2 分压，而 C 则代表温度常数。从公式中可以有效看出，钢的腐蚀速度是与 $p_{C_{O2}}$ 成正比的。同时根据相关学者的研究也可以进一步得出：在温度以及浓度相同的情况下，MDEA 溶液 CO_2 溶解度越大，CO_2 分压也就越高。与此同时，CO_2 分压还会随着温度的提升而增大。

现阶段，焦炉气工业生产过程中通过 CO_2 分压对腐蚀的判断依旧是以 21kPa 以及 210kPa 为分界点，即在 21kPa 以内的时候不会产生腐蚀；在 21kPa 和 210kPa 之间的时候会产生中度腐蚀；而在超过 210kPa 的时候则会产生严重腐蚀。虽然 CO_2 吸收塔内成分与性能同包含水和 CO_2 的焦炉气液相成分和理化性能存在一定差异，但是依旧可以发挥相应的借鉴与参考作用。

在实际运行的过程中，CO_2 吸收塔顶部净化器的净化度会受到吸收效率、吸收塔压力以及 MDEA 浓度多方面因素的影响，加上在后期主要是通过增大贫液量来进行相关操作，因此最后贫液量也会大大超出半贫液量。在此过程中，整个系统的 MDEA 溶液吸收能力得到了明显增强，而贫液段吸收的 CO_2 气体量也大大增加。若站在吸收平衡的角度来说，半贫段吸收的 CO_2 气体量势必会随着贫液段的增加而减少，这时空间气相内的 CO_2 气体分压将会超过发生 CO_2 气酸性腐蚀的指标，进而为 CO_2 气酸性腐蚀的产生提供相应的化学物质。

3.2 温度因素

除了 CO_2 气相分压过高对腐蚀反应以外，在很大程度上也会受到温度因素的影响，其中最直接的表现是对化学反应和腐蚀产物膜所产生的影响。结合反应的实际情况来看，CO_2 气酸性腐蚀过程中最主要的生成物是 $FeCO_3$，其溶解度会直接受到温度影响，在温度升高的

时候，$FeCO_3$ 的溶解度就会降低。60℃是一个重要的分界点，CO_2 腐蚀在 60℃的时候也会出现重要的变化。当温度低于 60℃的时候，$FeCO_3$ 的附着力会明显降低，因此不能有效形成相应的保护膜，造成均匀腐蚀的产生；而在 60℃与 110℃之间的时候，$FeCO_3$ 膜会在一定程度上使腐蚀速度出现过渡，导致局部的腐蚀会更加突出；而在温度超过 150℃的时候，$FeCO_3$ 和 $FeCO_4$ 膜的细密性与紧致性都会得到显著提升，进而也大大降低了产生腐蚀的概率。

结合吸收塔的操作数据来看，贫液温度在 53~58℃范围内，而半贫液温度在 73~78℃范围内，根据其吸收过程可以进一步得出：首先，当半贫液段 CO_2 气温度在 70~83℃的时候，CO_2 气平衡分压非常大，同时表现出十分突出的稳定性，因此在保护膜不受损的情况下，不会发生 CO_2 气的酸性腐蚀；其次，在贫液段上部 54~58℃的时候，由于 CO_2 气平衡分压很小，因此也不会造成酸性腐蚀的产生；最后，在半贫液段填料顶部至底部处于 60~70℃的时候，$FeCO_3$ 保护膜的厚度与致密度都十分不均，因此也大大提升了出现局部腐蚀或表面均匀腐蚀的概率。

3.3 保护膜的破坏

在整体反应的过程中，保护膜对抑制酸性腐蚀反应的发生起到了十分关键的作用，因此保护膜的破坏受损也成为加剧酸性腐蚀的重要因素之一。总体来说，由保护膜破坏导致 CO_2 酸性腐蚀主要体现在三个方面：

首先，介质负荷和流速会在一定程度上对保护膜进行破坏，在介质流动的情况下，去极剂将会以更快的速度扩散到电极表面，一方面阴极去极化水平得到提升；另一方面也会使生成的 Fe^{2+} 迅速扩散，进而很难形成相应的保护膜。与此同时，在 CO_2 吸收塔中向上流动的液沫还会对塔壁形成一个冲击作用，进而对已经形成的保护膜造成破坏；其次，填料支撑装置的不合理也会对保护膜产生破坏，很多时候 CO_2 吸收塔都会选用喷射式支承板，当喷射式支承板的气液开孔率存在差异的时候，其中数值较小的位置就会成为全塔的一个瓶颈。在这样的情况下，整体 CO_2 吸收塔内的负荷将会得到明显提升，很容易导致填料层底部发生局部气泛，进而对保护膜产生相应的破坏作用。

4 MDEA 脱碳二氧化碳吸收塔腐蚀问题解决措施

以某生产企业为例，技术人员结合二氧化碳吸收塔腐蚀问题成因，采取针对性措施解决，为二氧化碳吸收塔创造良好运行环境，提高生产质量。

4.1 修补腐蚀部位

在案例生产企业中，二氧化碳吸收塔腐蚀问题出现在管道、阀门与塔身等区域。技术人员重新更换管道与阀门，将腐蚀器件更换为不锈钢材料，提高抗腐蚀能力；使用合适材料修补塔身腐蚀区域。对于腐蚀穿孔区域，选择与塔身同样的材料修补；对于腐蚀坑深度较大的区域，选择 Belaona1311 材料修补。

在实际修补作业中，首先使用金钢砂对修补所用材料实施喷砂处理，再使用其修补腐蚀区域，于修补材料表层涂刷双组分高强度涂料，保护修补材料，最后固化涂层，完成修补。在案例生产企业修补作业完成后，MDEA 脱碳系统稳定运行时长已达 14 个月，运行后 1 年的大修检查结果显示，涂层完好，证明修补材料可提高二氧化碳吸收塔的抗腐蚀能力，值得推广。

4.2 改造生产工艺

在案例生产企业中，技术人员结合二氧化碳吸收塔的腐蚀成因，进行生产工艺的改造，具体改造内容如下：

①更换 MDEA 溶液，受腐蚀和降解反应影响，案例企业的二氧化碳吸收塔内的溶液含有大量杂质，MDEA 溶液变为深褐色，且有刺激性气味。为改善生产状况，技术人员更换 MDEA 溶液；

②处理填料，因填料分布状况会影响二氧化碳吸收塔的塔壁腐蚀，技术人员将二氧化碳吸收塔内的填料全部移除，去除填料中的破损或变形部分，重新装填，并更换再生塔的腐蚀填料层。同时，技术人员全面清理脱碳层，将溶液分布器与塔底等部位聚集的残渣清除干净，避免下液孔出现堵塞。在全面清理完成后，对脱碳系统实施碱洗，保障洁净生产；

③调整温度参数，为规避温度对二氧化碳吸收塔腐蚀的影响，技术人员提高低变气再沸器的淬冷水用量，将低变气温度从 160℃减少至 150℃，避免 MDEA 溶液在高温环境下降解。

上述改造措施实施后，二氧化碳吸收塔的 MDEA 溶液无异味，清澈透明，铁离子质量分数始终低于 5×10^{-6}，显著提升抗腐蚀性能。

5 结语

综上所述，CO_2 吸收塔腐蚀主要会受到半贫段吸收能力不足、气体负荷与贫液量增加、溶液浸润不完全、保护膜损坏以及温度因素等方面因素的影响。因此在实际应用相关工艺的过程中，应不断提升半贫液段的吸收能力，同时尽可能减少保护膜的损坏，并借助液体分布器和再分布器等设备提升浸润的完全性。

参考文献：

[1] 彭威，段文华 . 高含二氧化碳天然气脱碳技术论述 [J]. 化工管理 ,2020(06):124-125.

[2] 程鸿旭 . 高含二氧化碳天然气脱碳技术研究 [J]. 化工管理 ,2019(13):76-77.

作者简介：

张国鹏（1985- ），男，民族：汉，籍贯：山西长治人，学历：本科，现有职称：初级工程师，研究方向：应用化工技术。