

# 干气制乙苯装置腐蚀分析与预防

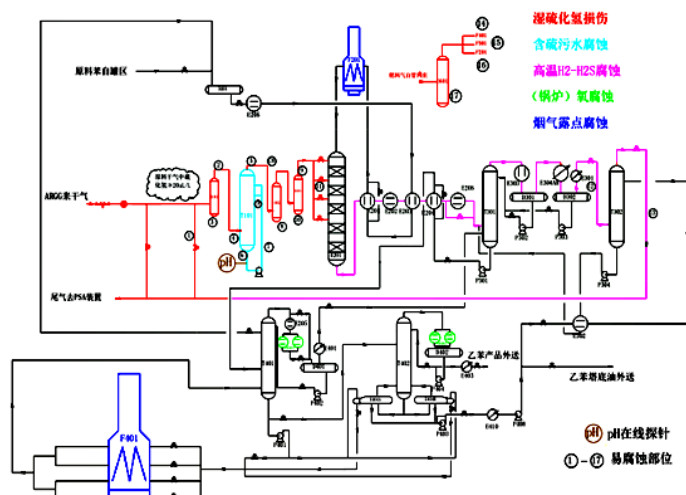
孙振飞 梁云鹤（大庆炼化公司炼油生产二部乙苯作业区，黑龙江 大庆 163000）

**摘要：**腐蚀具有多样性、长期性、隐蔽性等特点，被称作材料和设备的癌症。近年来，受原油劣质化趋势不断加剧等因素影响，以及装置服役时间的增长，设备管线腐蚀问题日益突出，容易导致设备失效、装置非计划停工、经济损失等问题发生，重则造成火灾爆炸、危及环境和人身安全。对于炼油化工装置，不仅要通过原料优化、设定相应的生产运行参数界限、调控工艺参数等控制、防止系统的腐蚀，还要指导合理的预知性检修及设备更新，从而最大程度地避免事故的发生。

**关键词：**干气制乙苯装置腐蚀类型；腐蚀机理；工艺防腐；设备检修

## 1 基本情况

大庆炼化公司 10 万 t/a 干气制乙苯装置以本公司三套催化装置的催化干气为原料，与石油苯发生烷基化反应，生成乙苯、丙苯、二乙苯及尾气等产品。虽然原料干气经过上游装置脱硫处理，但因干气量增加，装置干气脱丙烯系统未运行等路线调整原因，装置存在较明显的低温湿  $H_2S$  损伤、含硫污水腐蚀、高温  $H_2-H_2S$  腐蚀；由于设备运行时间增长，加热炉部分炉管、装置地下线存在较明显的氧化、土壤腐蚀等；由于介质温差较大及循环水水质原因，部分循环水冷却器介质温度较高，存在较明显的冷却水腐蚀。乙苯装置腐蚀流程图如下。



## 2 湿硫化氢损伤

湿硫化氢损伤是指水在露点以下与  $H_2S$  共存时，在容器与管道中发生开裂的腐蚀环境。

湿硫化氢损伤四种类型：HB（氢鼓泡）、HIC（氢致开裂）、SOHIC（应力导向氢致开裂）、SSCC（硫化物应力腐蚀开裂，有时也写成 SCC）。

$H_2S$  一旦溶于水，便立即电离，使水具有酸性。在硫化氢腐蚀环境中，反应产生的氢，一部分通过相互结合形成氢分子排出；另一部分渗入钢的内部并溶入晶格中，溶于晶格中的氢有很强的游离性，在一定条件下导致材料的氢损伤（HB、HIC）。

通常，在某种特定的腐蚀介质中，材料在不受应力时腐蚀速度很小，而受到一定的拉伸应力下，经过一段

时间后，即使是延展性很好的金属也会发生低应力脆性断裂。SSCC 就是拉伸应力和腐蚀共同作用下形成的金属开裂，SOHIC 可被看作是 HIC 和 SSCC 共同作用的结果。

SSCC 主要出现在硬度高的区域，如焊缝区。在承压设备中，SOHIC 和 SSCC 损伤最常与焊接件相关。

一般这种 SSCC 断裂事先无明显征兆，往往造成灾难性的后果（尤其易对石油、天然气长输管道），是危害最大的硫化氢腐蚀类型。

预防湿硫化氢腐蚀的工艺措施一般是通过增加注水来保证水的 pH 值在中性或偏碱性、降低物流中  $H_2S$  含量或添加缓蚀剂等。

乙苯装置原料干气线、反应器干气进料线、干气分液罐 D101、D102、D105、燃料气罐 D601 筒体、燃料气系统都存在湿硫化氢腐蚀。

目前乙苯装置严格监控原料干气硫化氢  $> 20 \mu L/L$  的设计指标，水洗塔 T101 干气水洗水量由 2t/h 提高至 5t/h。定期对上述设备进行定点测厚，及时发现减薄较快部位，计算出腐蚀速率，进行预知性维修和更换，防止腐蚀导致泄漏等事故的发生。

## 3 含硫（酸性）污水腐蚀

含硫污水腐蚀是指 pH 值在 4.5~7.0 之间，含有  $H_2S$  的酸性污水所致的钢腐蚀。在这些环境下需要考虑的其他因素包括湿  $H_2S$  损伤和碳酸盐 SCC。

主要影响碳钢，不锈钢、铜合金和镍基合金常常耐腐蚀。

酸性污水所致的典型腐蚀损伤是全面薄化。

乙苯装置水洗塔 T101 筒体及水洗水线，干气分液罐 D101、D102、D105 脱液线，粗分塔回流罐 D302 脱液线，燃料气罐 D601 脱液线都存在含硫污水腐蚀。

2020 年初，水洗塔 T101 排污水 pH 在线探针投用，实现了干气水洗水 pH 的实时监控，通过调整水洗塔 T101 的水洗水量，保证 pH 达到 5.5~7.5 的防腐监控指标。同时加强设备定点测厚工作，及时发现问题并进行预知性检修。

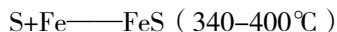
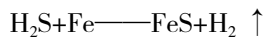
## 4 高温 $H_2-H_2S$ 腐蚀

硫化氢在低温干燥时对金属材料无腐蚀破坏作用，

在低温湿的环境中产生湿硫化氢损伤,在高温时产生高温硫化氢腐蚀。

高温硫化氢对化工、炼油设备有极强的腐蚀性,其本质是以硫化氢为主的活性硫的腐蚀。

首先是硫化氢在碳钢表面直接发生作用造成腐蚀,同时硫化氢还能分解出来游离硫;游离硫比  $H_2S$  有更强的活性,它在高温下对钢的腐蚀更为激烈,在硫化过程中钢的表面形成了硫化铁皮。



由于生成的硫化铁膜阻滞了腐蚀反应的进行,活性硫开始时腐蚀速度很快,经过一定时间后腐蚀速度才恒定下来。

在富氢环境中高温硫化物腐蚀更为复杂,在氢的促进下,硫化氢可以加速对钢铁的腐蚀,其腐蚀生成物不像无氢环境中的那样致密,损害了表面膜的保护作用,从而引起硫化氢的腐蚀不断进行。

含有一定浓度的氢和硫化氢等混合气体,在高温状态下 ( $280-480^\circ C$ )  $H_2-H_2S$  气体会对设备和管道造成高温腐蚀。

乙苯装置烃化反应的反应温度温度为  $330-360^\circ C$ ,原料干气中含有  $20\%-30\%$  (V) 的氢气,因此烃化反应器 R201A/B,反应产物换热器 E201、E202、E203、E204、E206、粗分塔 T301、吸收塔 T302 都存在 (高温) 硫腐蚀。2021 年 6 月反应器 R201B 更换催化剂时,催化剂床层上部存在致密的硫化铁皮。

对于乙苯装置,降低  $H_2-H_2S$  高温腐蚀,主要是监控原料硫含量及提高干气水洗效果 (本文 2、3 所述措施)

## 5 氧化

氧化是指氧气在高温下同碳钢和其他合金发生反应,把金属转化成氧化层。

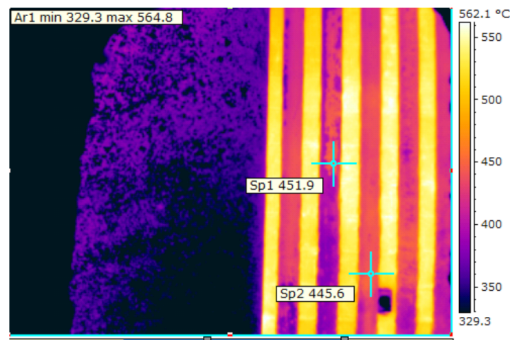
受影响的材料包括所有的铁基材料,包括铸造和锻造的碳钢和低合金钢;所有的 300 系列不锈钢,400 系列不锈钢和镍基合金都会在不同程度上氧化,氧化的程度取决于成分和温度。

影响高温氧化的主要因素是金属温度和合金成分。碳钢的氧化在  $1000^\circ F$  ( $538^\circ C$ ) 以上变得明显;金属损耗率随着温度的升高而增加。碳钢和其他合金的耐受性由材料的铬含量决定,铬水平的升高会引发更多的保护性氧化层产生;300 系列不锈钢能防止生成氧化皮,直至温度高达  $1500^\circ F$  ( $816^\circ C$ )。

氧化出现在火焰加热器和锅炉以及其他在高温环境下运行,金属温度超过  $1000^\circ F$  ( $538^\circ C$ ) 的燃烧设备、管道和设备中。

乙苯装置加热炉 F201、F401、F501 炉管,反应器 R201A/B 存在氧化腐蚀。为预知加热炉炉管结焦状况,日常生产运行过程中,定期对炉管进行热成像分析,有条件可对炉管增设热电偶,实现表面温度在线监测。

因加热炉 F401 炉管材质为 20# 钢,其最高使用温度为  $450^\circ C$ ,红外监测发现个别炉管个别点稍微超温,部分炉管氧化皮或垢较多,目前装置已注意加强巡检观察并计划更换此部分炉管。



## 6 土壤腐蚀

土壤腐蚀表现为外部的变薄并由于点蚀而带有局部损失。腐蚀的严重性取决于局部的土壤状况和设备金属表面上的直接环境的变化。

防腐蚀涂层的状况不佳是发生潜在腐蚀损伤出现的一个迹象。

通过使用特殊的充填料、涂层和阴极保护可以使碳钢的土壤腐蚀最小化。最有效的保护是联合使用防腐蚀涂层和阴极保护系统。

2020 年乙苯装置地下污油线及其伴热线、地下消防水线,由于土壤腐蚀发生多处泄漏,计划装置停工检修时进行整体更换。

## 7 冷却水腐蚀

冷却水腐蚀由溶解的盐类、气体、有机物或者微生物活动导致的对碳钢和其他金属的全面或局部腐蚀。

降低换热器冷却水腐蚀的主要要求有:①管程循环冷却水流速不宜小于  $0.9m/s$ ;壳程循环冷却水流速不宜小于  $0.3m/s$ ;②水冷器中工艺介质温度宜小于  $130^\circ C$ ;③循环水出水温度应不宜超过  $60^\circ C$ 。当受条件限制不能满足上述要求时,应采取防腐涂层、反向冲洗等措施。

乙苯装置因管程循环水流速低,导致换热器管束腐蚀泄漏的有粗分塔顶冷却器 E304B、再生冷却器 E502 和氮压机中冷器 EK501;因装置低温余热过剩,介质温度高导致管束泄漏的换热器有乙苯冷却器 E403 和丙苯换热器 E410。针对循环水流速不满足要求的换热器,装置分别采取增大循环水管径和反冲洗的处理方法;针对介质温度高的水冷器,考虑在前端增加低温热水换热器来降低介质温度。

## 参考文献:

- [1] 中永贵等.催化干气制乙苯装置工业操作方案优化与应用[J].当代化工,2012(02).
- [2] 吴振青.干气制乙苯装置危险性分析和安全设计[J].当代化工研究,2017(04):105-106.
- [3] 王玉升.干气制乙苯装置危险因素分析[J].中国化工贸易,2013(03):233-234.