

# 含硫环境下设备、管道腐蚀机理分析及控制方法

赵 巍 (内蒙古大唐国际克什克腾煤制天然气有限责任公司, 内蒙古 赤峰 025350)

**摘要:** 介绍了煤化工硫处理装置。针对含硫环境下设备与管道腐蚀机理进行了分析并提出控制方法。

**关键词:** 煤化工; 硫处理装置; 设备与管道; 腐蚀与防护

**Abstract:** The sulfur treatment equipment of coal chemical industry was introduced. The corrosion mechanism of equipment and pipeline in sulfur-containing environment is analyzed and the control method is put forward.

**Key words:** coal chemical industry; Sulfur treatment device; Equipment and pipelines; Corrosion and protection

## 0 前言

硫处理装置是将上游低温甲醇洗、煤气水分离和酚氨回收产生的酸性气通过克劳斯反应和氨法脱硫使硫排放达到国家标准。本装置将低温甲醇洗来的主酸性气和预洗酸性气在燃烧炉内部分燃烧, 控制过程气中硫化氢与二氧化硫之间的比例, 提高硫磺回收率。

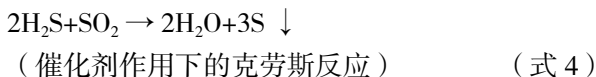
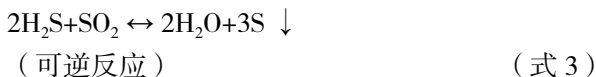
气化将煤气与水分离以后, 连同酚氨回收酸性气与过程气一起进入尾气焚烧炉, 通过废锅回收热量后进入氨法脱硫系统进一步吸收二氧化硫。

本文针对硫处理系统设备、管道腐蚀, 进行了机理分析并提出控制方法。

## 1 问题来源

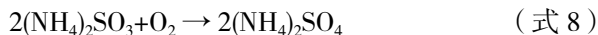
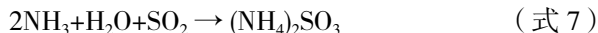
### 1.1 硫处理单元工艺原理

该套装置采用部分燃烧法工艺路线。部分燃烧法是把甲醇洗来酸性气送进制硫燃烧炉内, 通过控制配风量使约 65% 的酸性气通过燃烧反应生成单质硫, 并保证烃类及氨完全燃烧。余下约 35% 的酸性气中三分之一硫化氢燃烧生成二氧化硫, 与剩余三分之二的硫化氢在克劳斯反应器内在催化剂作用下反应生成硫磺, 反应机理见反应方程式 (1-6)。



### 1.2 尾气氨法脱硫单元工艺原理

尾气燃烧炉出来的尾气通过氨吸收塔, 其中的二氧化硫和塔中的氨水(稀)按反应生成亚硫酸铵(液), 随后在由氧化风机鼓入的空气作用下氧化生成硫酸铵, 反应机理见反应方程式(7-8)。



在系统运行过程中, 部分设备、管道出现腐蚀问题, 为此, 对含硫环境下设备腐蚀机理的进行分并找到控制方法就显得尤为重要。

## 2 设备与管道腐蚀的专业分析

“腐蚀”的例子比比皆是, 机械、设备、管道在大气中的腐蚀生锈, 埋地输气、输油管道及电缆等因土壤和细菌腐蚀穿孔, 钢材在轧制过程中因高温被空气氧化产生大量氧化皮, 沿海港工设施、舰船等因海水和海洋微生物的作用发生腐蚀。在这些腐蚀中, 与各种酸、碱、盐等强腐蚀性介质接触的化工机械设备的腐蚀现象显得更加突出, 特别是处于高温、高压、高流速工况下的机械、设备、管道等, 往往会引起材料迅速的腐蚀损坏。

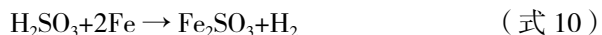
材料是生产、生活的根本保证, 现代工业技术的发展与材料紧密相连。随着材料科学的发展, 在今天, 在发展高性能(如高温、高强度、高比强度等)金属材料的同时, 正迅速发展和应用高性能(如高比强度、高比模量、耐高温等)非金属材料。其中工程材料是与工程有关的材料, 它包括金属材料、高分子材料、陶瓷材料和复合材料等等几大类。金属材料是最重要的工程材料, 应用广泛。高分子材料、陶瓷材料和复合材料也发展迅速, 已成为重要的工程材料。

当前应用于化工领域的材料, 无论是金属材料还是非金属材料, 没有一种材料是绝对耐腐蚀的。对于金属而言, 在自然界大多数是以金属化合物的形态存

在。如氧化铁、硫化亚铁、氧化铝、碱式碳酸铜等等。冶金的过程就是外加能量将它们还原成金属元素的过程，因此金属元素比它们的化合物具有更高的自由能，必然有自发地转回到热力学上更稳定的自然形态——氧化物、硫化物、碳酸盐及其他化合物的倾向。这种自发转变的过程就是腐蚀过程，而冶金是腐蚀的逆过程。非金属的腐蚀一般是介质与材料发生化学或物理作用，使材料的原子或分子之间的结合键断裂而破坏。

### 2.1 设备与管道腐蚀机理

该套装置在反应过程中，因烟气中的二氧化硫及硫化物，对钢铁的腐蚀性增强，反应机理见反应方程式（9-10）。



同时，由于装置的腐蚀介质主要来源于上游变换装置中的硫化氢、一氧化碳、二氧化碳和氢等，因为硫化氢的存在，极易生成破坏钝化膜的硫酸根离子，加剧腐蚀。管道腐蚀是指输送液体的管道因化学反应或其他原因发生腐蚀而导致管道的老化，主要优吸氧腐蚀、细菌腐蚀和二氧化硫腐蚀等多种类型。由于管道腐蚀会造成输送成本上升甚至发生泄露等严重事故，所以延缓管道腐蚀即管道防腐是管道养护的重要环节。

### 2.2 材料选择原则

金属材料有良好的物理机械性能，但在耐蚀性方面，对于各种腐蚀介质不可能全部适应，而某些高耐蚀合金，成本又太高。非金属材料虽然耐蚀性好。但多数材料的物理机械性能较差。因此，仅仅选用单一的金属或非金属材料制作化工机械及设备，往往很难控制腐蚀的发生。仅金属腐蚀会造成重大的直接或间接损失，会造成灾害性重大损失，而且危及人身安全。因腐蚀而造成的生产设备和管道的跑、冒、滴、漏，会影响生产装置的生产周期和设备寿命，增加生产成本。

为了满足生产上的需求，研究了很多方法应对材料的腐蚀失效，它涉及的面很广，内容十分丰富，目前工程中用得最多的几种方法如下。

①金属或非金属材料覆盖层可分为：金属衬里（铅、铝、铜、钛、不锈钢等衬里），金属镀层（用电镀、喷镀、渗镀或化学镀等方法在钢材上镀锌、镉、锡、铬、镍、铝、镍磷合金等），复合金属板等；

②非金属覆盖层可分为：衬里（橡胶、瓷砖、熔

融辉绿岩板、塑料、石墨、玻璃钢等）、搪瓷、搪玻璃、涂料、联合覆盖层；

③电化学保护。阳极保护、阴极保护；

④防腐蚀结构设计；

⑤介质处理。包括在腐蚀介质中添加缓蚀剂等。

### 2.3 采用不锈钢

能够在大气中耐蚀的钢被命名为不锈钢，在各种化学试剂和强腐蚀性介质中耐蚀的钢叫耐蚀耐酸钢，习惯上往往将二者通称为不锈钢。不锈钢的种类很多，其中含 18%Cr、8%~9% 镍的奥氏体不锈钢，以及在此基础上逐渐进步的含铬、镍更高的不锈钢，由于具有优良的耐蚀性和良好的热塑性、冷变形能力和可焊性，因此是应用最广泛的一类耐酸钢。

不锈钢中的铬是使合金获得钝性的主要钝化元素，镍亦是可钝化元素。其耐蚀性特点主要体现在氧化性介质中，所以不锈钢在空气、水、中性溶液和各种氧化性介质中十分稳定。不锈钢在酸性溶液中的耐蚀性则视氧化性酸或非氧化性酸，以及氧化性强弱而异。

由于不锈钢中的镍对于碱具有很强的耐蚀能力，因此其在碱性溶液中除了熔融碱外，非常耐蚀。在各种介质中，实际上不锈钢设备的腐蚀更多的是发生局部腐蚀破坏，最常见的有晶间腐蚀、孔蚀和应力腐蚀破裂等形态。

奥氏体不锈钢在 450~850℃ 温度区间被长时间加热，会导致不锈钢产生晶间腐蚀倾向，而焊接影响区发生的焊缝晶间腐蚀是最为常见的局部腐蚀破坏形态之一。不锈钢在含有卤素离子的盐溶液中，容易发生孔蚀，特别是含氯离子的中性溶液基本上成为不锈钢产生孔蚀的最主要因素。由于在上述条件下，受氧造成的不锈钢钝化和氯离子破坏钝化膜的作用几乎旗鼓相当，使不锈钢处于钝态到活态的临界状态。

为了提高不锈钢抗孔蚀的能力，可以从改善腐蚀环境和材料两个方面采取相应的措施，其中比较实用的方法有：

①减少溶液中的卤素离子浓度，特别在结构设计上要注意尽量避免有溶液的滞留区，防止卤素离子的局部浓缩；

②提高溶液的流速，防止杂质附着于金属表面，因为被杂质覆盖的部分往往供氧不足，容易形成所谓的钝性—活性电池；

③添加缓蚀剂，例如能抑制孔蚀的各种阴离子

$\text{OH}^-$ 、 $\text{NO}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}_4^-$ ，它们能优先于氯离子吸附在金属表面而阻止氯离子的作用；

④不锈钢中增加 Cr、Mo 等合金元素，它们可以提高孔蚀的击穿电位；

⑤采用阴极保护，使不锈钢的腐蚀电位往负方向移动至击穿电位以下，更确切地说移至保护电位以下而处于钝化区，则孔蚀就不会发生。

奥氏体不锈钢的应力腐蚀破裂是不锈钢的又一种常见的局部腐蚀，在工业生产中发生应力腐蚀事例最多的腐蚀环境主要有高浓度氯化物水溶液、硫化物溶液、浓热碱溶液以及高温高压水等。添加合金元素可提高不锈钢抗应力腐蚀破裂，但所加元素的种类通常随介质环境而异。如奥氏体不锈钢中加入一定的硅能显著提高在高浓度氯化物溶液中的耐应力腐蚀破裂，但在酸性硫化氢溶液中无效，而含有足量钛或铌的奥氏体不锈钢能耐硫化物溶液。提高镍含量可以减小碱脆破裂敏感性。以钛、铌、钒等元素稳定化的奥氏体不锈钢有良好的耐高温水腐蚀破裂的性能。

## 2.4 采用玻璃钢衬里

在实践中用到过的各种整体玻璃钢结构材料都可以用作衬里。在性能上，根据玻璃钢衬里常见的破坏特点，在胶粘剂与增强玻璃纤维的选择、用量比例，以及施工方法上和整体玻璃钢略有不同。

### 2.4.1 玻璃钢衬里的渗透与应力破坏

玻璃钢衬层中的树脂，在固化成型时，由于溶剂的挥发，一些未参与交联反应的固化剂、增塑剂等物质的析出，以及某些缩聚树脂在固化过程中生成的小分子产物等等，都会使玻璃钢衬层出现针孔、气泡或微裂纹等缺陷，特别需要注意的是在人工手工玻璃钢施工过程中极易发生。这样，介质就会沿着这些缺陷往里渗透。其次，玻璃纤维的表面如果处理不好，介质亦会渗到树脂与玻璃纤维的界面间。而介质中的水分子更成为是强极性分子，与玻璃纤维亦或是金属都有着极大的亲和力，因此渗人的水分子会取代树脂对玻璃纤维或金属的吸附，致使玻璃钢内聚强度降低，破坏了树脂与金属的粘合。当渗透到金属与树脂界面上的介质与金属发生腐蚀时，可能出现鼓泡而使衬里层剥离。

此外，在树脂固化过程中，因分子交联和链的缩短还会引起体积收缩，而在衬层内产生拉应力，由于玻璃钢层与金属的膨胀系数不同，在加热固化或升温及冷却过程中都会出现热应力。当这些内应力超过玻

璃钢衬层强度时就会使衬层破裂。如果应力值大于玻璃钢与金属的粘结强度，则导致衬层剥离。有时即使应力值没有达到这种极限状态，局部的应力集中可能造成衬层翘曲或局部龟裂。因此为了提高玻璃钢衬里的抗渗性和减缓内应力，必须正确选择胶粘剂的配方、玻璃纤维与树脂的相对比例，并且要使树脂充分固化，同时保证衬层有足够的厚度。

### 2.4.2 胶粘剂与玻璃纤维的选择

由于玻璃钢衬里设备内的负荷全部由钢壳承载，衬里层并不受力，其中的玻璃纤维只是为了保持衬里的整体性和获得一定厚度，所以衬里用的玻璃钢只要能达到上述要求，玻璃纤维的含量越少越好。这样可以大大减少树脂与玻璃纤维的界面，有利于降低介质的渗透。同时选用的玻璃纤维制品，应该是最容易被树脂浸润的品种。

对于受气相腐蚀或腐蚀性较弱的液体介质作用的设备，一般衬贴 3~4 层玻璃布就可以了。如果换成是条件比较苛刻的腐蚀环境，则衬里总厚度至少应大于 3mm。在衬贴过程中，涂刷胶粘剂必须使每层玻璃布充分浸润，尽可能挤出纤维间空隙中的空气。并且最好每衬贴一层，待干燥或热处理后再衬下一层，这样可以使溶剂充分挥发和树脂固化程度高，有利于提高玻璃钢衬里的抗渗性。但是玻璃钢衬里的抗渗性不够理想，且不耐磨，而且在密闭的设备内施工，劳动卫生条件比较差，所以这种衬里的使用范围受到一定的限制。

## 3 结论

覆盖层保护是目前防腐工程中应用最广泛的，由于金属覆盖层的保护效率不够高，所以在化学工业中的应用远不及非金属覆盖层那样普遍。每一种防腐方法，都有一定使用范围和条件。对于一个具体的装置或构件，究竟采用一种或同时采用几种防腐方法，主要应该从防腐效果、施工难易及经济成本等方面综合考虑。

### 参考文献：

- [1] 陈匡民，等. 过程装备腐蚀与防护 [M]. 北京：化学工业出版社，2008.
- [2] 燕来生，等. 工程材料 [M]. 呼和浩特：内蒙古人民出版社，2000.
- [3] GB 150-2011. 压力容器 [S]. 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局，中华人民共和国国家标准化管理委员会，2011.