

重油加氢装置脱硫系统再生塔顶空冷器出口管束腐蚀穿孔原因分析

熊金平¹ 左 禹¹ 胡定铸²

(1. 北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029; 2. 空军雷达学院 武汉 430012)

摘要 对失效的重油加氢装置脱硫系统再生塔顶空冷器出口管束进行了外观检查,分别用 X 射线衍射技术和 SEM 分析了管束腐蚀产物的相组成、元素含量与形貌. 结果表明,腐蚀减薄穿孔原因是由高温下乙醇胺引起的碱腐蚀所致,硫化氢腐蚀也起到了辅助作用.

关键词 碳钢管 重油加氢装置 空冷器 失效分析

中图分类号 TG172.6⁺3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0178-02

FAILURE ANALYSIS FOR PITTING OF CARBON STEEL TUBE ON HEAVY OIL HYDROGENATION EQUIPMENT

XIONG Jinping¹, ZUO Yu¹, HU Dingzhu²

(1. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, 100029 Beijing;

2. Radar Institute of Air Force, Wuhan 430012)

ABSTRACT The appearance of a failed carbon steel tube on heavy oil hydrogenation equipment was examined by naked eye, and the phase composition, element content and microstructure of the corrosion product on the failed carbon steel were analyzed by x-ray spectrum and SEM, respectively. The results indicated that the pitting of the carbon steel was induced by C₂H₇NO mainly and H₂S subordinately.

KEY WORDS carbon steel tube, heavy oil hydrogenation equipment, air cooler, failure analysis

某厂重油加氢装置脱硫系统再生塔顶空冷出口管,材质为 20[#] 碳钢,介质为硫化氢、乙醇胺,温度 80^o,压力 0.7 kg/cm². 碳钢管运行一段时间后,便因腐蚀减薄穿孔而泄漏. 为了找出其失效的原因,并提出相应的防护措施,对破坏的碳钢管进行了失效分析.

1 腐蚀产物分析

通过肉眼观察失效碳钢管,可以发现:腐蚀主要发生在钢管内部,表面附着一层红褐色铁锈,腐蚀较均匀,未发现明显的蚀坑.

X 射线衍射分析. 从 20[#] 碳钢管束上刮下腐蚀锈层粉末,研细后用 X 射线衍射仪对腐蚀产物进行了定性相分析,结果见图 1:腐蚀产物中主要含 FeO

(OH)、Fe₂O₃、-Fe₂O₃;其次为 FeS₂;分析可能还有 (Mg, Fe)₂SiO₄ 的复合物、CaCO₃、SiC 的存在.

能谱分析. 在送检样品内侧剥离锈皮,在 SEM 能谱分析仪上分别检测锈皮正反两面的元素组成和腐蚀产物形貌. 能谱分析结果表明,在锈皮内侧 S 含量较明显,此外还有 Si、Ca、Ba、Zn、Mg 等元素,与 X 射线衍射分析结果一致. 锈皮外侧除 Fe 以外,又检

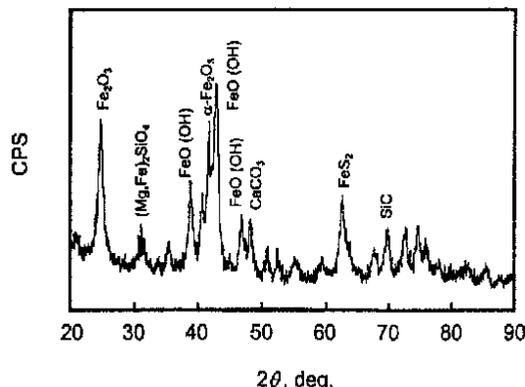


Fig. 1 X-ray spectrum of Corrosion product

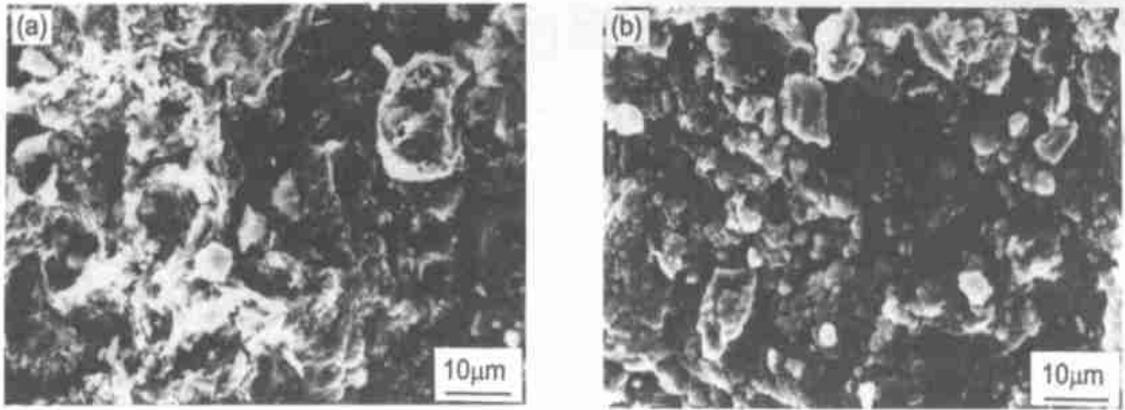


Fig. 2 SEM of corrosion product

测到 S 与 Si,且含量比内侧降低,这可能与样品已在空气中存放了较长时间,外表面进一步发生氧化,从而主要由氧化物构成有关;且锈皮正反两面形貌是不一样的(如图 2)。

综合 X 衍射和能谱分析结果,送检样品的腐蚀产物,主要为 FeO(OH)、FeOOH 和 Fe₂O₃;其次为 FeS₂;此外还含有微量的 (Fe, Mg)₂SiO₄、SiC 和 CaCO₃ 等沉积物。

2 原因分析

钢管内腐蚀介质主要是 H₂S 和乙醇胺两类。

钢管出口处工作温度约为 80℃,如果 H₂S 为气态,没有水存在,这样的温度下对碳钢腐蚀性不大,当 H₂S 溶解在酸性水溶液中时腐蚀性最大,随溶液 pH 值升高,钢在 H₂S 水溶液中腐蚀速度大幅度降低;当 pH > 6 时,钢的腐蚀速度比在酸性 H₂S 溶液中大幅度降低;当 pH > 8 以后,腐蚀速度进一步降低,这时钢的腐蚀转而以碱为主。

钢在 H₂S 溶液中的腐蚀产物有多种类型,主要有 FeS、FeS₂ 和 Fe₉S₈。在中性溶液中主要形成 FeS 和 FeS₂,这种腐蚀产物比较致密,对钢表面有一定的保护性;而在酸性 H₂S 溶液中形成的 Fe₉S₈ 质地疏松,不具备保护性,当钢表面形成疏松 Fe₉S₈ 时,其腐蚀速率最快。

在送检样品上只检测到少量 FeS₂,而未检测出 Fe₉S₈ 或单质 S,这表明钢管受到 H₂S 的腐蚀不强。

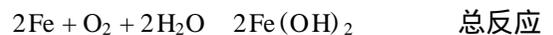
由文献可知:在酸性条件下, H₂S 分子可以稳定存在于溶液中,碳钢在酸性 H₂S 溶液中会发生如

下反应,而遭受腐蚀破坏:



但是在碱性条件下, H₂S 分子稳定性较小,主要是以 S²⁻ 形式存在,而 S²⁻ 对碳钢的腐蚀性不强。

对于再生塔顶空冷出口管束来说,内部介质为 H₂S 和乙醇胺的混合气体,介质 pH 值为 8.5,呈碱性,且温度高达 80℃, H₂S 在这种高温的碱性介质中,主要存在形式为 S²⁻。由上述分析可知,在这种碱性介质中 H₂S 对钢的腐蚀性较小。与此同时,从 X 衍射分析来看,腐蚀产物基本上为 Fe 的氧化物和氢氧化物,表明碳钢管束的腐蚀以碱液腐蚀为主,属于阴极氧去极化的电化学腐蚀,其主要反应方程为:



因此可以认为,介质中的 H₂S 和乙醇胺同时对钢管产生腐蚀作用,但以 80℃ 高温下乙醇胺引起的碱腐蚀为主, H₂S 腐蚀为辅。

4 预防措施

1 在介质中加入少量有机弱酸,以降低介质的 pH 值,减轻乙醇胺溶液的腐蚀性。

2 在介质中加入缓蚀剂,以抑制碳钢的腐蚀速率,实践证明这种措施是非常有效的。

参考文献:

[1] 左景伊. 应力腐蚀开裂. 北京: 科学出版社, 1985. 48

[2] 熊金平, 左禹, 田梅. 腐蚀科学与防护技术, 2000, 12(1): 54