

N-甲基二乙醇胺脱硫装置失效分析

叶庆国

鲁凤琴

(青岛化工学院 青岛 266042) (齐鲁石化公司 山东淄博 255400)

摘要 对脱硫装置腐蚀失效的原因进行了分析. 结果表明, 其影响因素主要为 MDEA 的降解产物、氧和固体物等.

关键词 MDEA 腐蚀 影响因素

中图分类号 TG172.9 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2000)03-0173-03

FAILURE ANALYSIS OF N-METHYLETHANOLAMINE DESULPHURIZATION DEVICE

YE Qingguo, LU Fengqin*

(Qingdao Institute of Chemical Technology, Qingdao 266042)

(* Qilu Petrochemical Corporation, Zibo 255400)

ABSTRACT The cause of corrosion for the desulphurization device has been analyzed. It is shown that the influencing factors are mainly MDEA degraded products, oxygen and solid etc.

KEY WORDS MDEA, corrosion, influencing factors

N-甲基二乙醇胺(MDEA)水溶液选择性脱除 H_2S 的方法, 由于其显著的节能效果, 并具有腐蚀轻、胺液不易降解等一系列优点, 在国内外受到普遍重视, 并在工业上广泛应用^[1]. MDEA法目前国内外主要应用于克劳斯原料酸气的提浓; 斯科特(SCOT)法尾气处理过程中 H_2S 的回收和处理天然气、炼厂气, 使之达到管输和其它应用的要求. 在这些装置中, 经实验研究, 如化学测定、静态和动态失重测定, 均已证实MDEA对碳钢的腐蚀速率是极低的, 严重时为 $0.04\text{ mm/a}^{[2]}$.

国内从80年代初开始对MDEA法进行了大量开发性研究. 1993年齐鲁石化公司炼厂用MDEA从酸性废气中回收 H_2S 的工业实验也获得成功. 但该装置运行一年多来, 出现了装置腐蚀严重的情况. 而对于采用MDEA脱硫能引起装置腐蚀的情况及其解决方法, 目前国内外未见有文献报道^[2,3].

1 腐蚀情况

1.1 脱硫装置腐蚀的主要部位

用MDEA处理的酸性尾气其 H_2S 约为6%左右, 其次 CO_2 含量较高约为80%. 此外含有0.5%~8%的甲醇, 0.3%的HCN和COS, 该废气不同于一般的用MDEA处理的炼厂气和天然气, 一是高 CO_2/H_2S 比, 其次是含有 CH_3OH 、HCN等杂质. 为除去 CH_3OH 、HCN等杂质, 在吸收和再生塔之前设一水洗塔.

用MDEA处理该废气的脱硫装置运行1年多后, 吸收塔和解吸塔内部构件及换热器、再沸器的挡板等构件已基本腐蚀掉, 腐蚀主要发生在操作温度较高的部位, 其次是富胺液管线. 此外三个塔的内筒体腐蚀严重, 锈层达1~3mm.

1.2 胺液中的铁含量

胺液中铁离子含量的变化趋势, 在一定程度上表明腐蚀进行的程度, 采用原子吸收光谱对贫胺液进行了铁离子含量的测定, 结果见表1.

收到初稿: 1999-06-10, 收到修改稿: 1999-09-20

作者简介: 叶庆国, 女, 1957年出生, 大学, 副教授

Table 1 Concentration of iron ion in lean ammonia liquid at different times

time/month	0	1	4	6	7	12
Iron ion concentration / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0	0.2	6.787	49.38	76.92	321.26

从表 1 可知,随着胺液的不处理酸性废气,铁离子浓度大幅度上升,说明腐蚀产物(铁离子)在不断地迅速增加,装置快速腐蚀。

2 腐蚀原因及影响因素

由于 MDEA 是叔胺,它的碱性较弱,故它本身对设备的腐蚀性较小,该脱硫装置的腐蚀介质主要是废气中的酸性气体及杂质和胺降解物质等。

2.1 酸性气体(H_2S 、 CO_2)的腐蚀

吸收了 H_2S 的 MDEA 水溶液,对设备有轻微的腐蚀.该溶液中含有 H^+ 、 HS^- 和 H_2S 分子,易引起电化学反应。

吸收了 CO_2 的 MDEA 水溶液,在提高温度时,首先生成可溶的酸式碳酸铁,进一步加热, CO_2 从溶液释放出来,并且可溶的酸式碳酸铁转化成不溶的碳酸铁,从而腐蚀了设备.另外 CO_2 与水也会局部生成碳酸,而碳酸直接腐蚀设备. CO_2 的腐蚀性主要与温度有关,随着温度的升高, CO_2 的腐蚀速度增加.但胺液中的 H_2S 和 FeSO_4 会在钢铁表面生成保护膜,在一定程度上限制腐蚀的发生与发展,从而导致由 H_2S 、 CO_2 引起的腐蚀速度下降。

2.2 胺降解产物的腐蚀

MDEA 稳定性好,国内外均未见有 MDEA 能发生降解的文献报道,并有文献认为气体脱硫装置的醇胺降解产物并不引起腐蚀作用.但 MDEA 用来处理该废气时却出现胺降解的情况.作者曾研究了该脱硫系统引起 MDEA 降解的原因^[4],表 2 为 MDEA 水溶液在使用不同时间后,经质谱分析的贫胺液的有效浓度和用 pH 值计测定的 20% 贫胺液的 pH 值.表 3 为不同材质在不同时间胺液中的腐蚀情况。

Table 2 Effective concentration and pH of ammonia liquid*

time/month	0	1	4	6	12
C/w%	99.5	95.28	88.76	57.77	39.43
pH	11.2	9.85	9.3	9.2	8.8

* The effective concentration of ammonia refers to the concentration of MDEA in the desolvent liquid (water).

该脱硫装置所用的材质为 A3、45#、20# 和不锈钢,除不锈钢外,A3、45#、20# 钢均存在不同程度的

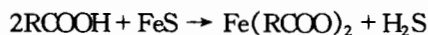
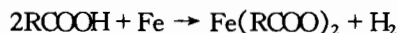
腐蚀,有的年腐蚀率在 2~3 mm/a,与装置现场腐蚀情况一致.纯胺液的 pH 值为 11.2,对金属几乎没有腐蚀.显然,降解产物的不断积累不仅造成胺的损失,有效胺浓度下降,而且使 pH 值逐渐下降,加剧了胺液的腐蚀性。

Table 3 Corrosion of different materials in ammonia liquid at different times ($\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$)

time/month	0	1	4	6	12
A3 steel	0	0.01	0.520	0.689	3.479
45# steel	0	0.014	0.374	0.510	2.233
20# steel	0	0.020	0.389	0.637	2.943

2.3 氧引起的腐蚀

氧的存在不仅使 MDEA 易氧化降解变质生成甲酸、乙二酸等有机酸,降解的酸性物质将加剧设备的腐蚀.有机酸分子量越小,腐蚀性就越大.其腐蚀机理为:



氧进入胺液系统除了引起 MDEA 降解外,体系中溶解氧的存在也导致腐蚀,表 4 为采用离子色谱分析的 6 个月的胺液中溶解氧的浓度。

Table 4 Dissolved oxygen in the ammonia liquid

Rich ammonia liquid	Lean ammonia liquid
0.6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$

一旦钝化的硫化铁和碳酸亚铁膜在少数地方受到损坏,附近区域因活动区与钝化区的电偶作用而进一步腐蚀^[5]。

2.4 热稳定性盐

MDEA 与比 CO_2 及 H_2S 更强的酸性物(如该废气中含有的 HCN 或在脱硫过程中氧化降解生成的甲酸、乙酸和乙二酸等)作用将会生成不能再生的热稳定性盐.盐在再生过程中不会分解,从而不仅造成有效胺的损失,而且加剧了溶液的腐蚀性,表 5 为胺液中有机的含量及相当盐的总量。

Table 5 Content of organic acid in the ammonia liquid and the total amount of the salt equivalent

	Ethanedioic acid	methanoic acid	acetic acid	$C_{\text{HCN}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	$C_{\text{salt}}/\text{w}\%$
6 months	1040	254	64	27	0.47
12 months	1673	464	114	38	0.78

2.5 固体物的影响

在胺液系统中,由于MDEA的降解会含有大量的固体腐蚀产物(如硫化铁、氧化铁等),固体微粒积聚起来,其中最重要的因素是不良过滤。该装置虽然设有两台过滤器交换使用,但过滤器经常堵塞,有时来不及更换和维修而无法使用,失去了过滤的作用。用污染了的胺液继续进行硫回收操作,会引起不良后果。

碳钢虽能被干净的胺液腐蚀,但腐蚀的硫化物粘附在金属表面能抑制进一步的腐蚀。在流速高的地方,循环胺液中的微粒磨蚀掉了这层保护膜,使新的金属表面暴露于腐蚀环境中,从而加速了坑点腐蚀。在流速低的地方,固体物沉积在金属表面,由于金属与沉淀物之间的微电池电流作用,也会加重设备的腐蚀。在该装置现场,凡是流速较高的部位,如吸收塔胺液进料板等部位,均出现冲蚀和坑蚀现象。

正常操作工况下胺液脱除气流中 H_2S 的气液传质过程产生的气泡会迅速破裂,不会影响装置的正常操作,但固体颗粒存在,由于其润湿性较差而聚集于气泡周围,而使气泡相对稳定。吸收塔胺液发泡将

导致脱硫装置处理能力下降,同时引起雾沫夹带,大量胺液随气流带走,胺液损耗急剧增加,再生塔发泡则会使回流水中胺的浓度增加。该套装置由于过滤器过滤效果不好,致使胺液中固体物含量高达0.05%左右,每个月胺损失达到3%~5%左右。

冷凝器结污垢后,微粒将会积聚在再生塔冷凝器中,由于微粒的堵塞造成过高的压降以及高的贫液负荷导致换热器内蒸发出 CO_2 ,加上汽提不够,产生坑型腐蚀。该装置在检修时发现,再生塔冷凝器管束锈蚀,堵孔严重,且有坑型腐蚀,证实了固体物的影响。由于冷凝器传热效果差,造成再生塔回流罐的温度上升,同时使重沸器中腐蚀速率增高最明显。

参考文献

- (1) 朱利凯. 石油与天然气化工, 1997, 26(1):29
- (2) Depart M S, Bacon T R. Hydrocarbon Processing, 1993, 72(4):75
- (3) 王开岳. 石油与天然气化工, 1988, 17(4):1
- (4) 叶庆国, 张书圣, 王利峡, 等. 石油与天然气化工, 1999, 28(1):25
- (5) Depart M S, Bacon T R. Hydrocarbon Processing, 1993, 72(5):89