

脱乙烷塔回流罐局部腐蚀原因分析及预防

李海鸿

(广东省特种设备检测研究院揭阳检测院 广东 揭阳 522000)

摘要: 在某大型石化企业的大修检验过程中, 开罐检验时发现某脱乙烷塔回流罐内表面发生了严重的局部腐蚀问题。本文从设备运行情况、运行介质分析、腐蚀状况、腐蚀产物成分组成等方面进行原因分析和风险分析, 并针对性地提出防范措施。

关键词: 压力容器; 脱乙烷塔回流罐; 运行介质; 内表面腐蚀坑; 电化学腐蚀; 腐蚀产物成分

0 引言

脱乙烷塔是指在大型石化企业中用于分离乙烷(包括更轻组分)与丙烯及更重组分的精馏塔。而脱乙烷塔回流罐则是用来储存经脱乙烷塔顶冷凝器部分冷凝后的C2、C3气体, 然后将已冷凝的C2、C3送回脱乙烷塔顶, 将未冷凝的气体, 主要是乙烷和部分丙烯、丙烷, 由回流罐上部放至高压瓦斯网。

1 设备的使用及隐患情况

在某大型石化企业的设备大修检验过程中, 气体分馏装置中的一台脱乙烷塔回流罐发现有严重局部腐蚀。该脱乙烷塔回流罐于2011年10月制造完成, 2012年10月投入使用, 2013年11月进行首次开罐检验, 2017年12月全厂设备小修时, 进行了基于风险的检验, 但由于生产原因该脱乙烷塔回流罐未进行停机开罐检验, 查阅2013年11月首次检验的报告发现, 当时回流罐内未发现局部腐蚀的情况。

本次大修检验对该罐进行了开罐检查, 进罐后宏观检查发现, 罐体内表面有红褐色的附着物, 罐底有大量的沉积物。红褐色附着物下的腐蚀产物呈现灰白色, 表面附着物被清除后, 罐体表面有大量的腐蚀坑, 如图1所示。腐蚀坑最深处达8mm, 位于罐体北侧内壁, 距东侧封头与筒体对接焊缝约215mm, 距底部约80mm, 如图2、图3所示。腐蚀坑最长处达240mm, 位于罐体底部, 如图4所示。对未发生局部腐蚀的内壁进行厚度检测, 厚度未见异常。对发生腐蚀的对接焊缝, 打磨清除腐蚀产物后进行磁粉检测, 未发现表面及近表面裂纹。

2 问题原因及风险分析

2.1 问题原因

该回流罐的主要参数见表1。

查阅回流罐内近半个月的介质化验记录, 并筛选可能与腐蚀相关的数值进行分析, 详见表2。

用荧光光谱方法对罐内的腐蚀产物进行化学成分分析, 分析结果如图5和表3所示。

从表3可以看出, 主要是 Fe_2O_3 、 As_2O_3 和 SO_3 , 此外腐蚀产物中, 还有一定量的 MnO 、 SiO_2 和 Na_2O , 但占比均不高。 Fe_2O_3 为红褐色, As_2O_3 为灰白色, 符合罐内宏观检验时, 大量红褐色附着物和灰白色腐蚀产物这一现象。从使用单位提供的介质化验记录中可以看出, 介质在正常状态下中含有少量的水, 且有时候硫醇硫和总硫的含量会有异常的升高。

Fe_2O_3 在腐蚀产物中比例最高, 占比接近58%, 是造成此次大修检验罐内出现腐蚀凹坑的最主要原因。 Fe_2O_3 的是铁金属在杂质碳的存在下, 与环境中的水分和氧气发生反应所生成。 Fe_2O_3 的生成过程中会伴随着发生电化学腐蚀, 最主要腐蚀机理是, 水和氧气在金属表面形成一层电解质溶液, 它与金属铁和少量的碳恰好形成了无数微小的以铁为负极, 碳为正极的原电池(负极: $2\text{Fe}-4\text{e}^-=2\text{Fe}^{2+}$; 正极: $2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}^-=4\text{OH}^-$), 铁失去电子被氧化, 从而在金属表面形成了严重的腐蚀凹坑。

As_2O_3 也就是砒霜, 在腐蚀产物中占比近3/10, 它的成因可能性有两个: 一是介质的二硫化物中含有小部分二硫化二砷, 然后在设备运行过程中二硫化二砷与氧在硫醇硫的催化作用下生成砒霜; 二是循环冷却水中含有砷, 回流罐前的换热器管束在运行过程中存在泄漏, 从而把砷带到了回流罐内, 再与介质中的氧气反应生成。 As_2O_3 虽然不会造成金属表面的腐蚀凹坑, 但由于它本身就属于有毒物质, 它如果大量附着在回流罐金属内壁, 在进罐检修检验过程中, 如果进罐的人员防护措施不到位, 且没有对罐内可能存在有毒物质做好预判, 以为只是一般的铁锈等杂质, 便可能会让有毒物质误入口、鼻、眼等人体器官, 从而对人体造成伤害,



图1 容器内壁腐蚀情况图

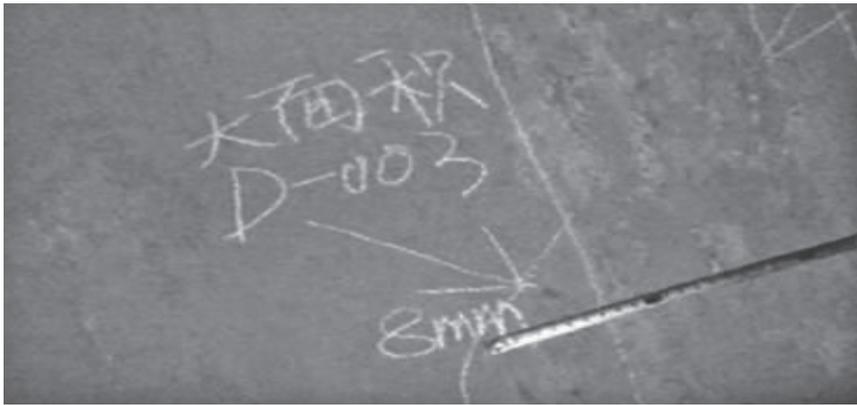


图2 容器内壁最大腐蚀深度处图

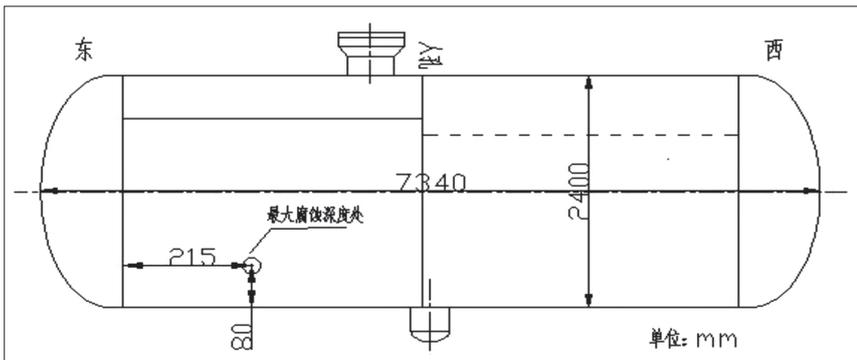


图3 最深腐蚀处位置示意图



图4 容器内壁底部最长腐蚀坑处图

故也应尽量避免，或提前做好相应的防范措施。

2.2 风险分析

脱乙烷塔回流罐在正常运行状态下，罐内的运行介质主要是 C2、C3 馏分，属于易燃物质和有毒物质，当罐内局部腐蚀到达一定程度时，便会发生罐内介质泄漏，严重时甚至会导致设备局部破裂，发生设备安全事故，从而危及生命和财产安全。且该设备属整个气体分馏单元中的重要一环，一旦发生泄漏或破裂导致安全事故，势必会影响到整个气体分馏环节，造成更加重大的经济损失。使用单位出于安全生产的考虑，及对整套设备连续不停机安全运行的需求，已对回流罐进行整套更换。

3 防范措施

(1) 从整个腐蚀产物生产的反应中我们可以看出，氧气的存在是发生这次罐内局部腐蚀的重要原因之一，但在使用单位提供的运行介质化验记录中，却并没有反映出这一项，故使用单位应在日常设备运行过程中增加对运行介质中含氧量的监测。在条件允许情况下，还应检测运行介质中的砷含量，尽管砷的生成过程并不会造成设备的腐蚀，但还是应尽量避免该类剧毒物质附着在罐内。

(2) 使用单位应适当增加运行介质中水含量和硫醇硫含量的化验频率。从化验记录中我们可以看出，原有的化验频率是每两天对运行介质进行一次化验，这对运行状况正常的设备应该是足够的，但对这类容易发生腐蚀状况的设备还是略显不足，如果全部设备的运行介质的化验频率都增加的话，势必得增加化验人员及设备，提高了企业的运行成本，可能得不偿失。但可以对设备的风险进行等级划分，对运行介质可能存在腐蚀或其它高等级风险的，可以适当调整为每天化验一次甚至更高的频次，尤其是发现当运行介质中水含量异常升高时，更应该加强监控，并应注意检查脱乙烷塔

表 1 脱乙烷塔回流罐主要参数

设备名称	工艺编号	容积 / m ³	设计温度 / °C	操作温度 / °C	设计压力 / MPa	操作压力 / MPa	介质	材质	厚度 / mm	规格型号
脱乙烷塔回流罐	Xxx-xxx-xx	31.4	60	40	3.420	2.85	C2,C3 馏分	16MnR	30	φ 2400 × 6080

表 2 介质化验记录

采样时间	介质含量							
	硫化氢 / (mg/m ³)	硫醇硫 / (mg/m ³)	二硫化物 / (mg/m ³)	总硫 / (mg/m ³)	水含量 / (mg/kg) ≤ 100	pH 6.0 ~ 8.0	碱浓度 / (mg/kg) ≤ 10	C2/(V/V) ≤ 1.0
2021/2/17 12:00	< 0.05	5.6	1.0	7.2	64	7.3	2	< 0.01
2021/2/15 12:00	< 0.05	5.1	0.6	6.6	65	7.4	2	< 0.01
2021/2/13 12:00	< 0.05	10.4	2.5	17.5	61	7.2	2.5	< 0.01
2021/2/11 12:00	< 0.05	7.3	1.9	16.1	62	7.2	2.5	< 0.01
2021/2/8 12:00	< 0.05	14.8	2.9	24.5	65	7.3	2	< 0.01
2021/2/6 12:00	< 0.05	1.2	2.1	7.4	62	7.1	1.5	< 0.01
2021/2/4 12:00	< 0.05	2.8	2	10.1	60	7.3	1.5	< 0.01
2021/2/2 12:00	< 0.05	2.0	2.2	11.2	61	7.3	2	< 0.01

表 3 回流罐内腐蚀产物化验情况

元素	Fe ₂ O ₃	As ₂ O ₃	SO ₃	MnO	SiO ₂	Na ₂ O
含量 / %	57.63	29.50	11.70	0.69	0.15	0.13

顶冷凝器的换热管是否存在泄漏，排除可能存在的风险，避免或减缓腐蚀的发生。

(3) 使用单位应结合生产情况，尽量缩短开罐检验的周期。金属内壁的局部腐蚀不是一两天就能形成的，

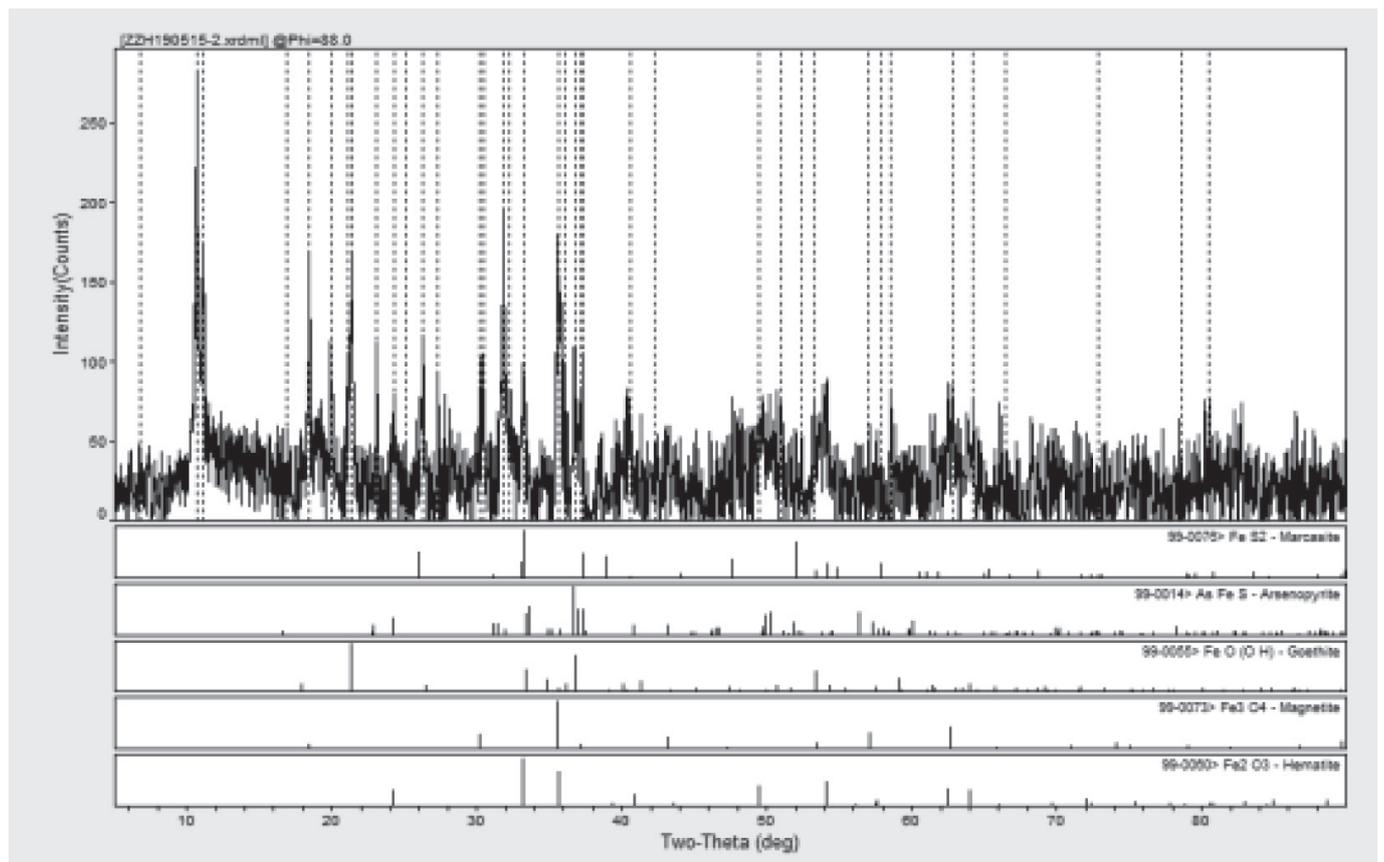


图 5 回流罐内腐蚀产物 XRD 峰图

从设备的档案中我们可以了解到，设备投用一年多后有进行过第一次开罐检验，当时并未发现有腐蚀坑，后面因企业连续生产需求，在法规允许范围内采用基于风险的检验来代替常规的开罐检验，直到2021年才进行第二次开罐检验，并发现了严重的局部腐蚀。所以使用单位在生产允许的情况下，应定期对高风险设备进行开罐检查，特别是在运行介质发生变化或有其它异常状况时，更应该加强设备的检查。

(4) 开罐检查时，人进罐前应做好各种防护措施。从前面的腐蚀产物化验记录中，我们可以发现有近百分之三十的砒霜，所以进罐前应该对相关人员进行安全交底，告知罐内可能存在的物质和相应的防护措施，以及万一发生意外时应采取的应急措施，保障人身安全，避免安全事故的发生。

4 结语

大型石化企业中，特种设备数量巨大，种类繁多，运行介质更是复杂多样，且很多是易燃易爆和

有毒介质，对特种设备检验检测人员来说，每次大修检验都是一次艰巨的任务。对本次检验中发现的问题，使用单位出于安全生产的考虑和对整套设备连续不停机安全运行的需求，已对回流罐进行整套更换。

参考文献：

[1] 于晨. 乙烷原料制乙烯分离流程乙烷塔模拟研究[J]. 科学技术创新, 2021(19): 51-52.
 [2] 周刚, 刘浩, 吕建军, 等. 天然气深冷装置脱乙烷塔回流系统无泵化改造[J]. 油气田地面工程, 2021, 40(01): 42-45.
 [3] 陈波, 杨俊琦, 张程平, 等. 脱乙烷塔回流泵无法运转原因分析与对策[J]. 化工机械, 2019, 46(03): 343-346.

作者简介: 李海鸿(1985.06-), 男, 汉族, 广东揭阳人, 本科, 研究方向: 承压设备检验检测。

广告征订



版位 Format	价格 Price (RMB)
特殊版位 Specified Ads. Position	
封面	25,000
封二	16,000
封三	12,000
封底	18,000
扉一	15,000
扉二	10,000
后扉一	12,000
后扉二	9,000

版位 Format	价格 Price (RMB)
正常版位 Editorial Page	
编辑页	10,000
编辑页跨页	15,000
1/2编辑页	5,000
1/3编辑页	3,500
1/4编辑页	2,500

注: 所有特殊版位广告均为4C广告, 正常版位广告均为黑白色; 所有广告需提供成熟设计稿, 如需编辑部制作需单独收费。

优惠说明:

在原价格基础上, 连续预定3期, 优惠8%; 连续预定6期, 优惠15%; 连续预定12期, 优惠20%; 连续预定18期, 优惠30%; 连续预定36期, 优惠40%。另, 如提前一次性付款, 可在享受优惠的基础上享受8%的额外折扣。

广告预定热线: 010-6741 0664 / 1368 332 6370