

陶瓷规整填料在石化装置改造中的耐腐蚀效应

湖南安沙尼传质设备有限公司

李敦武

TQ 962.04

前言

在炼油和许多石化原料或产品的分离过程中,许多物料是有腐蚀性的,为解决填料腐蚀而引起的设备事故、产品质量下降,甚至停工停产而带来的经济效益不佳等问题,一些石化企业已采用昂贵的不锈钢、合金钢或者钛材代替碳钢制成的填料,造成设备贵,工程造价成倍增长。但在生产使用中发生腐蚀问题。尤其是酸碱氯离子大量存在的情况下更是如此。随着我国开始炼制中东和印尼进口的高含硫原油和国内原油继续变重变稠,高温环烷酸及 H_2S 严重地腐蚀着常、减压蒸馏装置。我们知道,原油中的酸值大于 $0.5mg\ KOH/g$ 时,在一定温度下环烷酸即能对设备产生腐蚀。当温度在 $270-280^{\circ}C$ 腐蚀最为剧烈温度升到 $343^{\circ}C$ 时,由于环烷酸的大部汽化,腐蚀才减弱。如果此时腐蚀仍继续增加,这种腐蚀则是硫化物造成的,腐蚀原因是环烷酸直接与金属作用的结果。同时环烷酸还与硫化亚铁起作用,两者都生成可溶于油的环烷酸铁。

金属表面生成的 FeS 膜本来具有一定的保护作用,但环烷酸的存在又破坏了 FeS 膜。生成的环烷酸铁被冲走,游离出来的 H_2S 又与无保护膜的表面金属再起反应更加剧了设备的腐蚀。前些年有的炼油厂在炼制辽河高酸值原油中,一年内因设备多处腐蚀穿孔而发生火警,给炼油厂的长周期安全稳定运行带来了极大的压力。减压塔的二线轴段以下至洗涤段,采用 0.8 到 $1.0mm$ 厚 $Ic,18N,T$ 材质的英特洛克斯填料,一个周期就需更换,在减三线 and 洗涤段不到一个周期就已将填料腐蚀成碎片。若采用 $0.2-0.4mm$ 厚度的金属板波填料更难承受这种严重腐蚀。由于腐蚀造成填料破碎堆积,破坏了气液流通的通道和填料表面积,也增加了减压塔的压降,破坏了塔的操作。另外,根据目前市场经济价格计算,更换减压塔减三线 and 洗涤填料,以 $\varnothing 6400mm$ 减压塔计,一次将需 $140-180$ 万元人民币,给企业带来了沉重的经济损失。这里还没有计算拔出率造成的损失。由于腐蚀限制了金属板波填料应用,使得金属板波纹规整填料的优越性不能在有些原油分馏中发挥。

由瓷质材料制成的板波纹填料以其耐腐蚀耐高温的特性越来越受到石化企业的青睐。中加合资湖南安沙尼传质设备有限公司所生产的瓷板波纹系列产品,不仅正在国内数百座内可靠运行,而且以每年递增 50 万美元势头出口欧美十余个国家。通过每年的研究,已开发出一种轻质强化瓷板波纹填料(已申请国家专利,专利号为 93110676.1)。该填料配方先进,采用计算机控制烧结,具有质轻(比重仅为普通瓷的 60% , $125Y$ 型波纹每立方重度仅 350 公斤左右)、价廉(只有不锈钢丝网填料价格的 60%)、分离效率高、抗压强度高等优点,是耐酸、耐氯离子、抗 H_2S 、环烷酸腐蚀的理想填料。

(一)、某厂七万吨/年醋酸装置脱水塔是该装置精馏单元主要设备之一,自 1987 年建成投产以来,由于塔内紧固件、降液板、受液盘以及塔器支撑圈等塔内件存在严重腐蚀,常达不到设计工艺指标,维修频繁,耗资较大,不仅影响产品质量和装置能耗,而且造成环境污染。为解决醋装置长期未得到解决的难题,该厂首先在 $\varnothing 500mm$ 醋酯甲酯塔改造中试用了 $350Y$ 孔板波纹填料,效果满意,紧接着在 $\varnothing 1.8$ 米高 32 米的醋酸脱水塔中全部采用该填料取代了 60 层筛板,同时配置合理的液体分布器。至今运行二年多,操作平稳,各项工艺指标良好,设备腐蚀问题从根本上得到解决。一年回收醋酸 244 吨,节约蒸气 448 吨,减少中和用烧碱 169 吨,加上减少的排污费,共计增加经济效益 179 万元。该项工业应用技术已于 1993 年 12 月 17 日通过了中国石化总公司鉴定(3)。

(二)、某炼油化工厂催化重整装置原料预加氢系统,由于氯离子存在产生稀盐酸,造成设备管

道经常腐蚀穿孔,每年管线检修更换10次以上。注氨后氯化氨又造成氨压机管线结晶堵塞,生产难以正常。90年10月该厂设计所设计了一个 $\phi 800\text{mm}$ 气相脱氯塔,采用400Y瓷质波纹填料,运行至今再未出现设备管道线腐蚀穿孔堵塞现象。

(三).某炼油厂催化裂化装置是该厂石油二次加工的主要过程。由于石油中含有一定的硫,在催化裂化反应过程中,转变生成硫化氢和硫醇等形式存在于产品和污水中。硫化物的腐蚀性极强,以及其生成盐易结晶,曾使催化裂化装置的液态烃碱洗和污水处理过程难以进行。该厂采取了筛板式混合柱一次通过的碱洗工业脱硫,由于液化气和碱混合不均匀,液化气的含 H_2S 量难以合格,每天都要换碱,耗碱量达5吨/天,约50吨/天碱液要排放掉。不仅劳动强度大,而且造成环境污染。1985年,该厂改用不锈钢丝网波纹填料充填混合柱,效果比较好,换碱时间延长到五天,碱耗量降到1吨/天。但是填料腐蚀问题还是解决不了,一般三个多月就散架成碎片。1986年9月,该厂用400Y瓷波纹填料取代了金属丝网,脱硫效果一样,但很好地解决了金属填料无法解决的严重腐蚀问题。

该厂污水氧化脱硫装置 $\phi 2$ 米氧化塔原设计采用的填料是活性炭。由于污水含盐杂质多,活性炭机械强度差,装置运行几个月,活性炭就变成了碎沫,造成堵塞,装置无法运行下去。该厂根据液化气碱洗使用瓷波纹填料的经验,1986年又将活性炭改为瓷质波纹填料。实践证明瓷波纹填料可以满足污水氧化脱硫指标要求,在蒸汽风量耗量不增加的情况下,脱硫效果与活性炭填料相当,但解决了堵塞问题。瓷质规整填料用于石化装置脱硫技术成功,引起了石化总公司有关部门的重视,中石化填料塔技术协作组于1990年在大连七厂召开了炼油厂使用瓷质波纹填料脱硫技术交流会,紧接着一些炼油厂纷纷采用了此项工艺。

四.用瓷质材料代替金属材料制造的板波纹填料用在常、减压塔洗涤段和减三线处,既发挥了板波纹填料的优越性,又能抗高温环烷酸及 H_2S 腐蚀。北方某厂一 $\phi 3.2$ 米常压塔原设计处理量为200万吨/a,多年来实际处理量一直徘徊在160万吨/a左右。1994年6月中旬,由美国格里奇公司进行设计改造,采用125Y轻质强化孔板瓷波纹填料进行充填,据保守估计处理量至少也能达到230万吨/a。

结束语

我国是世界陶瓷发源地,在广博的中华大地上,蕴藏着大量瓷土资源。湖南醴陵的瓷土耐酸度达99.8%。以铝硅基陶瓷制成的规整填料,广泛适用于多种有腐蚀的有机介质的提纯和分离。如 CH_3COOH 、 CH_2O_2 、 CH_3OH ,也适用含 HCl 、 H_2SO_4 、 HNO_3 、 Br 等有机溶剂的再生。尤其适用于热敏性物料在真空中分离。当今在各种材质制作的新型高效填料各显神通,争奇斗艳的形势下,瓷质孔板波纹填料必将以良好的耐腐蚀效应成为众多高效填料中的佼佼者。