

氨法脱硫过程中氯离子腐蚀机理及防护策略研究

李强

国家能源集团宁夏煤业煤制油分公司动力厂

DOI: 10.12238/jpm.v5i10.7311

[摘要] 氨法脱硫技术广泛用于煤化工行业中，然而氯离子的腐蚀，严重威胁了设备安全和装置长周期运行。本次研究详细分析了氯离子在脱硫过程中引起的化学及电化学腐蚀机理，并探讨了氯离子腐蚀对不同材料的具体影响。通过一系列实验不仅验证了不同材料、涂层技术和腐蚀抑制剂的效果，还针对性地提出了操作参数的优化策略。研究结果明确显示，通过这些综合防护措施，可以有效地缓解腐蚀问题，显著延长设备的使用寿命，并确保脱硫装置的安全稳定运行。

[关键词] 氨法脱硫；氯离子；腐蚀机制；防护策略

Research on the Corrosion Mechanism and Protection Strategies of Chloride Ions in the Ammonia based Desulfurization Process

Li Qiang

National Energy Group Ningxia Coal to Oil Branch Power Plant

[Abstract] Ammonia desulfurization technology is widely used in the coal chemical industry, but the corrosion of chloride ions seriously threatens equipment safety and long-term operation of the device. This study provides a detailed analysis of the chemical and electrochemical corrosion mechanisms caused by chloride ions in the desulfurization process, and explores the specific effects of chloride ion corrosion on different materials. Through a series of experiments, not only have the effects of different materials, coating technologies, and corrosion inhibitors been verified, but also targeted optimization strategies for operating parameters have been proposed. The research results clearly show that through these comprehensive protective measures, corrosion problems can be effectively alleviated, the service life of equipment can be significantly extended, and the safe and stable operation of desulfurization devices can be ensured.

[Key words] ammonia desulfurization; Chloride ion; Corrosion mechanism; Protection strategy

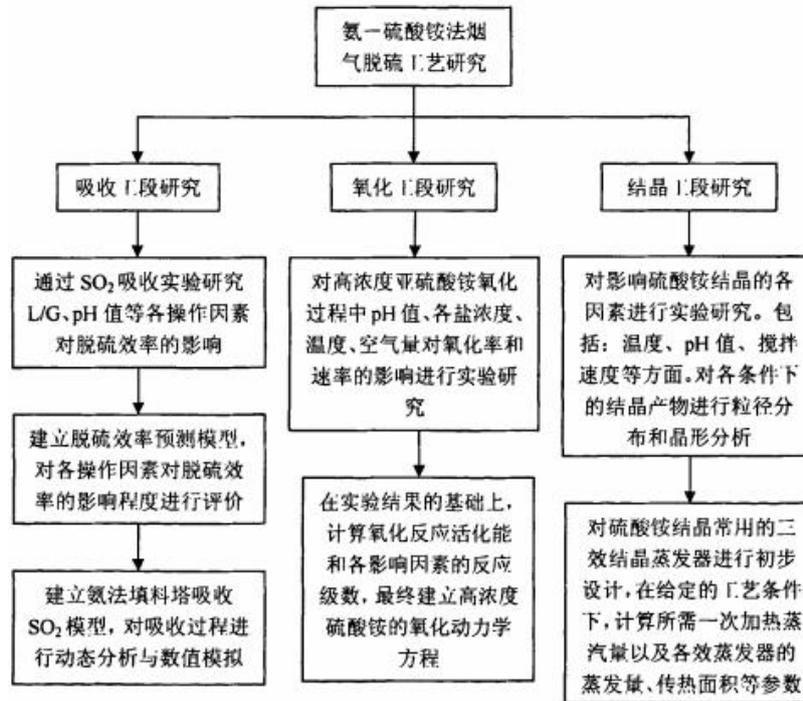
引言：

氨法脱硫技术，作为一种高效且环保的脱硫工艺，对于减少二氧化硫的排放和环境保护具有至关重要的作用。然而，在此工艺过程中，氯离子的存在频繁导致设备遭受严重腐蚀，从而直接损害设备寿命和整个工艺的经济效益。氯离子引起的腐蚀会使设备材料失效，甚至引发安全事故，对生产安全构成重大威胁。因此，深入研究氯离子腐蚀的机理，并寻找有效的防护策略，对于提高氨法脱硫工艺的可靠性和安全性至关重要。本次研究通过系统的实验和理论分析，全面揭示了氯离子腐蚀的影响因素及其作用机理，结合实际生

产需求，提出了一系列防护措施，旨在提供切实可行的解决方案。

一、氯离子腐蚀问题的提出与背景分析

在氨法脱硫过程中，氯离子源于原料中的氯化物或工业水中的氯离子，这些氯离子在高温高压的反应环境中，对设备材料产生强烈的腐蚀作用。氯离子具有较高的活性，能够破坏金属表面的钝化膜，使得金属材料暴露在腐蚀环境中，加速其腐蚀过程。特别是在含有水分和氧气的条件下，氯离子的腐蚀作用更加显著，导致设备材料的局部腐蚀和点蚀问题严重，直接影响到设备的安全运行和使用寿命。



实际生产中, 氯离子腐蚀问题表现为设备的频繁故障、维护成本的增加以及停机时间的延长, 这不仅影响了生产效率, 还增加了企业的经济负担。此外, 氯离子腐蚀引发的设备损坏可能导致泄漏和安全事故, 给企业 and 环境带来不可估量的损失。基于这些问题, 深入研究氯离子的腐蚀机制显得尤为重要。通过了解氯离子与设备材料之间的相互作用机理, 可以有针对性地制定防护措施, 从而有效延缓设备的腐蚀进程, 确保工艺的安全稳定运行。

氯离子腐蚀问题的研究不仅涉及化学腐蚀、电化学腐蚀等基础理论, 还需要结合材料科学、表面工程学等多学科的知识。通过实验和模拟手段, 系统分析氯离子在不同环境下的腐蚀行为, 能够为防护策略的设计提供科学依据。同时, 结合实际工况, 优化工艺参数, 选择耐腐蚀材料和先进的表面处理技术, 都是提高防护效果的有效途径。

二、氯离子在氨法脱硫过程中的腐蚀机理研究

氯离子在氨法脱硫过程中对设备的腐蚀机理是一个复杂而多变的过程, 其主要涉及化学腐蚀和电化学腐蚀两大方面。氯离子的腐蚀性来源于其在高温高压条件下的高度活性, 这使得其能够轻易穿透金属材料表面的钝化层。化学反应方程式为 $2\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$, 在这个反应中, 铁 (Fe) 与氧气 (O_2) 反应形成铁的氧化物 (Fe_2O_3), 通常是形成钝化层的主要成分。钝化层通常由金属氧化物组成, 能够在一定程度上保护金属基体免受腐蚀。然而, 当氯离子与钝化层接触时, 会发生置换反应, 使钝化层失去保护作用, 暴露出活性更高的金属表面。化学反应方程式为 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 12\text{Cl}^- \rightarrow 4\text{FeCl}_3 + 3\text{O}_2$, 在这个反应中, 氯离子 (Cl^-) 与铁的氧化物发生置换反应, 形成三氯化铁 (FeCl_3) 和氧气 (O_2)。这个过程破坏了钝化层,

使得下层金属暴露于腐蚀环境。这一过程使得金属表面迅速受到进一步的腐蚀。

在电化学腐蚀方面, 氯离子会引发金属材料的局部腐蚀, 如点蚀和缝隙腐蚀。氯离子能够通过微小的缝隙进入金属内部, 并在缝隙内形成一个高氯离子浓度区。这个高浓度区会导致局部电池反应的加剧, 加速金属的阳极溶解过程, 形成深度腐蚀坑。这种局部腐蚀不仅破坏了金属的表面结构, 还可能导致结构性失效, 严重威胁设备的安全性。氯离子在氨法脱硫过程中还会与工艺介质中的其他成分发生复杂的化学反应, 进一步加剧腐蚀。例如, 氯离子可以与硫化氢、二氧化硫等酸性气体反应, 生成更具腐蚀性的氯化氢, 这些反应产物在高温高压下对金属材料的腐蚀作用更为强烈。此类反应不仅加剧了腐蚀过程, 还可能影响脱硫反应的效率和效果, 增加工艺的复杂性和不确定性。



图1 电化学腐蚀示意图

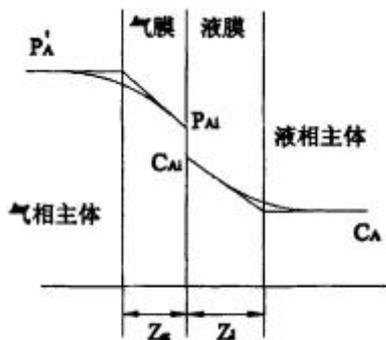
为了深入理解氯离子的腐蚀机制, 通常采用多种研究方

法,包括电化学测试、腐蚀速率测定、表面分析和微观结构观察等。电化学测试可以揭示氯离子在不同电位下的腐蚀行为,腐蚀速率测定可以量化氯离子腐蚀的严重程度,表面分析技术如扫描电子显微镜(SEM)和能量散射谱(EDS)能够观察腐蚀产物和腐蚀形貌,微观结构观察则可以分析腐蚀对金属内部结构的影响。这些研究方法的综合应用,可以系统揭示氯离子的腐蚀机制,为制定防护策略提供科学依据。

氯离子在氨法脱硫过程中的腐蚀机制涉及化学腐蚀和电化学腐蚀的协同作用,理解这一复杂机制需要多学科知识的交叉与融合。化学腐蚀主要表现为氯离子破坏金属表面的钝化膜,而电化学腐蚀则涉及氯离子引发的局部电化学反应,加速金属的溶解过程。这一复杂机制不仅需要材料科学、化学和电化学的基础理论支持,还需要结合实际工况进行深入的实验研究。通过系统的研究,可以为防止氯离子腐蚀提供理论支持和技术指导,确保脱硫工艺的安全高效运行。

三、氯离子腐蚀行为的实验分析与结果讨论

氯离子腐蚀行为的实验分析与结果讨论在研究氯离子对氨法脱硫设备的腐蚀行为中,实验分析是关键的一步。通过静态浸泡实验、电化学腐蚀测试、环境模拟实验等,可以详细揭示氯离子的腐蚀机制及其在不同条件下的表现。实验设计包括电化学测试、静态浸泡试验和动态循环试验等,以全面模拟氯离子在实际工况下的腐蚀行为。



电化学测试通过测量电极电位和电流密度,确定氯离子的腐蚀电位和腐蚀电流。这些数据可以量化氯离子的腐蚀速率,帮助评估其对不同材料的腐蚀强度。在这些测试中,腐蚀电流密度的增加通常表明腐蚀速率的加快,而腐蚀电位的变化则反映了氯离子对金属表面钝化膜的破坏程度。通过腐蚀电位和腐蚀电流密度的对比,可以初步筛选出抗氯离子腐蚀性能较好的材料。例如不锈钢、铝合金、碳钢、铜合金、钛合金等。

四、氯离子腐蚀防护策略的设计与实施

氯离子腐蚀防护策略的设计与实施需要结合实际工况和腐蚀机理,制定切实可行的措施,以有效延长设备寿命,保障生产安全和经济效益。针对氯离子的强腐蚀性,选择耐腐蚀材料是防护的首要策略。高合金钢、不锈钢以及特种合金等材料由于其优良的抗氯离子腐蚀性能,成为了理想的选择。这些材料通过合金元素的添加,如铬、镍、钼等,形成稳定的钝化膜,

能够显著提高对氯离子的抗腐蚀能力。

在材料选择之外,涂层技术也被广泛应用于氯离子腐蚀防护。通过在金属表面涂覆耐腐蚀涂层,如环氧树脂、聚四氟乙烯等,可以形成一道屏障,阻止氯离子与金属基体的直接接触,从而减少腐蚀发生的可能性。这些涂层不仅具有良好的耐化学腐蚀性能,还能抵御机械损伤,提高设备的整体防护水平。涂层的选择和施工工艺需要根据具体工况进行优化,以确保其在实际使用中的持久性和有效性。腐蚀抑制剂的应用也是一种有效的防护手段。腐蚀抑制剂通过与金属表面发生化学反应,形成保护性薄膜,阻止氯离子的侵入。常用的腐蚀抑制剂包括亚硝酸盐、磷酸盐和有机胺类化合物。选择合适的腐蚀抑制剂,需要考虑其与工艺介质的兼容性以及对环境的影响。通过合理的添加量和添加方式,可以有效控制氯离子的腐蚀速率,延长设备的使用寿命。

优化操作参数也是防护氯离子腐蚀的重要策略。在实际生产中,通过控制工艺参数,如温度、压力和流速,可以减少氯离子的腐蚀作用。例如,降低操作温度可以减缓腐蚀反应的速率,而适当调节流速则能避免局部高浓度氯离子的积聚,从而减轻点蚀和缝隙腐蚀的问题。

五、氯离子防护策略的效果评估与优化

氯离子防护策略的效果评估与优化是确保防护措施有效性的关键步骤。通过系统的评估,可以验证防护策略的实际效果,并根据评估结果进行相应的优化,以达到最佳防护效果。首先,通过实验室模拟实验和现场应用测试,评估材料选择、涂层技术、腐蚀抑制剂和操作参数优化等防护措施在实际工况下的表现。实验室模拟实验包括加速腐蚀试验、电化学测试和表面分析等,通过这些方法,可以快速获取材料和涂层在氯离子环境中的耐腐蚀性能数据。现场应用测试则通过实际工艺条件下的长时间运行,验证防护措施的持久性和可靠性。

操作参数的优化同样至关重要,通过控制温度、压力和流速等工艺参数,可以显著减缓氯离子的腐蚀作用。例如,降低操作温度可以减缓化学反应速率,减少氯离子的腐蚀效应。调整流速可以避免局部高浓度氯离子的积聚,从而减少点蚀和缝隙腐蚀的发生概率。通过定期监测和数据分析,可以及时发现和纠正潜在的腐蚀问题,进一步优化防护措施。

六、不同金属材质的防腐蚀机理

氨法脱硫系统防腐材料的选择目前没有统一的标准,目前国内都在尝试一些技术且都达到了一定的效果。国内目前氨法脱硫浆液使用的防腐材料主要分为非金属和金属两种,应用较为广泛的非金属防腐材料有玻璃钢、橡胶、玻璃鳞片树脂等,较为常用的金属防腐材料有不锈钢、钛合金以及镍基合金等。

(一) 316L 材质

316L 奥氏体不锈钢具有优良的机械性能和良好的耐腐蚀性能。Cr 和 Ni 是不锈钢获得耐腐蚀性能最主要的合金元素。

下转第 170 页

3.3 热量衡算式

热量衡算式同样是依据能量守恒定律建立的,用于描述反应器内热量输入、输出及内部转换之间的平衡关系,其基本原理是在一个封闭系统或控制体积内,能量的增加或减少等于输入的能量减去输出的能量,再加上或减去系统内部产生的能量变化。在化学反应中,这通常包括物料带入的热量、反应放热或吸热、加热或冷却设备消耗的热量、物料离开时带走的热量以及向环境散失的热量等。热量衡算式的数学表达式为:

$Q_{\{in\}}+Q_{\{reaction\}}=Q_{\{out\}}+Q_{\{loss\}}+Q_{\{accumulated\}}$ 。其中, $Q_{\{in\}}$ 为输入热量, $Q_{\{reaction\}}$ 为反应产生的热量, $Q_{\{out\}}$ 为输出热量, $Q_{\{loss\}}$ 为损失热量, $Q_{\{accumulated\}}$ 为累积热量。在反应器设计中,热量衡算式的应用主要体现在以下几个方面:通过热量衡算,可以准确计算出反应过程中所需的加热或冷却量,从而合理设计加热或冷却系统,确保反应在适宜的温度下进行;通过调整进料温度、流量、反应温度等参数,可以优化热量分布,减少能量损失,提高反应效率;通过监测反应过程中的温度变化,结合热量衡算式,可以评估反应器的热效率,为反应器的优化设计和改进提供依据。

基于热量衡算式,为提升化学反应效率,可采用热管换热器、螺旋板换热器等高效的加热和冷却设备,并设计合理的加热和冷却回路,确保热量能够均匀、快速地传递至反应体系;对于放热反应,可以采用多段进料或控制进料速度的方式,以控制反应温度,避免局部过热;对反应器进行绝热处理,减少热量向环境的散失,还要对加热或冷却管道进行保温处理,以

减少热量在传输过程中的损失;采用计算机集散控制系统等先进控制手段实时监测反应过程中的温度、压力、流量等参数,并引入智能算法和模型预测技术对反应过程进行精确控制,以实现反应效率的最大化;选择合适的催化剂和优化催化剂的使用条件,可以进一步提高反应效率。

总结:

在化学工程领域,优化反应器设计能够显著提升化学反应效率,这主要体现在通过合理调控反应物的混合方式、停留时间分布、温度及压力等操作条件,使反应体系更接近理想的动力学和热力学状态,而且先进的反应器设计还能有效减少副产物的生成,提高目标产物的纯度和收率,从而降低后续分离纯化的成本。对此,应加强反应器设计对化学反应效率的影响研究,进一步提升化学反应效率、推动化学工业可持续发展。

[参考文献]

- [1]左浩然,李晶晶,王宏,等.基于生活问题的反应器设计类比教学探索与实践[J].化工高等教育,2024,41(01):87-92.
- [2]陈曦.化学链燃烧反应器的多尺度模拟和数值设计方法研究[D].华中科技大学,2023.
- [3]刘一君,陈时熠,胡骏,等.化学链反应器研究进展[J].化工学报,2021,72(05):2392-2412.
- [4]汪斌,杨凤丽,陈舟,等.化学反应工程教学中加强反应器设计能力之实践[J].山东化工,2020,49(14):194-195.
- [5]解艳艳,刘洪涛.关于化工反应器设计工作中预测估计方法的讨论[J].云南化工,2022,45(05):252.

上接第167页

Cr和Ni使不锈钢在氧化性介质中生成一层十分致密的氧化膜,使不锈钢钝化,降低了不锈钢在氧化性介质中的腐蚀速度,使不锈钢的耐腐蚀性能提高。但由于氯离子半径小,穿透能力强,故它最容易穿透氧化膜内极小的孔隙,到达金属表面,并与金属相互作用形成了可溶性化合物,使氧化膜的结构发生变化,金属产生腐蚀。通过研究分析发现,氯离子加速了不锈钢材质的腐蚀,而我们硫酸铵浆液中存在大量的氯离子,加剧了现场不锈钢管道的腐蚀速率。与塔壁冲洗水分布器使用316L材质后严重腐蚀情况不同,一级循环泵的叶轮和滤网材质也均采用316L,但2015年运行至今未发生严重腐蚀,因此我们需要根据不同的运行工况,通过对比选择更加合适硫酸铵浆液的不锈钢管道。

(二) 904L 材质

904L 超级奥氏体不锈钢属低碳高镍、钼奥氏体不锈钢,是316L材质的升级版,具有很好的活化—钝化转变能力,耐腐蚀性能极好,在非氧化性酸如硫酸、醋酸、甲酸、磷酸中具有很好的耐蚀性,在中性含氯离子介质中具有很好的抗点蚀性,同时具有良好的抗缝隙腐蚀及抗应力腐蚀性能。适用于70℃以下各种浓度硫酸,在常压下耐任何浓度、任何温度的醋酸,及甲酸与醋酸的混酸中的耐腐蚀性也很好。但从3#脱硫塔二次氧化分布器更换效果看,也不可避免发生点蚀情况。数据表明,2023年8月3#脱硫塔安装904L材质氧化风管,安装

时检测主管厚度为4.2mm,支管厚度为3.2mm,2023年9月2日3#脱硫塔启动运行,2024年4月9日停运3#脱硫塔,累计运行218天,停运后对3#脱硫塔底部氧化风管进行测厚,测量主管厚度为4.03mm,支管厚度3.0mm,平均减薄0.2mm,计算年腐蚀率0.34mm/年。

结语:

本研究通过系统地探索氨法脱硫过程中氯离子的腐蚀机理及其防护策略,详细分析了氯离子在氨法脱硫工艺条件下的具体腐蚀行为,并验证了多种防护措施的实际效果。结果表明,采用耐腐蚀性更强的材料、先进的涂层技术以及合理地应用腐蚀抑制剂,可以极大地提升脱硫系统的耐蚀性和操作稳定性。此外,通过优化操作参数和定期监测,可以进一步提高防护效果,延长设备使用寿命。本文的研究成果为氨法脱硫工艺耐氯离子腐蚀提供了科学依据和技术指导,对提升氨法脱硫工艺的安全性和经济性具有重要意义。

[参考文献]

- [1]王强.氯离子对不锈钢腐蚀行为的影响研究[J].金属学报,2019,55(8):1234-1240.
- [2]李明.高温高压下氯离子腐蚀行为及防护策略[J].腐蚀科学与防护技术,2020,32(3):456-462.
- [3]张华.煤制油工艺中氨法脱硫技术应用分析[J].化工进展,2018,37(4):987-993.