

合成氨装置变换气换热器腐蚀泄漏及防控措施

张志强 丛利伟 袁 军

内蒙古鄂尔多斯化学工业有限公司 内蒙古鄂尔多斯 016064

摘 要: 奥氏体不锈钢的点蚀和腐蚀疲劳开裂是炼化装置常见的失效形式,常在卤素离子环境中,尤其是 Cl^- 与外界应力耦合作用的环境下产生,且不易被察觉,会对企业的正常生产带来较为严重的危害和损失。

关键词: 变换气换热器;氯化铵腐蚀;结盐温度;露点;腐蚀控制

Corrosion and leakage measures of changing gas heat exchanger of synthetic ammonia unit

Zhiqiang Zhang, Liwei Cong, Jun Yuan

Inner Mongolia Ordos Chemical Industry Co., Ltd. Inner Mongolia Ordos 016064

Abstract: The corrosion, corrosion, and corrosion fatigue cracking of austenitic stainless steel are common failure forms of refining units, which are often produced in a halogen ion environment, especially when Cl^- and external stress coupling, and are not easy to be detected, which will bring serious harm and loss to the normal production of enterprises.

Keywords: transform gas heat exchanger; ammonium chloride corrosion; salt temperature, dew point; corrosion control

引言:

原料预处理部分的目的是为重整反应部分提供满足杂质含量要求的原料。连续重整装置的预处理主要包括预加氢原料/产品换热器、反应器、加热炉、循环氢压缩机等部分。混合石脑油与循环氢按配比混合,经过加热后依次进入预加氢反应器和脱氯反应器,在相应催化剂的作用下,石脑油中的硫、氮、氯化物和不饱和烃与氢反应生成硫化氢、氨、氯化氢和水,而金属杂质则吸附在催化剂上。

1 腐蚀机理分析

在常减压装置工艺操作过程中,原油中无机盐水解生成氯化氢,少量氮化物分解生成氨,同时电脱盐注水会将部分铵根离子带入系统,常顶挥发线注入中和剂(如氨水)时,也会将氨与铵根离子带入塔顶系统。氨和氯化氢反应生成气态氯化铵,当温度降到氯化铵结晶温度以下时,就会析出固态氯化铵。氯化铵有吸湿性,可以从气态物流中吸取水分,导致氯化铵垢下腐蚀。可能发生氯化铵腐蚀的材料很多,包括高等级合金,如镍基合金和钛合金,这些材料也可能会发生点蚀^[1]。通常,合金的抗点蚀能力强,其耐氯化铵腐蚀的能力也较

强。炼油厂常用材料按耐氯化铵腐蚀性能由低到高排序:碳钢、低合金钢、300系列不锈钢、双相不锈钢、合金825、合金625、哈氏合金C-276、钛合金。常顶系统通过注缓蚀剂、注水、注氨等方式实现对腐蚀的控制。从现场腐蚀情况来看,3台换热器中E-301B腐蚀控制较好,仅在管板上发现轻微积垢,但E-301A/C隔板槽附近的坑蚀情况相对较为严重,可能与药剂分配不均匀、注水量分布不均匀、注水量不足有关^[2]。

2 腐蚀原因分析

①粗煤气预热流程中,由于温度在160~220℃范围内变化,最易发生氯化铵腐蚀,来自气化装置的粗煤气在管道流动过程中,其中的水分为饱和状态,对管道腐蚀较轻,保温不好或导凝的部位会由于温度降低而导致氯化铵的析出,正常情况下物流中饱和和水溶解有氯化铵,到变换气换热器管程入口时,由于壳程的介质温度较高,对粗煤气进行了加热,粗煤气中携带的氯化铵饱和水发生气化,导致氯化铵浓度升高,在内壁表面发生结盐,并携带粗煤气中其他腐蚀介质沉积,氯化铵易吸潮,发生潮解时会对金属内壁造成腐蚀,所以变换气换热器管程入口端易发生结垢和腐蚀,在粗煤气通过变换气换热

器继续升温至240℃的过程中,氯化铵从结晶态转变为气态,不会对管束造成腐蚀,所以管程后半段的腐蚀较轻。

②设备结构缺陷。原换热器在结构设计上采用普通的单管板结构,工艺介质与水介质靠一管板隔绝。该结构优点在于结构简单,制造加工工艺简单,成本较低,但是该结构的换热器壳体与换热管之间无温差补偿元件时,易产生温差应力,造成换热管拉裂,且换热器缺乏泄漏检测手段,一旦焊缝出现拉裂,无法在第一时间发现泄漏,工艺介质与水直接接触,形成强腐蚀,在短时间内加剧设备泄漏,大量的水进入工艺侧,对生产造成重大影响。

③氯应力腐蚀开裂。通过对变换气换热器泄漏管段内壁腐蚀产物及换热器管程冷凝水的分析,发现腐蚀产物中含有大量的硫元素和氯元素,而这两种元素极易引起奥氏体不锈钢形成点蚀和应力腐蚀开裂。干燥环境下,硫和氯不会对设备造成腐蚀,但在液态水情况下,会对设备造成严重的腐蚀^[3]。

3 合成氨系统中循环冷却水的腐蚀控制策略

3.1 做好杀菌灭生工作

循环冷却水中菌藻的滋生泛滥对系统腐蚀危害极大,如:硫酸还原细菌、铁细菌、氢细菌及锰细菌等,自身就会对金属设备产生腐蚀危害。同时,菌藻的滋生泛滥会产生黏泥,时间久了会发生垢下腐蚀。因此,针对这方面的腐蚀问题需要做好有效的灭生方案。适当增加杀菌剂的投加频率及提高杀菌剂的浓度,对合成氨循环冷却水系统有明显效率。但是要想彻底改变合成氨循环冷却水系统的运行状况,还需要进一步深入研究。由于附着在设备表面的黏泥会严重阻碍缓蚀剂的药效,无法发挥其本身的作用。只有当金属表面的黏泥发生脱离后暴露出金属面,缓蚀剂与金属表面相接触,才能有效抑制垢下腐蚀,才能真正实现冷却水系统的有效运行^[4]。

3.2 物料侧管板焊接方式优化

当换热管与管板连接处焊接之后,管板与换热管间存在的残余热应力与应力集中,在运行时可能引起应力腐蚀与疲劳。此外,换热管与管板孔的间隙中存在的不流动的液体与间隙外的液体不仅有着浓度上的差别,还容易产生间隙腐蚀。原设计图纸管板处的焊接采用密封焊,仅能保证密封性能,对于设备在实际使用过程中可能出现的应力及拉力考虑不足,留下了隐患,所以将此处的焊接形式改为强度焊,既保证了密封性能,又考虑了实际使用过程中的拉伸力,提高了设备的可靠性。

3.3 优化工艺安装

(1) 在下周期生产运行中,继续加强对原油中氯化

物和氯化物的监控。抓好“一脱三注”工艺防腐措施运行管理,脱后盐质量浓度控制在3mg NaCl/L以下,原油中有机氯含量较高时采用有机氯转移剂,降低有机氯含量。(2) 在装置运行期间,加强对常顶酸性水水质的监控,定期或在加工的油品发生改变时核算塔顶露点和结盐点,为控制塔顶腐蚀风险提供参考。(3) 在满足工艺生产前提下,适当提高常顶操作温度,尽量停用塔顶冷回流或减少塔顶冷回流流量,可将塔顶冷回流并入常顶循环回流中,以降低因局部温度过低形成的氯化铵垢下腐蚀或氯化氢露点腐蚀发生的风险。(4) 在E-301A/B/C的每台换热器前增加注水设施,定期大水量冲洗换热器,避免氯化铵结盐积存。

3.4 提高生产计划性,减少急开急停

做好四氯乙烯产品的库存管理,预设合理的最低库存警戒线及最高库存警戒线,结合市场需求,科学组织生产,通过合理库存的缓冲,稳定生产负荷,减少快速升降装置负荷或者急开急停生产装置的次数,维持生产设备运行在相对稳定的工况,延长设备的使用周期。

4 其他腐蚀情况下具体处理措施

4.1 重整反应温降情况下的处理措施

重整原料含有一定量的H₂S和有机硫化物,并且后者在重整反应条件下也转化为H₂S。当H₂S和重整催化剂表面上的金属铂发生反应,将形成多种硫化物(如PtS, Pt₂S等),它们是没有脱氢和脱氢环化活性的物质,故这些硫化物将抑制重整催化剂的芳构化活性;一旦E2101内漏,就会造成重整原料中的有机硫化物大量增加,当其硫化物累积超标时,就严重影响其脱氢环化性,而且由于硫化物对重整催化剂床层的“穿透力”很强,几乎能严重影响几台反应器,从而造成整个重整反应的温降减小。装置在重整进料量为70t/h,反应温度为510℃的工况下,重整反应温降正常应在295~300℃。根据运行记录可知,当重整进料含硫量出现超标后,尽管维持70t/h的同等加工量,但整个反应器床层总温降下降了约20℃,既有力映证了重整反应温降与其进料的含硫量超标有直接关系,又从侧面说明其预加氢单元已出现问题。在重整单元维持低负荷的情况下,将预加氢单元停工,同时,将45万t/a催化汽油加氢装置的汽油和150万t/a柴油加氢装置的重石脑油全部改进分馏塔进行分离,然后使重整单元进行正常生产。该方案可行性较高,存在的风险就是需要严格控制上游装置,尤其是45万t/a催化汽油汽油加氢装置的原料含硫量,通过调整反应深度和优化操作,使重整进料中的含硫量不大于2μg/g,保

持与维修E2101之前的正常相似工况即可,并在实施前后观察相关的重整进料含硫量、含氮量变化。在检维修中,通过检测未发现E2101/A内漏情况,但发现E2101/B共有148根管束发生了内漏,占总管束数量的12%,验证了上述相关E2101内漏预判的正确性,即预加氢原料通过E2101腐蚀坏的管束内漏直接进入重整反应进料中;然后,进入到抽提原料中并富集至溶剂苯和侧线苯,最终导致重整进料中的硫和侧线苯中的噻吩含量超标^[5]。

4.2 腐蚀疲劳情况下的处理措施

腐蚀疲劳是材料在交变载荷引起的循环应力和腐蚀介质的共同作用下造成的一种失效形式。单一的腐蚀或是交变载荷作用未必会对设备造成显著的失效风险,材料对于常规的疲劳也都会存在一定的疲劳极限。而在二者共同作用下,即使腐蚀介质浓度不高或是循环应力不大,也可在材料中快速形成穿透性裂纹。对发生断裂的换热管A和B进行分析可以确定,内壁的点蚀和腐蚀疲劳开裂是此次失效的直接原因。氯离子富集导致换热管内壁06Cr18Ni11Ti材料表面钝化膜遭到破坏造成点蚀,并以点蚀坑底部作为起裂源在交变载荷作用下产生疲劳裂纹并扩展,最终过载导致换热管发生断裂。换热器的管束断裂失效是由于点蚀和腐蚀疲劳导致的,造成断裂的主要原因是管程介质中有Cl等腐蚀性元素,最终导致点蚀的产生,且管程受壳程介质冲击载荷影响,在近管板处产生一定的循环应力促进了腐蚀坑处疲劳裂纹的产生和扩展。为了减缓换热器的腐蚀失效,建议采取以下措施:(1)在壳程的换热管进料区域设置防冲挡板,避

免流体对换热管的直接冲击,减少或消除近管板处换热管受到的循环应力。(2)加强加氢裂化装置的进料控制管理,减少加氢裂化原料和加氢所用氢气中的Cl含量。(3)强化换热器尤其是壳程侧的温度控制,尽可能保持操作工艺流量的稳定性^[6]。

5 结束语

合成氨中影响冷却水腐蚀换热器的因素有很多,只有加强对循环冷却水水质的科学分析,找出发生腐蚀的主要原因,采取相应的措施,才能减低或避免腐蚀程度的发展。同时,在系统运行过程中,要优化相关管理工作,进一步推动合成氨系统中循环冷却水的长期稳定运行。

参考文献:

- [1]董小涛.固定管板式换热器管束腐蚀失效成因分析[J].产业与科技论坛,2021,20(13):46-47.
- [2]王德州,刘增温,杨建杰.换热器氯离子应力腐蚀开裂调查防护研究[J].煤炭与化工,2021,44(05):136-137+160.
- [3]韩冰,王伟.管壳式换热器腐蚀穿孔失效分析[J].当代化工研究,2020(18):33-35.
- [4]沈歌.轻烃装置换热器腐蚀原因分析及选材研究[J].石化技术,2020,27(05):8-9.
- [5]田莉.换热器腐蚀与防护研究[J].化工管理,2019(20):149-150.
- [6]郑红建.换热器的缺陷检验及分析[J].石油化工建设,2019,41(S1):303-305.