

酸性水汽提装置空冷器管束失效分析和对策

李俊霄

中国石化塔河炼化有限责任公司 新疆 库车 842000

摘要: 本文针对炼油厂酸性水汽提装置空冷器管束进行检测分析, 找到泄漏原因。空冷器管束泄漏原因是由于酸性水中掺炼了钝化液。同时本文也提出了相应的整改意见和防护措施。

关键词: 酸性水汽提; 空冷器; 腐蚀泄漏

1 前言

续表

某炼油厂酸性水汽提装置汽提塔顶部空冷器E302, 空冷器介质入口设计温度为113.7℃, 出口设计温度为85℃, 设计压力100kPa。空冷器规格GP9×3-8-258-2.5S-23.4/DR-IIa, 共有管束368根, 管束规格φ25×2.5, 材质为304L, 投用时间为2018年4月。酸性水汽提装置工艺流程示意图如图1所示。

2021年10月8日, 该空冷器管束发生泄漏, 空冷器出口最下一排有三十余根管束发生泄漏, 泄漏点距出口端3米到4.5米(管束全长9米), 对泄漏管束取样开展失效分析。

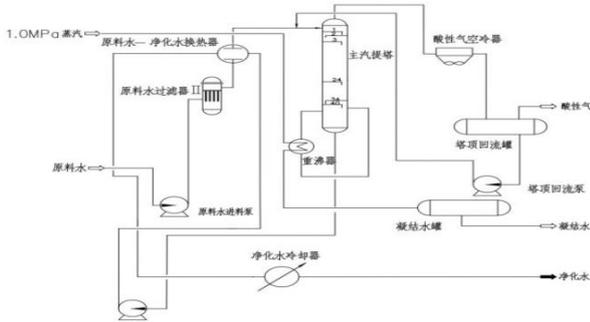


图1 汽提装置流程图

2 制定分析方案

基于管束材质、腐蚀减薄形式及部位, 结合现场工况条件等情况, 为明确腐蚀减薄原因和机理, 制定如表2所示的分析方案。

表2 失效分析方案

项目	分析方法或内容	目的
	能谱(EDS)	确定组成元素种类及含量
内部腐蚀产物分析	离子色谱(HPIC)	腐蚀产物水溶液中的阴离子进行分析, 确定是否存在腐蚀性介质
	pH	测定腐蚀产物水溶液的酸碱性, 确定腐蚀环境

项目	分析方法或内容	目的
腐蚀部位及断面观察	体视显微镜	观察管束内壁腐蚀情况, 判断是否有裂纹和点蚀坑, 判断腐蚀的主要类型
	扫描电镜(SEM)	观察断面, 观察腐蚀深度
	材料成分分析	确定母材的金属化学成分及含量, 判断材质是否合格
工艺计算	铵盐结盐温度	判断腐蚀环境的苛刻程度
	铵盐浓度 流速	

3 检测分析

3.1 宏观观察及测厚

通过对管束的观察, 如下图2所示, 管束减薄处截面宏观形貌, 存在明显的局部腐蚀减薄, 管束内弯部分附着少量的腐蚀残留物, 无明显的鼓包和开裂迹象。对减薄部位进行超声测厚, 测厚统计数据见表4。

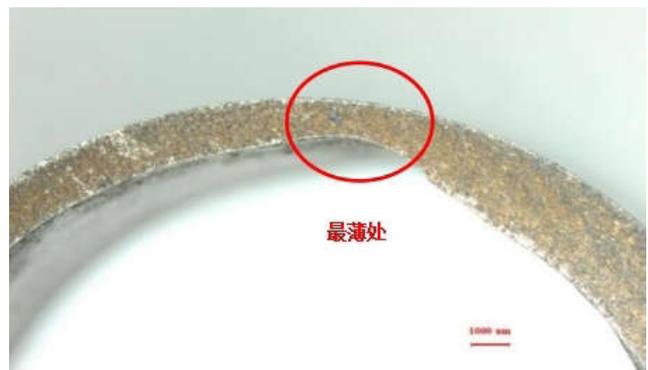


图2 管束减薄处截面宏观形貌

表4 管束失效样品测厚数据统计表

部位	厚度(mm)
未减薄区域(平均)	2.567
减薄区域(平均)	1.358
最薄处	1.14

3.2 材质检测从弯头上截取5cm×5cm大小的试样进行化学成分测试,得到结果如表6所示,与标准GB/T 4237-2015(表5)对比可知该304L材质符合标准。

表5 GB/T 4237-2015标准

牌号	化学成分(质量分数)/%							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
S30403	0.030	0.75	2.00	0.045	0.030	8.00~12.00	17.50~19.50	0.1

表6 腐蚀样品的化学成分测试数据

组成元素	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni	N
化学成分(%)	0.016	<0.005	0.029	0.374	1.46	18.61	8.19	0.082

3.3 腐蚀产物分析

从管束失效样内壁刮取腐蚀垢物,研磨后取1g,添加去离子水形成50g水溶液。震荡、超声、过滤后取上清液,测量pH值、氨氮含量和离子含量,检测结果如表7所示。由检测结果得其pH值为6.57;垢样中Cl⁻和SO₄²⁻含量较高。结合腐蚀产物的EDS分析结果可知腐蚀环境中存在NH₄Cl和H₂S,有可能发生氯化铵腐蚀和酸性水腐蚀(H₂S-NH₃-H₂O)腐蚀。

表7 腐蚀样品的离子色谱分析数据(mg/L)

项目	pH	乙酸根	甲酸根	Cl ⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
腐蚀样品	6.57	0.844	2.87	63.6	/	644	4.17	5.64	/	/

从管束内壁刮取样品研磨后进行EDS分析,得到结果如图3所示。由图3可知,腐蚀产物中C、O、Fe、S元素的含量占比较高。

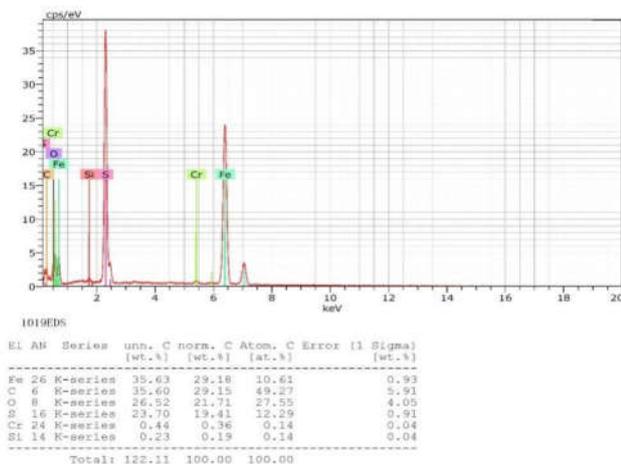


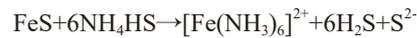
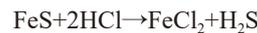
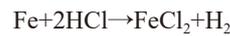
图3 EDS分析结果

4 腐蚀原因分析

汽提塔进料中掺炼约5%的钝化剂水,而钝化剂水的成分比较复杂,其中仅氯含量就高达500mg/L以上。汽提塔塔顶不凝汽组成复杂,富含较高浓度H₂S、CO₂、

NH₃、HCl等腐蚀介质,当不凝气经空冷器降温后发生冷凝,液态水随温度的降低逐渐析出,液态水中NH₄Cl、NH₄HS含量较高,表现为均匀腐蚀或局部腐蚀,严重情况下可能因积垢发生垢下腐蚀;液态水在管束下部随油气流动也可能造成局部冲刷腐蚀。当液态水流经管箱时,会集中于管箱下部管束中流出,由于物料中含有较高的氯离子(氯含量平均值为465mg/L),能够破坏304L材质管束内部表面钝化膜,导致材料耐蚀性降低,进一步增加腐蚀严重程度。

NH₄HS溶液的腐蚀性随着浓度、H₂S分压、流速和湍流的升高而增强。低流速引起垢下腐蚀,高流速引起冲刷腐蚀。冲蚀受到K_p值、NH₄HS、NH₄Cl浓度、流速、保护膜等的影响,其中浓度、流速对冲蚀的影响最大。NH₄HS溶液的浓度低于2wt%时,溶液一般不具有腐蚀性;浓度超过2wt%时,溶液腐蚀性愈来愈强。液态水的NH₄HS和氯离子的存在使管束壁发生如下反应:



由于NH₄HS腐蚀主要由冲蚀起到主要作用,因此具有剥离和脱除保护性硫化物腐蚀产物膜的流态被认为是有害的。在碱性酸性水系统中,NH₄HS浓度、流速(壁面剪切力)和H₂S分压是影响腐蚀的三个关键参数。

5 措施及建议

1) 将空冷器下层出口管束设置一定坡度。管束翅片管应向流体出口方向倾斜,倾斜度最小为10mm/m。以减少积液沉积,避免持续腐蚀。

2) 降低酸性水原料中氯离子含量。并建议装置停工期间在汽提塔顶增设破沫网等设施,降低不凝气中液滴夹带量,以降低塔顶系统氯离子含量。

3) 在汽提塔顶注入缓蚀剂。缓蚀剂注入后其具有的吸附性能够迅速在金属表面形成隔离膜,隔绝腐蚀介质与金属表面接触,具有良好的缓蚀作用。

4) 在汽提塔顶注入冲洗水。注入足量的冲洗水可以确保将NH₄HS和NH₄Cl的浓度降至合适水平,以减缓因浓度过高引起的腐蚀。

5) 使空冷器均匀冷却,避免出现偏流现象。空冷器风机的操作运行也可能显著影响空冷管束内的结盐倾向。如果单个空冷器风机通过开启和关闭以达到控温目的时,各空冷器之间可能导致工艺物料分配的不平衡,从而影响单个空冷器机组的冷却量,并可能改变工艺物料的流动状态和液体分布。部分空冷器管束的局部冷却可导致铵盐沉积在局部冷却区域,而其它部位没有发生

铵盐沉积,因而进一步改变了工艺物料的流动状态。

结束语

1) E302的材质完全符合304L的标准,其耐腐蚀能力能够满足正常工况下的运行环境。

2) 在汽提塔进料中掺炼钝化剂,由于钝化剂成分未知,但其氯含量高达500mg/L以上,可以判断为E302腐蚀泄漏的主要原因,因此建议暂停钝化剂处理。

3) 建议E302进行材质升级,增加操作裕度,可适当对管束材质进行升级,如合金825广泛用于耐 NH_4HS 腐蚀和氯化物应力腐蚀开裂(CI-SCC)的环境中。

参考文献

[1]李勇,刘忠生.炼厂酸性水汽提的上下游技术[J].当代化工,2009(6).

[2]李璐,刘文彬,杨剑锋,等.酸性水汽提装置的腐蚀与防护分析[J].全面腐蚀控制,2016,30(10):68-

[3]刘忠生,方向晨.炼油厂酸性水处理技术的应用和研究发展[J].当代化工,2008(2).

[4]牛春革,陈永立,聂春梅等.炼油厂酸性水汽提脱硫装置结垢原因分析[J].炼油技术与工程,2010,40(11):37-41.

[5]马文礼,刘俊生,余强,等.加氢装置空冷管束腐蚀泄漏原因分析及预防措施[J].管道技术与设备,2020(4):60-62.