

天然气脱碳系统胺液再沸器安全隐患原因分析及防范

高小兵（陕西延长石油天然气股份有限公司临镇天然气液化站，陕西 延安 716008）

摘要：液化天然气行业广泛使用的天然气脱碳系统胺液再沸器管板处的管束腐蚀穿孔，会导致热载体油或中压锅炉水进入循环胺液，造成污染甚至安全事故。准确分析并采取有针对性的预防措施是防止事故再次发生的关键。

关键词：液化天然气；循环，事故

1 现象描述

2020年6月，陕西延长石油天然气有限公司某生产装置发现其CO₂吸收塔脱碳效果下降。经观察，系统中的贫胺含有少量导热油（目测为5%），怀疑胺液再生塔底部再沸器管程可能泄漏。再沸器类型，紧急停车后，对塔底再沸器进行抽芯检查。抑制后发现管程有7处泄漏（共572个管束），前三次泄漏点主要集中在再沸器管板下部中部，第三次少量分布在两侧。前三次和第四次腐蚀点分布趋势有明显差异。

2 原因调查

①本装置胺液再沸器为釜式再沸器，双回路列管，加热端胺液通过壳程，传热端导热油通过管程，直径1m，管束572根，换热面积410m²，均采用321不锈钢（成分06Cr18Ni11Ti，相当于304不锈钢，略低于316L），采用通用换热管和管板强度焊接和粘接膨胀工艺。

②贫胺中Cl⁻含量为0.96ppm。检测被污染的循环胺液中的Cl⁻时，由于样品的浊度无法判断滴定终点，但定性分析确实含有Cl⁻；

③该装置的日常运行指标如下：入口压力：4.50MPa，入口温度：19.8℃，入口风量：21082m³，CO₂含量：1.85%，H₂S没有被发现；胺液循环量为54000kg/h；进入胺液塔底部再沸器的导热油温度为160℃，胺液塔底部再沸器温度为140℃；胺溶液的再生塔底温度117~119℃；7月22日，对用于稀释胺液的脱盐水的氯离子浓度进行了分析；2.0ppm，电导率为48.2us/cm。根据本装置脱盐水的设计指标Cl⁻ ≤ 10ppm，Cl⁻含量合格。

3 原因分析

3.1 工艺原因

在污染的循环胺液中检测Cl⁻时，由于样品的浊度无法判断滴定终点，但定性分析确实含有Cl⁻，随着胺液总碱度的波动而波动。胺液底部再沸器的U型管与管板厚度为100mm的连接处有一个0.025~3mm的缝隙，进入这个缝隙的胺液被高温导热油加热快速脱水浓缩。此时，胺溶液中的CO₂和水大量蒸发。当系统中的氯离子在160℃下长时间超过换热器材料321（304）的允许浓度时，就会发生腐蚀穿孔。结合实际情况（进入胺液塔底部再沸器的导热油温度为160℃，出口温度为140℃），可以得出胺液塔底部再沸器管程发生4次腐

蚀的原因。循环胺液进入再沸器管束时，自下而上流经U型加热管，然后溢出再沸器。换热器下部温度高于上部，导热油与刚进入系统的胺液温差大。胺液的流速在管板的U型管间隙达到最大（腐蚀速率与流速成正比），因此胺液塔底部再沸器的泄漏发生在管束的下部。

因此推断Cl⁻腐蚀应该是胺液塔底部再沸器管束泄漏的一个因素，但这个原因不能解释为什么前三次穿孔腐蚀的分布位置与上一次明显不同。

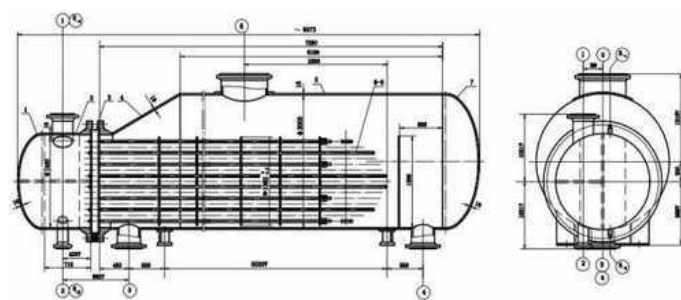
321（304）不锈钢在不同温度下的腐蚀随Cl⁻浓度的不同而不同。结果表明，当Cl⁻浓度为10ppm时，321（304）不锈钢的最高腐蚀温度为120℃。考虑浓度倍数（30倍）的因素，得出120℃时实际允许的氯离子浓度为10mg/l/30=0.33mg/l（即Cl⁻ < 0.33ppm）。

此外，不排除再生塔塔顶冷却器泄漏导致循环水进入胺液循环系统，导致Cl⁻含量超标。

与天然气公司相同设计和处理规模的装置相比，脱盐水中Cl⁻为8.7ppm，但胺液塔底部再沸器几年来从未发生过类似的泄漏事故，单纯以Cl⁻腐蚀原因解释穿孔泄漏有些牵强。

3.2 设备原因

胺液塔底部腐蚀穿孔频繁的再沸器为釜式再沸器，管程分别于2014年9月、12月、1月泄漏3次，后更换为现管程。新再沸器的壳程设有防冲击挡板，位于壳程胺液入口正上方，管板与扰流器之间，而旧再沸器没有防冲击挡板。因此，前三次和本次腐蚀分布位置不同的原因分析如下：



由于旧再沸器没有防冲击挡板，胺液从再沸器壳侧底部流入时直接冲击管板附近的管程，造成管程振动。靠近胺液入口中心线的下部区域冲击力最大，振动幅度最大，因此前三个胺液泄漏位置都靠近管程的下部中心

线。

相比之下,新的再沸器配有防冲击挡板。胺液从再沸器壳程底部流入时,先冲击抗冲击挡板,再从挡板两侧向上接触管束,其中挡板两侧冲击力最大,振动幅度最大。因此,这次胺液泄漏位置出现在管程下部两侧。

计算方法及结果分析:

与同类型胺液再生塔底部另一套再沸器相比,直径为 1.5m, 600 管束,传热端入口管径为 DN400。根据再沸器工艺设计,再沸器传热管显热段的阻力 ΔP 最大为:

$$\Delta P = \lambda L B_c / d_i \times G^2 / 2 \rho_b$$

其中, $L B_c$ 为显热管长度, d_i 为传热管内径, G 为釜液在进口管内质量流速, ρ_b 为釜液密度, μ_b 为管内流体粘度, λ 为管内流体热导率。

$$\lambda = 0.01227 + 0.7543 / Re^{0.38}$$

$$G = W_i / 0.785 d_i^2 NT$$

$$Re = d_i G / \mu_b$$

其中, Re 为管内雷诺数, W_i 为釜液循环质量流量, NT 为管列数。

由上述公式得出:

在 $L B_c$ 、 λ 、 ρ_b 近似的情况下, ΔP 与 G^2 / d_i 成正比。

代入数据:

$$\Delta P_1 / \Delta P_2 = 1.47 \times NT_2 / NT_1 = 1.47 \times 730 / 572 = 1.87$$

因此,定性判断传热管直径较大、管束较少的底部再沸器的管束应力大于传热管直径较小、管束较多的底部再沸器的管束应力。

这可以解释两个类似装置底部再沸器管程使用寿命的巨大差异。

因此,有必要对正在使用或已更换的塔底旧再沸器的管程进行压力试验。如果是管板附近管束膨胀口泄漏,证明是膨胀口振动和 Cl^- 共同作用造成的;如果胺液入口正上方的管道有腐蚀迹象,则是 Cl^- 超标造成的;如果管侧中部和后部出现泄漏,则是热交换器管侧的整体材料问题。

4 对策

①加强脱盐水系统特别是 EDI 装置的管理,以降低稀释胺液中脱盐水的电导率和 Cl^- 含量。理论上 Cl^- 应该降低到 0.33ppm 以下,但由于原水指标和处理工艺不同,无法实现,所以要求尽可能降低 Cl^- 含量;

②如图所示,订购胺液塔底部再沸器管程时,应要求厂家在胺液入口处安装防冲击挡板,并在现有基础上加长;其次,在管板和第一扰流器之间安装扰流器,以减小管束的振动;最后采用“水力强度伸缩缝+机械膨胀填充工艺”消除管板与管束之间的间隙,降低局部 Cl^- 集中腐蚀的可能性,消除膨胀应力;

③换热器设计一般考虑 10%~15% 的裕量,结合乏粮腐蚀穿孔装置胺液再沸器管束数(572),当管程泄漏数为 57~85 时,已不能满足要求。当系统胺液在胺液再生塔底部再沸器管程再次泄漏时,应将其完全抽出,然后用碳酸钾碱(无氯)洗涤胺液系统,用合格的脱盐水漂洗至达标(铁离子含量 < 10ppm, 固体颗粒 < 50ppm, Cl^- < 0.33ppm, 电导率 < 20 $\mu s/cm$);所需碳酸钾的量(无氯) = 系统中胺溶液的总量 $\times$ 4%;

④由于 MDEA 和活化剂在 120℃ 时降解速度明显加快,产生悬浮腐蚀性物质,吸附能力受导热油堵塞活性炭微孔的影响,建议更换胺液活性炭过滤器中的填料,现场活化,以保证胺液循环系统的长期运行;

⑤对比延长石油天然气公司其他同类装置操作参数(如图),导热油进胺液再沸器温度为 159℃,出口温度 145℃;胺液再生塔底部温度 104℃,胺液循环量 82252 kg/h,天然气处理量 41102 m^3 。由此可见,两套装置在处理规模基本相同的情况下,脱碳相关装置操作温度上均低于频繁发生泄漏的装置且不大于 120℃,因在一定 Cl^- 浓度下,系统温度与 Cl^- 腐蚀速率成正比关系,因此此系统应在保证处理能力的情况下降低胺液再生系统热负荷,以减缓 Cl^- 腐蚀速率;

⑥以锅炉中压水为热源的胺液再生系统区别于导热油为热源的胺液再生系统,其出水温度普遍高于 140℃、出水压力大于 0.94MPa,因胺液再生塔为常压设备,塔中压力 2.7kPa,塔顶 60 kPa,一旦出现管程内漏,根据理想气体状态方程 $pV=nRT$,忽略焓值($H=Q/T$)变化,得出 $0.94V_1=0.0027V_2$,因此推断中压水泄漏入再生塔瞬间体积可增大 $0.94/0.0027=348$ 倍,即 1 m^3 中压水可瞬间转化为 348 m^3 水蒸气。因胺液再生塔设计操作压力为 0.3MPa,试验压力 0.38 MPa,体积 61.8 m^3 ,如泄漏量较大,则胺液再生塔可容纳体积将超出设计值,相应的压力也将超过至实验压力,造成安全生产事故,较导热油加热胺液再生系统泄漏危害更大。因此,中压水加热胺液的再生塔器应增设压力容器爆破片以防止安全生产事故的发生。

5 结论

本文从工艺和设备两方面分析了天然气净化和液化行业中广泛使用的 MDEA 再生系统底部再沸器泄漏的原因,为后续类似事故的处理提供了探索方向和改进措施,使同行业在事故发生前或事故初期避免损失或安全生产事故。

