

论加氢裂化装置高压空冷腐蚀分析及对策

寇治平 雷东海 (浙江石油化工有限公司, 浙江 舟山 316000)

摘要: 某厂 200 万 t/a 蜡油加氢裂化装置为了防止热高分气在冷却过程中析出铵盐堵塞管路和设备, 通过注水入热高压空冷上游管线中, 洗涤可能的结盐; 夏季气温高, 采用外部喷淋进行降温来控制高压空冷出口温度, 但通过拆检空冷管束来看, 此效果虽能得到短暂性收益, 但却带来巨大的隐患, 此论文分析高压空冷运行腐蚀机理及后期操作调整对策。

关键词: 高压空冷; 腐蚀机理; 喷淋; 控制措施

1 概述

某炼油厂 200 万 t/a 蜡油加氢裂化装置热高压空冷操作介质主要为: 热高分气, 氢气、硫化氢; 正常生产期间操作温度 142℃, 操作压力 14.5MPa; 管箱材质: 14Cr1MoR 钢板; 换热管材质: 1.25Cr0.5Mo(SA213 T11)。加氢裂化原料中氯离子含量约为 1ug/g, 硫含量基本在 0.7%~1% (v/v) 左右, 根据 API932B 的推荐公式进行核算, 测算出高压空冷的结垢(盐垢)温度为 188℃。

2 热高压空冷的现场拆解检查

2.1 内窥镜检查

对高分气空冷进行整体拆解检查, 全组 240 根管束进行内窥镜检查, 发现 240 根管束内壁均有不同程度的结垢。入口管线, 离物料进口位置约 70~80mm 处开始轻微结垢, 随着长度的延伸, 结垢量在逐渐增大; 出口位置管线, 存在较重的结垢情况(图 1)。

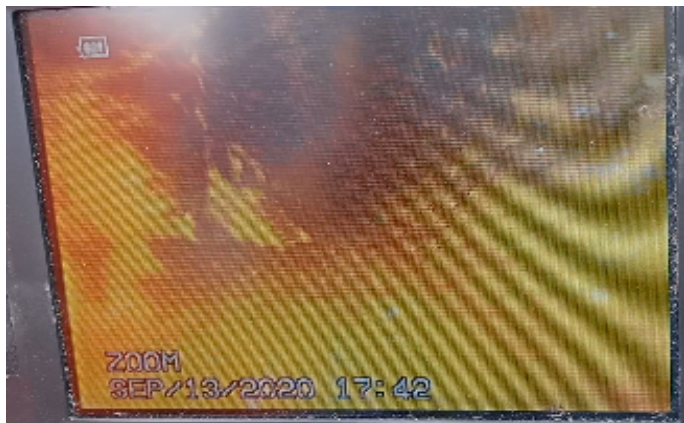


图 1 管束内窥镜检查影像图

2.2 管径厚度检测

设计管束 $\phi 25 \times 3.2\text{mm}$, 最大减薄为 2.0mm, 对所有测厚数据取平均厚度值为 2.7mm, 平均减薄率 12.5%, 使用周期为 10 年, 因而最大减薄位置年腐蚀速率 0.12mm/a, 平均腐蚀年腐蚀速率 0.05mm/a, (图 2)。



图 2 管壁厚度现场实测

3 实验室检验分析

3.1 管束的宏观、低倍分析

翅片管(半管)内壁布满了大小不等、深浅不同、形状各异的腐蚀坑(图 3)。

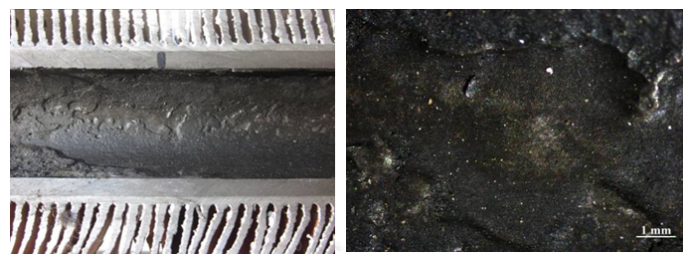


图 3 空冷器翅片管的宏观、低倍形貌

3.2 管束的材质分析

翅片管(半管)的基管上切取块状样品, 依据相关标准, 使用光谱仪等, 对翅片管基管材质进行化学分析。结果表明, 翅片管基管材质均符合 1.25Cr0.5Mo 钢的标准成分要求^[1], 见表 1。

3.3 管束的金相分析

在翅片管基管上切取金相样品, 经预磨、抛光、腐蚀后, 在显微镜下观察分析, 并使用显微硬度计, 对基管的硬度进行测试硬度为 HV_{0.2}175.9。翅片管基管内壁

表 1 翅片管(基管)材质的化学成分 (wt%)

项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Sb	Sn	As
基管	0.0771	0.560	0.474	0.0102	0.0074	1.06	0.553	0.0573	0.175	-	0.0089	-
1.25Cr0.5Mo	≤ 0.15	0.44~0.86	0.35~0.73	≤ 0.10	≤ 0.007	0.94~1.56	0.40~0.70	≤ 0.25	≤ 0.30	≤ 0.003	≤ 0.015	≤ 0.016

有腐蚀坑存在, 蚀坑多呈浅皿状, 深度 0.2~0.3mm; 基管的金相组织为铁素体 + 珠光体, 珠光体略有球化 (图 4)。

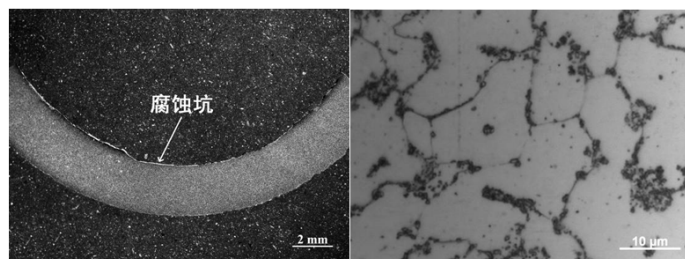


图 4 翅片管基管的金相组织

3.4 管束的电镜分析

使用扫描电镜, 对翅片管基管内壁蚀坑处进行形貌观察和元素成分能谱分析。基管内壁有圆形腐蚀坑存在, 蚀坑中有疏松的产物附着; 能谱分析表明, 这些产物主要由 C、O、Al、Si、S、Cr、Fe 等元素构成, 未发现 Cl 的富集 (图 5)。可见, 造成翅片管基管内壁腐蚀的主要元素是 S 和 O, 而因 Cl 的含量很少, 故未起主要的作用。

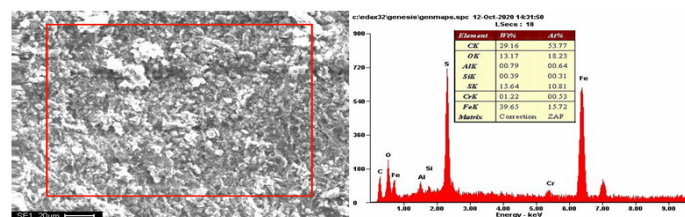


图 5 翅片管基管内壁蚀坑处的 SEM+EDS

3.5 垢物的 XRD 分析

对于送检的翅片管基管内的垢物, 选取若干量, 对垢物进行了 XRD 分析。经检索, 确认送检的翅片管基管内垢物主要构成为 FeS 和 FeOOH (铁黄 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 见图 6。

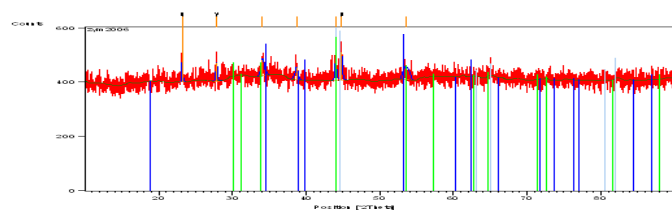


图 6 垢物的 XRD 分析谱线

3.6 分析与结论

加氢裂化装置原料油中的硫、氮、氯等元素经过加氢以后, 生成的 H_2S 、 NH_3 和 HCl , 在反应流出物换热冷却后, 化合成 NH_4HS 和 NH_4Cl 。 NH_4HS 和 NH_4Cl 极易在高压换热器或高压空冷流速低的部位浓缩沉积, 产生垢下腐蚀^[2]。垢下腐蚀发生金属溶解, 产生大量的金属阳离子 Fe^{2+} , 使溶液中的正电荷过剩, 吸引外部的 HS^- 和 Cl^- , 借电泳作用移动到发生腐蚀的部位, 造成 HS^- 和 Cl^- 富集, 使该部位溶液 pH 值下降。由于存在 NH_4HS 和 NH_4Cl , 金属表面的 FeS 保护膜被破坏, 使得腐蚀进

一步加剧, 生成更多的阳离子, 进而又吸引了大量的阴离子。如此循环往复, 形成自催化过程, 并随时间推移而加速进行。因此, 一旦系统内形成 NH_4HS 和 NH_4Cl 的结垢物, 在有少量水存在的情况下, 便会发生严重的局部腐蚀。

当温度降到硫化铵结晶温度时, 固态的硫化铵就会沉积下来, 形成垢物堵塞管道并在有少量水存在的情况下, 造成管道金属的垢下腐蚀, 形成的腐蚀产物主要为 FeS 和 FeOOH。这与上面分析的结果一致的。

4 结论

①翅片管基管内的腐蚀产物垢样组成是 FeS 和 FeOOH, 依据能谱分析结果可确定, 结盐主要成分为硫化铵;

②翅片管基管内壁存在较多的蚀坑, 蚀坑的存在延伸导致基管管壁的减薄, 其腐蚀破坏形式为垢下腐蚀形貌;

③管束内部存在较严重结盐情况, 其中喷淋水区域 32.5% 管束结盐 堵塞管束, 严重影响管束换热效果;

④翅片管基管内壁存在较大面积的壁厚减薄情况, 按照抽检比例减薄 20% 以上比例占比约 54.3%, 平均管壁壁厚 2.7mm, 平均腐蚀年腐蚀速率 0.05mm/a, 最小壁厚 2.0mm。

5 建议

①高压空冷器外壁翅片中存在大量的挂絮积灰现象, 影响了空冷器的换热效果, 建议不使用外部水喷淋, 定期对空冷器外部翅片进行彻底地清洗;

②为了防止氯化铵和硫化铵结晶堵塞换热管, 在高压换热器前和高压空冷器前设有注水点进行持续注水冲洗, 依据盐点 (188℃) 温度确定注水点位置, 控制结盐点在注水点之后。注水量应充足以保证注入后仍有至少 25% 的水是液态, 注水量一般不低于装置处理量的 6%。注水水质要满足工艺防腐导则要求;

③装置低负荷时应保持一定处理量, 防止高压空冷器因流速过低而出现偏流和管子结垢的情况 (物流速度不应低于 3m/s);

④空冷器管束内壁局部区域发生了垢下腐蚀。建议对现有管束及管箱材质进行升级, 管箱材质升级为 NO8825 合金, 管束为 NO6625 材质。同时加大对空冷器入口管线、弯头、三通、及管箱定期定点测厚。避免发生高压、高毒介质的大面积泄漏, 而引发的重大群体性事件和严重的经济损失。

参考文献:

- [1] 郭一二, 等. 淬火温度对 1.25Cr-0.5Mo 耐热钢组织和耐腐蚀性能的影响 [J]. 金属热处理, 2019, 44(2): 141.
- [2] 任晓光, 等. 控制加氢裂化高压空冷器垢下腐蚀的方法探索 [J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(10): 46

作者简介:

寇治平 (1974-), 男, 浙江石油化工有限公司, 研究方向: 炼油芳烃柴油加氢裂化。