

变换炉进气加热器腐蚀原因分析及解决策略

吴炜鹏

(中国石化安庆分公司 安徽 安庆 246002)

摘要: Shell 粉煤气化联合装置变换炉进气加热器 E2102 多次出现腐蚀内漏, 通过采集腐蚀数据, 结合检修发现的腐蚀现象, 采用腐蚀机理分析, 得出腐蚀内漏成因为强酸性腐蚀, 并提出了解决策略。

关键词: 变换炉进气加热器; 不锈钢; 腐蚀; 硫化氢; 氯离子; 露点

1 简述

Shell 粉煤气化联合装置变换炉进气加热器 E2102 (以下简称 E2102) 是净化变换单元的重要设备。煤气化装置来的 160℃、3.7MPa 粗合成气与 2# 变换炉出口 269℃、3.64MPa 的变换气进行热交换, 粗合成气中的 CO 和过量的水蒸气反应生成 H₂ 和 CO₂, CO 干基含量自 61% ~ 66% 降至 0.5% 以下, 并将粗合成气中大部分难以去除的有机硫化物转化为易于脱除的无机硫化物 H₂S。换热后变换气温度为 232℃, 粗合成气被加热到约 200℃ 后进入预变换炉。

因流程改变, 换热温度及气量变化, 改造后的 E2102, 结构形式由 BUM 型改为 BEM 型, 材质仍选用 S32168。粗合成气由原来的进壳程改为进管程, 以提高变换气进出口温度, 材质仍选用 S32168, 操作温度 160 ~ 261℃, 列管尺寸 $\phi 25 \times 2.5$ 。壳程材质选用 15CrMoR+0Cr18Ni10Ti, 操作温度 266 ~ 226℃。

2 检修发现的腐蚀情况

E2102 历经 5 次检修, 3 次设备更新, 均发现腐蚀内漏现象, 如图所示。



图 1 加热器腐蚀内漏外观图

2016 年 7 月检修, 更新换热器结构形式, 并调换物料的管/壳程途径, 以提高变换气进出口温度。因腐蚀现象未改善, 分别于 2018 年 4 月和 2019 年 10 月更新整台设备。2017 年 11 月, 对整台设备的全部列管管壁进行涡流检测, 管子平均壁厚为: 2.14mm, 最小壁厚为: 0.20mm, 管束存在整体腐蚀减薄现象。

3 设备运行情况

2016 年之前, 利用气化粗合成气水汽含量很低的特点, 将水气比只有 0.2 左右的粗合成气经预热器预热后即进入 1# 变换炉进行反应, 反应后的变换气再补加足量的蒸汽及激冷水使变换气达到较高水气比, 然后进入 2# 变换炉及后续变

换炉进行反应。变换气走管程, 在 S32168 的换热管束内发生了均匀腐蚀减薄。粗合成气走壳程, 壳程内有垢物堆积, 腐蚀不明显。

2016 年 E2102 结构形式改为固定管板式, 其中粗合成气改为管程。换热器操作壁温差为 21.72℃, 比设计数值略高, 但在 BEM 换热器的允许范围内。E2102 长期运行负荷一直比设计负荷低, 基本在 70% ~ 80%。现场实际运行的粗合成气介质中 H₂S 含量高达 0.9% (V), 远超出设计允许值。且垢物中氯离子达 0.5% (W)。

2017 年 11 月, 变换气中 CO 含量已达 5% 以上, 通过计算内漏气量约为 20000 Nm³/h。整个 S32168 换热管束, 呈现明显的均匀腐蚀减薄。生产中虽可通过提高水气比的手段控制变换出口 CO 含量, 但增加 20t/h 中压蒸汽消耗, 经济损失较大。

4 腐蚀分析

4.1 腐蚀介质分析

粗合成气, 主要组分分析为 (湿基): H₂:20.58%; CO:55.76%; CO₂:2.7%; N₂:5.1%; H₂S:0.3% ~ 0.5%; H₂O:15.59%, 介质温度 150 ~ 160℃、压力 3.35 ~ 3.55MPa、流量 140 ~ 160t/h。

变换气, 主要组分分析为 (湿基): H₂:37.5%; CO:0.73%; CO₂:28.5%; N₂:2.55%; H₂S:0.2% ~ 0.4%; H₂O:30.57%, 介质温度 250 ~ 280℃、压力约 3.15 ~ 3.35MPa、流量 250 ~ 270t/h。

4.1.1 高温 H₂S/H₂ 腐蚀

变换气侧介质中 H₂:37.5%, H₂S:0.2% ~ 0.4%, 介质温度 250 ~ 280℃, 高温 H₂S 腐蚀反应按 $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2$ 进行, 易导致材质厚度减薄产生均匀腐蚀。在富氢环境中, H₂S 的腐蚀情况更为复杂。当温度 $\geq 200^\circ\text{C}$ 时, 因 H₂ 存在会增加高温 H₂S 的腐蚀性, 加速对钢铁的腐蚀。这是因为在富氢环境中, 氢作为间隙型质子而侵入、原子氢能够不断地侵入硫化物垢层, 使得垢层疏松多孔增加金属空洞, 使金属原子和 H₂S 介质得以互相扩散渗透, 从而引起 H₂S 腐蚀不断地进行。

4.1.2 湿 H₂S/CO₂ 酸性腐蚀

S32168 换热管束, 呈现明显的均匀腐蚀减薄, 而不是点蚀或者应力腐蚀开裂问题, 证明其腐蚀介质为强酸性物质。

E2102 长期低负荷运行,粗合成气流速低,若伴热效果不好,则很容易造成粗合成气中的液滴析出,液滴会溶解硫化氢,造成湿硫化氢腐蚀。变换气侧,在 S32168 的换热管束内发生了严重的均匀腐蚀减薄,表明其腐蚀介质为强酸性物质。但 H_2S 和 CO_2 属于弱酸,形成水溶液的 PH 值为 4 左右,对不锈钢 S32168 的腐蚀较弱,不会产生如此严重的腐蚀问题。粗合成气侧,壳程内有垢物堆积,且腐蚀不明显。因此判断腐蚀主要发生在换气侧产生的腐蚀。变换气在露点温度下冷凝形成强酸性露点腐蚀环境,对不锈钢产生严重的腐蚀减薄现象。

4.1.3 氯离子腐蚀

换热器结垢物中分析出含有氯离子,高达 0.5% (W), S 含量达 28.92% (W), 可以判断粗合成气中是含有氯离子的。且在换热器高温端结垢比较坚硬,属于饱和态的粗合成气产生了凝液及粉尘淤积,遇高温蒸发而产生了坚硬的垢。因此 E2102 管束的腐蚀可能还存在粗合成气中的氯离子和 H_2S 共同作用形成了垢下腐蚀。

粗合成气介质中含有微量 Cl, 且粗合成气因伴热效果不佳和装置频繁开停工产生的冷凝,同时随着温度、压力的升高和氯离子浓度的变化, S32168 不锈钢临界点蚀温度降低,应力腐蚀敏感性提高,因此选用如 321 类奥氏体不锈钢材料可能会产生 Cl- 应力腐蚀问题。

4.2 腐蚀原因分析

4.2.1 粗合成气侧

粗合成气沉积物主要成分分析结果: S 含量: 18.32%; Cl 含量: 0.56%; Fe 含量: 25.8%; Na 含量: 8.3%; Si 含量: 5.1%; Al 含量: 0.6%; Ca 含量: 0.4%。通过对粗合成气侧的垢样分析,对比改造前后的工艺操作参数进行分析,腐蚀重点未发生在此,即使存在垢下腐蚀,腐蚀速率较低。且粗合成气入口温度不变,出口温度升高,温度的变化有利于控制露点,因此,粗合成气侧也不会产生露点腐蚀的问题。

4.2.2 变换气侧

变换气侧的入口温度升高,压力升高,易形成露点强酸性条件。且腐蚀集中于变换气出口靠近粗合成气入口管板背面位置,因粗合成气入口温度 160°C , 靠近管板背侧部分的变换气存在被激冷至 160°C 左右的可能,远低于变换气

184°C 的露点温度。因此,该区域存在露点冷凝,有高浓度酸性凝液析出,使该区域内的换热管外侧极易发生露点腐蚀。

4.3 分析结论

- (1) 主要腐蚀来自于变换气侧。
- (2) 变换气侧的介质,形成液态水相的强酸性腐蚀环境。
- (3) 腐蚀集中区易造成变换气达到露点温度以下,形成露点腐蚀。
- (4) 管束部分腐蚀有粗合成气中的氯离子和 H_2S 共同作用参与,粗合成气侧的介质,形成垢下腐蚀。

5 解决策略

- (1) 对管束及管板升级材质,提高换热管壁厚,适当提高换热管中抗氯离子腐蚀的合金元素,将管束材质从 S32168 改用 Incoloy825,管板位置堆焊 Incoloy825 材料。
- (2) 控制露点温度。提高管程侧进口温度,在 160°C 以上,提高壳程侧进口温度在 260°C 以上,避免饱和态的粗合成气因温降而产生凝液。还应避免过多的开停车,在停车时管程可用 160°C 的 3.2MPa 氮气吹扫,壳程可利用开工加热器对氮气进行升温至 230°C 进行吹扫。
- (3) 进一步降低水气比,使湿酸性环境不易形成。
- (4) 控制上游 Cl 离子含量,减少氯离子腐蚀。
- (5) 增加在线测量露点温度设施,控制变换气中的水含量。
- (6) 增设上游粗合成气进入变换单元粗滤器,已减少积灰产生垢下腐蚀。

6 结语

对变换炉进气加热器的腐蚀原因结合腐蚀机理、介质特性、工艺操作、设备选型、材料选择等多种因素进行分析并提出解决策略,能够延长该设备的运行周期,为后期检修改造提供支持,提高企业经济效益。

参考文献:

- [1] 罗宏,龚敏.奥氏体不锈钢的晶间腐蚀[J].腐蚀科学与防护技术,2006(5).
- [2] 王荣贵,汪渝.高温氢和硫化氢混合气体对设备的腐蚀及防护[J].化肥设计,2005,43(1).

