炼油厂液化气换热器腐蚀失效分析

一、设备基本状况及有关参数

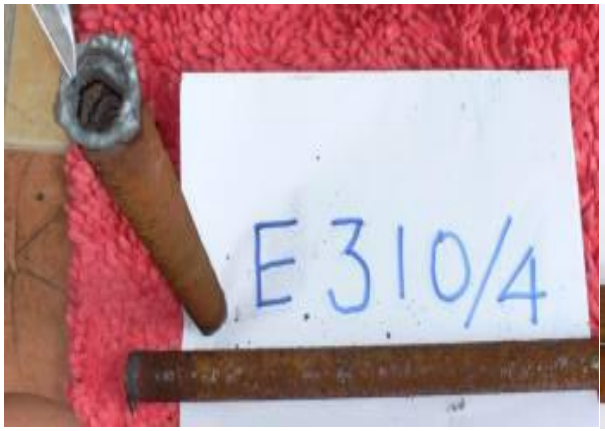
设备位号	设备规格	材质	工艺操作条件			腐蚀形态
			实际操作温度℃		介质	
E310 换热器	BES1400-2.5-540 - 6/25-4I	壳 16MnR 管 10＃	壳程 79-40	管程 30-38	壳：液化气 管：循环水	S 腐蚀

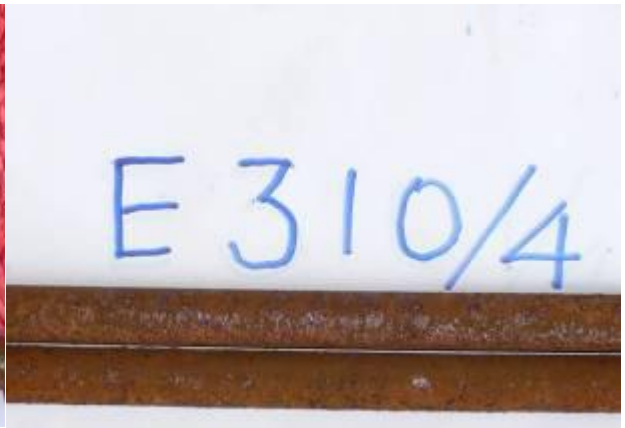
二、检测分析

2.1 宏观分析

E310 换热器外壁分布大量黄色锈蚀产物，呈均匀腐蚀形貌，管内壁基本无腐蚀，有黑色焦质物附着在内壁表面，有异味，内部结垢较严重。

管束换热管内壁腐蚀形貌见图 1，管外壁腐蚀形貌见图 2.





1　E310 换热器管内壁腐蚀形貌　　图 2　E310 换热器管外壁腐蚀形貌

2.2　成分分析

采用 SPECTRO 定量光谱仪分析

试样编号	材质	化学成分，%						
		C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni
1	10#	0.12	0.55	0.20	0.030	0.005	≤0.25	≤0.25

材质分析对比标准成分确认该管束材质为 10#碳钢。

2.3　管程能谱分析（EDX）

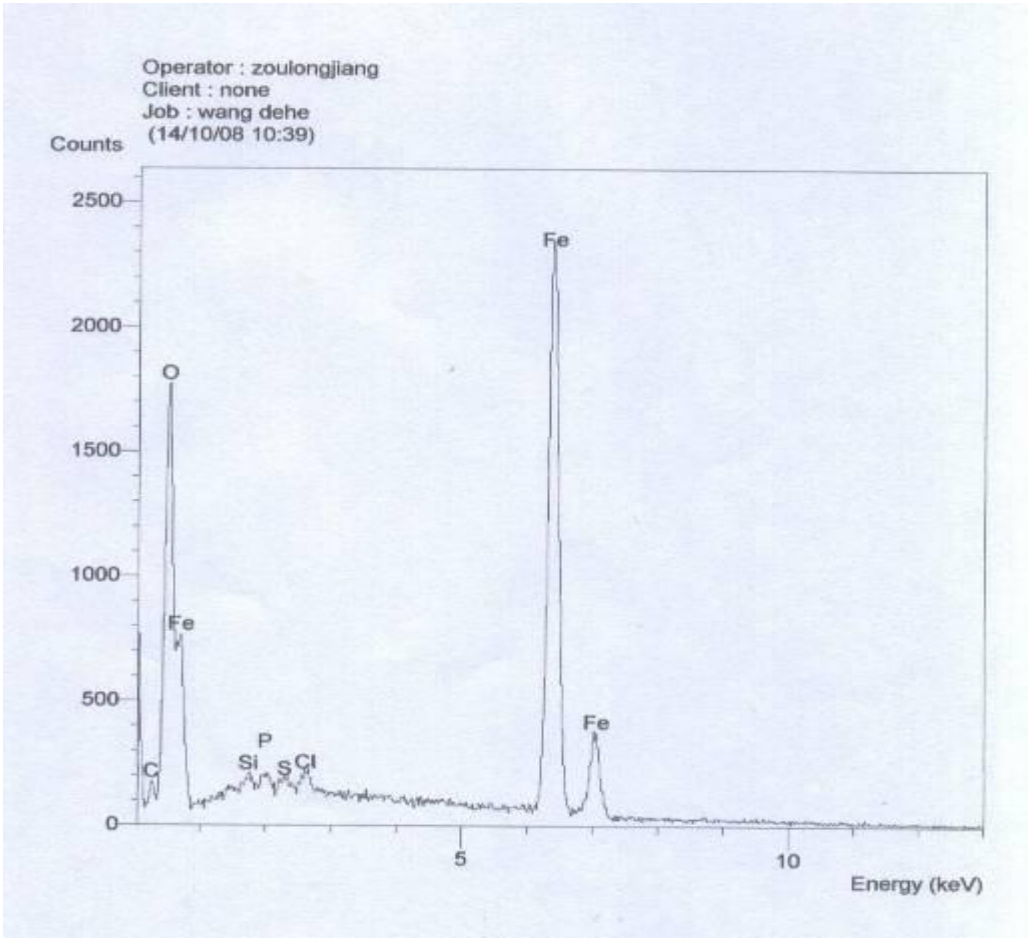


图 3　　E310 换热器管程管束能谱分析（1）

SEMQuant results. Listed at 10:40:58 on 14/10/08
Operator: zoulongjiang
Client: none
Job: wang dehe
Spectrum label:

System resolution = 129 eV

Quantitative method: ZAF (3 iterations).
Analysed all elements and normalised results.

1 peak possibly omitted: 0.00 keV

Standards :
O K Quartz 01/12/93
Si K Quartz 01/12/93
P K GaP 29/11/93
S K FeS2 01/12/93
Fe K Fe 01/12/93

Elmt	Spect. Type	Element %	Atomic %
O K	ED	38.41	67.93
Si K	ED	0.69	0.69
P K	ED	0.75	0.69
S K	ED	0.57	0.50
Fe K	ED	59.58	30.18
Total		100.00	100.00

* = <2 Sigma

图 4　E310 换热器管程管束能谱分析（2）

能谱分析表明，管程管束的元素分布主要含有 O、Si、P、S、和 Fe，其中 Fe 占到近 60%，腐蚀产物以铁氧化物为主，其成分为 Fe_2O_3、Fe_3O_4、FeS 等。至于 Si 和 P 是水中含有的杂质，S 来自于循环水总的硫酸根离子和水系统中其他设备泄漏含 H_2S、SO_2 等腐蚀性介质窜入循环水系统所致。

2.4　E310 换热器壳程管束能谱分析

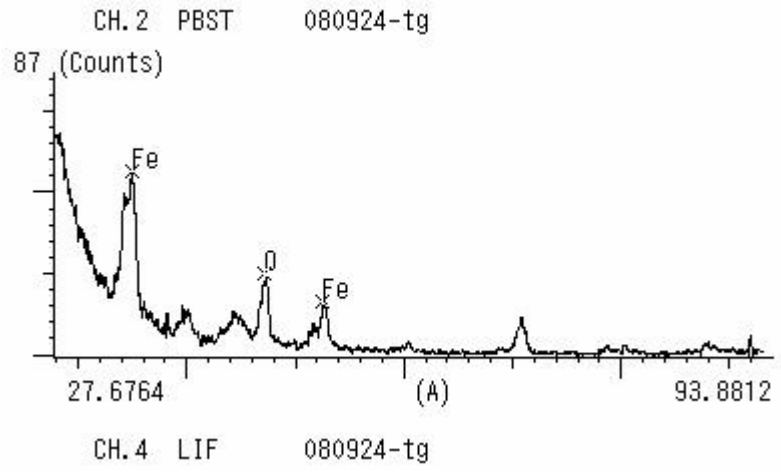


图 5　E310 换热器壳程管束能谱分析图

从分析谱图看，主要成分为 Fe 和 Fe 的氧化物，占到 93%以上，没有发现 Cl^-、S、CO_3^{2-}、SO_4^{2-}等腐蚀性产物，说明壳程未遭受腐蚀损伤，因此推断出该换热器管束的腐蚀泄漏的主要原因是管程介质——循环水造成的腐蚀。而壳程液化气（LPG）接触一侧腐蚀轻微。

2.5　壳程 X-射线衍射分析

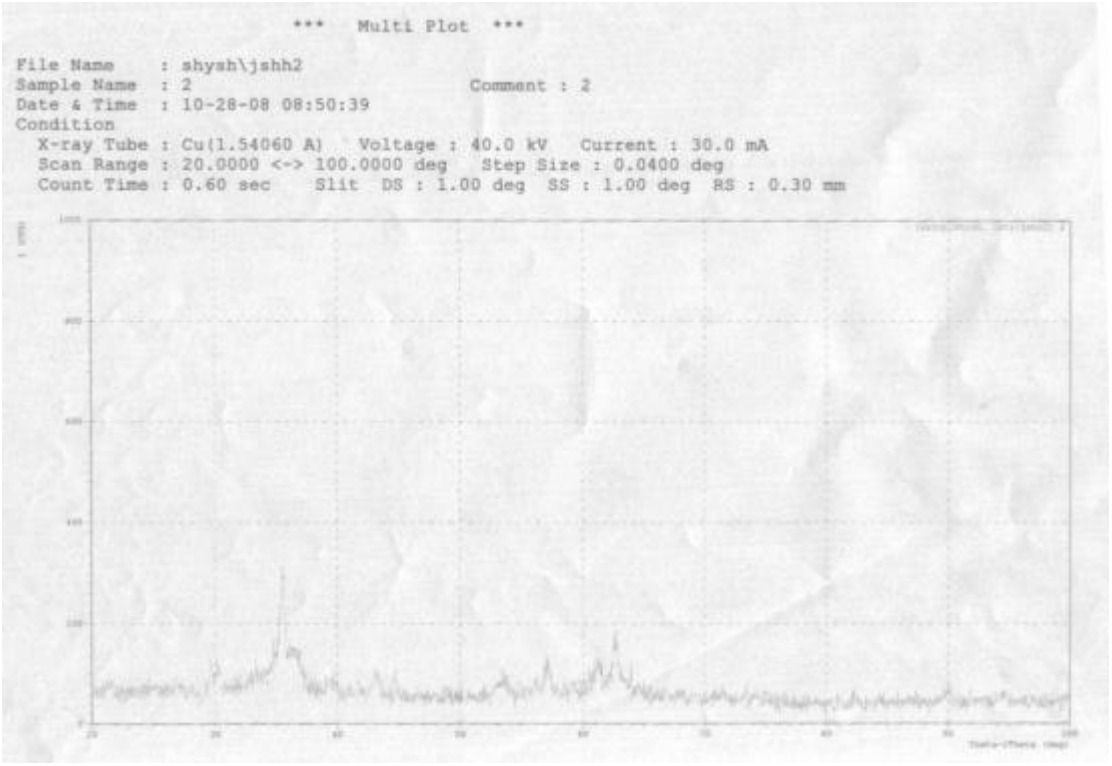


图 6　E310 换热器壳程管束 X-射线衍射分析

壳程结垢物主要成分测得为 $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$ 以及 FexOOH。这一分析结果也说明壳程基本没有腐蚀情况发生，与能谱分析结果相一致。

2.6 管程金相分析

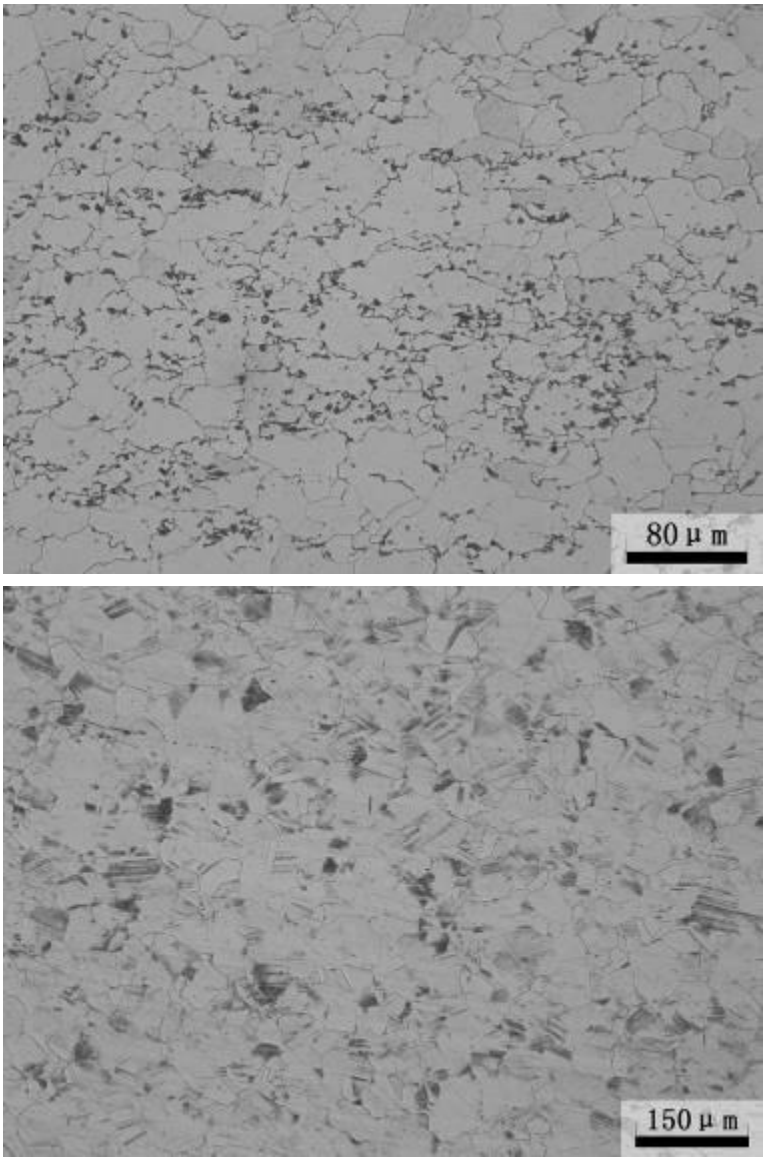


图 7 E310 换热器管程管束金相分析

金相检验铁素体（F）+珠光体（P），P 沿晶界分布，材质正常。

2.7　E310 换热器管束管程扫描电镜分析（SEM）

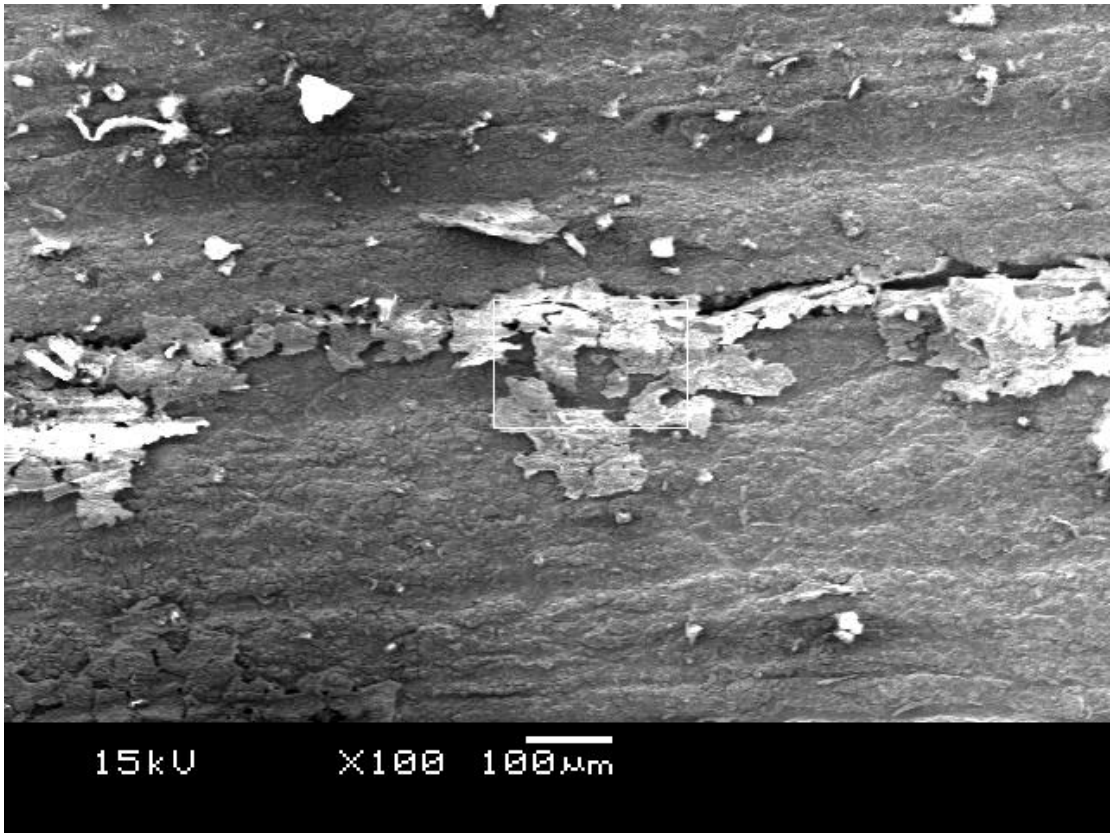


图 8　E310 换热器管程管束扫描电镜分析

从换热器管程管束的扫描电镜谱图可以看出，管程管束基材表面分布不规则腐蚀产物，呈现均匀腐蚀形貌，局部有点蚀情况发生。

三、腐蚀机理分析结论

3.1　换热器管束腐蚀泄漏的主要原因是由于管程介质—循环水造成的腐蚀。而壳程液化气（LPG）一侧腐蚀轻微。

管程管束的元素分布主要含有 O、Si、P、S、和 Fe，其中 Fe 占到近 60%，腐蚀产物以铁氧化物为主，其成分为 Fe_2O_3、Fe_3O_4 和少量 FeS 等。

冷却水的腐蚀一般为溶解氧腐蚀（管壁均匀减薄），同时循环水中泄漏的油类导致水中滋生大量的粘泥，容易在金属表面结垢，产生垢下腐蚀，造成管子出现蚀坑、穿孔。

循环冷却水引起腐蚀的冷换设备，其腐蚀形式主要有氧浓差腐蚀、粘泥腐蚀、Cl^-腐蚀。对于水质不好的强腐蚀性循环水，材质为碳钢的管束耐蚀性差；

循环水侧的腐蚀可以反应式如下：

$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ （阳极反应）

$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ （阴极反应）

该部位温度适宜，在循环水存在油、流速低存在积垢和沉积的情况下，存在发生微生物腐蚀（MIC）（如硫酸盐还原菌腐蚀、硫氧化菌、腐生菌的腐蚀）。

总之，E310 管束失效的主要原因是管程循环水系统腐蚀造成的，以水系统的溶解氧腐蚀为主，同时水系统由于含有油污和 H_2S、SO_2 等腐蚀介质，加重了微生物腐蚀的可能；微生物腐蚀尤其是硫酸盐还原菌造成的二次腐蚀是该管束发生腐蚀泄漏的另外一个重要因素；壳程液化气（LPG）基本没有对设备造成腐蚀损伤。

3.2 壳程结垢物主要成分测得为 $Fe_{2.95}Si_{0.05}O_4$ 以及 FexOOH。这一分析结果也说明壳程基本没有腐蚀情况发生，与能谱分析结果相一致。

四、防腐蚀措施和建议

4.1 管束管程采用喷砂后涂装耐腐蚀的换热器涂料 250μm，其使用寿命会增加一倍以上，同时会降低设备由于腐蚀泄漏导致液化气窜入水系统中给安全带来的隐患和给水系统带来的污染。

4.2　加强循环水水质管理，减少油品泄漏以及对水质的污染。

4.3　该部位在选材上慎用不锈钢，可采取管束涂层防腐方法，使管束寿命增加一倍以上。此外该部位管束最好用并联管束，一旦某台发生泄漏即可切换使用。也可以采用渗锌加涂料防腐的联合保护的方法进行防腐，延长该管束的使用寿命，并降低其一旦发生液化气 LPG 泄漏造成的安全等问题的使用风险。

4.4　由于含有大量氯离子和污染等原因，不宜采用不锈钢做换热器管束。

4.5　管箱、浮头内端增加 Al-Zn-In-Si 阴极保护，增加管板和距管板 350mm 腐蚀高发区的抗腐蚀能力，降低设备发生腐蚀穿孔的几率和风险。