气压机级间冷却器管束腐蚀分析及解决办法

王巍

（大庆石化公司　黑龙江省大庆 163711）

内容提要：该文介绍了炼油厂重油催化装置气压机级间冷却器的腐蚀情况，分析了腐蚀原因。通过对耐蚀金属的筛选，采用 0Cr18Ni10Ti 管束，保证了设备的安全运行。

关 键 词： 气压机 级间冷却器 腐蚀 分析 耐蚀材料

Wang Wei

(Oil Refinery Plant of Daqing Petrochemical Company Daqing, Heilongjiang, 163711)

The Corrosion Analysis and Solution for the Cooler Pipe Bundle between the Aerostatic Press

Abstract: This paper presents the corrosion situation of the cooler pipe bundle between the aerostatic press. The reason is analyzed. In choosing the anti-corrosion metal, we adopt the 0Cr18Ni10Ti pipe bundle. This can guarantee the safety operation of the plant.

Key words: aerostatic press; cooler between different level; corrosion; analysis; anti-corrosion material

1、工艺情况

由分馏塔顶油气分离器（D-201）40~60℃来的富气（0.22Mpa）流量为 700Nm^3/min，温度为 40℃，经气压机入口 DN700 气动调节阀进入一段压缩，压缩至 0.64~0.68Mpa，这时的介质温度为 95℃左右。进入级间冷却器（E-312）,为防止冷却器中形成铵盐结晶和除去 H_2S 等有害介质，在压缩富气进入冷却器前注入净化水，流量为 8000kg/h。气体冷却器冷却 40℃后进入级间分液罐进行气液分离。

2、气压机级间冷却器使用情况

气压机级间冷却器是气压机组随机设备，由沈阳鼓风机厂设计制造的，规格 DN1200×9397　626m^2 是非标换热器，管程工作介质循环水，壳体工作介质气压机一段压缩富气。其操作条件较苛刻（操作介质是含 1000ppm 左右 H_2S 的富气，操作工况为富气经压缩机一段加压后部分重组份由气态冷却至液态，存在相变），导致级间冷却器管束工作在极易产生 H_2S 腐蚀的工况下，**在 2001 年** 6 月份装置首次停工检修时，发现级间冷却器管束腐蚀严重（运行一年），单管程堵管率达 55%，无法继续使用，采取了管板利旧换管的方法进行了修复（采取三层复合涂镀对管束防腐），在 2003 年和 2005 年装置停工检修时试压均无泄漏。

本次检修检查换热管表面无明显腐蚀，原防腐涂层与浮动管板相邻 5mm 范围基本上全部脱落起皮，换热管主体防腐涂层基本完好，管程防腐涂层消失，管板表面无明显腐蚀。在检修用循环水试浮头时，发现泄漏部位是换热管与浮头管板联接部位，说明泄漏原因主要是运行五年以来造成原管束防腐涂层损坏部位腐蚀泄漏，具体情况见图 1、图 2。本月 10 日出现的装置循环水中断是间接原因。



图 1



图 2

管板表面可以看出涂层有脱落的

3、腐蚀原因分析

碳钢在富气这样的环境中使用腐蚀是比较厉害的。介质中含有 H_2S、NH_3，还含有 CO_2、CN^-和油等多种介质，操作温度为 95℃左右。碳钢在这种的操作条件工作，其腐蚀形式为电化学腐蚀。

3.1 涂层表面的损坏

该冷却器管束如果是碳钢的使用寿命也就仅 1 年。采用三层复合涂镀对管束内外壁防腐可以使用近 6 年。三层复合涂镀防腐层是采用靠近金属表面为 20～30 微米的 Ni-P 合金镀层。中间层与面层为非金属的高分子涂层，不同之处是中间层为增厚层，外壁为封闭层。每层的作用为：①Ni-P 合金镀层，首先是在金属表面进行涂装 1 层 Ni-P 合金镀层（能与金属产生较高的附着力），这层镀层是气孔率较高的镀层，增加了表面层的面积。增大的金属镀层与非金属材料能获得较好的附着力。②中间层，该涂层是加了填料的厚涂型涂层，起主要作用是把金属的涂镀层的凹凸遮盖住。③封闭层是不加填料的涂层，主要是减少涂层的气孔率，增加涂层的耐蚀性。该非金属涂层的主要成分为有机硅改性的环氧树脂的高温材料。

从使用 6 年的情况看，这种涂层还是不错的，达到了预期目的。因为该涂层在使用时是一种新材料，没有确定的年限。现在这种防护方法已经停止。

因为一切涂层在含有腐蚀介质的介质中，较小的分子气体及介质容易进入到有机涂层中，破坏涂层原有的分子结构, 玻璃化转化温度下降，使其耐温性能下降。表面涂层变软、发生鼓泡、涂层硬化、破损失去作用。

3.2 壳体富气侧[1]：原油中许多硫化物在催化裂化中被分解为 H_2S，同时原油中的氮化物也以一定的比例存在于裂解产物中，其中有 1～2%的氮化物以 HCN 形态存在，而形成了 HCN－H_2S－H_2O 腐蚀环境。HCN 的存在对 H_2S－H_2O 的腐蚀是起促进作用的。

氰离子在碱性的 H_2S－H_2O 溶液中有二种作用，氰化物溶解硫化氢生成的 FeS 保护膜，而加速 H_2S 的腐蚀。随着 CN^-的存在和浓度的增加，对设备的腐蚀影响也增大。其二它能除掉某些溶液中的缓蚀剂，进一步加剧腐蚀。随着氢氰根离子的增加，均匀腐蚀和应力腐蚀、局部腐蚀的敏感性都将增加。

H_2S 和铁反应的 FeS 在 PH 值大于 6 时能覆盖在钢铁表面，有较好的保护作用，腐蚀速率随着时间的推移而下降。但是如果介质中含有 CN^-，则使 FeS 溶解生成络合离子 $Fe(CN)^{4-}_6$,加速了腐蚀：

$FeS + 6CN^- = Fe\ Fe(CN)^{4-}_6 + S^{2-}$

$Fe(CN)^{4-}_6$ 与铁继续反应生成亚铁氰化亚铁：

$2Fe + Fe\ Fe(CN)^{4-}_6 = Fe〔Fe(CN)_6〕\downarrow$

亚铁氰化亚铁在水中为白色沉淀，**停工时**氧化成亚铁氰化铁（$Fe_4〔Fe(CN)_6〕_3$），成普鲁士

蓝，这是炼油厂较为普遍的腐蚀形态。

$6Fe〔Fe(CN)_6〕+6H_2O+3O_2 = 2Fe_4〔Fe(CN)_6〕_3\downarrow + 4Fe(OH)_3$

本月 10 日出现的装置循环水中断加速了管束的腐蚀。可以看出碳钢在 HCN－H_2S－H_2O 中腐蚀是比较厉害的。

3.3 管束内壁腐蚀[2]：对于大多数冷却器水走管程，因冷却水中含有钙、镁离子和酸式碳酸盐。当冷却水流经传热的金属表面时就发生如下反应：

$Mg^{+2}+HCO_3^-+H_2O—MgCO_3\downarrow+Mg(OH)_2\cdot 3MgCO_3+CO_2$

$Ca^{+2}+2HCO_3^-H_2O+CO_2+CaCO_3\downarrow$

此外溶解在冷却水中的氧还会造成金属腐蚀，形成铁锈，反应如下：

$2Fe+2H_2O+O_2—2Fe(OH)_2\downarrow$

反应的结果在传热面上逐渐结垢，同时伴随铁锈的生成。当冷却器运行时，由于垢层的影响，换热效果严重降低。有的个别管束使用不到一年换热管内已被堵死。

另外，由于水垢的存在，易造成管内壁的垢下腐蚀，使管束的使用寿命下降。

水对金属表面的腐蚀主要为电化学腐蚀，在腐蚀电池中阴极反应主要是氧的还原，阳极反应则是铁的溶解。碳钢在水中发生的腐蚀反应为：

阳极反应：$2Fe--2Fe^{+2}+4e$

阴极反应：$O_2+2H_2O+4e—4OH^-$

总反应：$2Fe+2H_2O+O_2--2Fe(OH)_2\downarrow$

在腐蚀时，铁生成氢氧化铁从溶液中沉淀出来。因这种亚铁化合物在含氧的水中是不稳定的，它将进一步氧生成氢氧化铁。

$2Fe(OH)_2+2H_2O+1/2\ O_2--2Fe(OH)_3\downarrow$

之后，氢氧化铁脱水，生成铁锈 。

$2Fe(OH)_3—FeOOH\downarrow+H_2O$

所以说，金属在垢下腐蚀由于本身电化学腐蚀存在自催化作用，将加速金属的腐蚀。

4、解决措施

4.1 选择依据

不锈钢依据：根据奥氏体不锈钢材料耐点腐蚀、晶间腐蚀和应力腐蚀能力的顺序

1Cr18Ni9Ti →0Cr18Ni9（304）→0Cr18Ni11Ti（321）→00Cr19Ni10（304L）。

通过综合效益考虑采用 0Cr18Ni10Ti（321）能较好的解决该问题。

因为 0Cr18Ni10Ti 低碳不锈钢抗晶界腐蚀能力优秀，可以防止晶界腐蚀。Cr－Ni 在钢的表面形成非常薄的致密的氧化膜，它可以防止进一步的氧化或腐蚀。选用含碳量低的铬镍奥氏体不锈钢，如 0Cr18Ni10Ti 可以降低晶界敏化的危害。采取上述防腐蚀措施后，能较好地解决了碳钢的腐蚀问题。保证了设备的长周期安全运行。

硫化氢腐蚀发生在碱性溶液，氯离子在这样的环境中不腐蚀。氯离子在酸性溶液中腐蚀，而硫化氢在酸性溶液中不腐蚀。HIC（氢致开裂）大多发生在酸性条件下。碱性条件下氯离子不会对不锈钢腐蚀[3]。

4.2 相同条件下使用情况

我厂重油催化一车间气压机中冷器管束 1992 年 10 月投用时材质为 10#，至 1994 年 5 月已经堵管 45 根，1994-1995 年在运行过程中出现内漏，气压机组停机，放火炬，1995 年更换为 1Cr18Ni9Ti 材质管束，使用至今 2007 年共 12 年多，未堵管，效果良好，操作条件：压力 0.5Mpa，温度 70/30℃，介质为富气与循环水；规格：DN1200。另外，在国内同类型的重油催化装置中大部分使用的管束材质为不锈钢

5、效果

根据以上分析结合实际使用情况可以看出，对管束腐蚀的主要原因是壳体的富气腐蚀

为主要行为，但是循环水对碳钢表面没有防腐措施的腐蚀也是厉害的。

5.1 根据以上分析， 2006 年采用 0Cr18Ni10Ti 解决中冷器管束的富气腐蚀，现已使用 3 年多效果很好。

5.2 气压机出入口阀门在 2008 年装置检修时进行修理或更换，将原气动入口蝶阀（DN700）和出口风动马达闸阀（DN350）更换成普通闸板阀，保证气压机组与附属设备安全检修与系统隔离。将级间冷却器出口安装阀门及副线，方便在线进行检修。本次停机前进行了试验，气压机完全可以在低负荷下甩掉级间冷却器安全运行。

5.3 装置加强管理保证该管束安全平稳运行到装置停工。

参考资料

1、炼油装置的腐蚀与防护，中国石化集团炼油继续教育齐鲁培训基地，2005 年 11 月，P27。

2、王巍 钛纳米聚合物涂料在储油罐上的应用，《全面腐蚀控制》2005 年第 4 期，P12；

3、2001 年 1 月，中国石化科技开发部邀请英国壳牌石油公司材料专家霍普金申（音译）在南京就“高 S 原油加工过程中硫腐蚀及防护选材准则”讲座。