doi: 10.3969/j.issn.1007-9289.2012.02.018

煤制氢激冷气装置三通腐蚀问题分析

林 晖1,徐维普2,袁奕雯2

(1. 中国神华煤制油化工有限公司,北京 100011; 2. 上海特种设备检验技术研究院,上海 200333)

摘 要:介绍了中国神华公司某激冷气装置的三通及直管段的腐蚀情况,对首次及修补后的腐蚀位置及形 貌进行了观察;分析了该装置的工艺及内部的介质材料和外部管子管件的材料及参数;通过对被腐蚀区域进 行光谱、显微金相和能谱分析,对腐蚀原因进行了分析总结。研究表明,冷热两股流体在三通管处垂直交汇 混合,在三通管脖颈上方处,管道壁面也会产生较大的温度梯度,由于存在液相水,介质中的 CO₂ 溶解到水中 会形成碳酸腐蚀;合成气中所含的酸性物质电离,发生了电化学腐蚀。通过更换材料,提供伴热以及增加巡 查及加强管理等各项技术及管理措施,能有效减缓了腐蚀速率,降低不均匀腐蚀的发生概率。

关键词:煤制氢;三通;腐蚀

中图分类号: TG174 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-9289(2012)02-0103-06

Corrosion Analysis of Triplet on Gas Quench Device Producing Hydrogen from Coal

LIN Hui¹, XU Wei-pu², YUAN Yi-wen²

 Engineering Management Department, China Shenhua Coal to Liquid and Chemical Beijing Engineering Company, Beijing 100011;
 Shanghai Institute of Special Equipment Inspection and Technical Station, Shanghai 200333)

Abstract: The corrosion situation of a gas quench device on the triplet and straight pipe produced by China Shenhua Co. was presented. The positions and morphologies of the initial and the after-repairing corrosion were observed. The internal medium, component materials and parameters of the external pipe fitting were also described. The reasons of corrosion were summarized by analysing the corrosive area using light spectrum, metallographic microscopy and energy spectrum. The results show that the hot and cold fluids meet vertically on triplet pipe, resulting in large temperature gradient around the inner wall of pipe. Due to the water, carbon dioxide gas is dissociated to form carbonic acid, which causes of corrosion by ionization. Some management and technological measures are adopted to slow down and reduce the corrosion rate, such as replacing materials, providing heat tracing, enhancing inspection and reinforcing management.

Key words: hydrogen from coal; triplet; corrosion

0 引 言

中国神华煤制油化工有限公司鄂尔多斯煤 制油分公司的煤制氢单元采用了两套 SHELL 粉煤气化工艺装置生产合成气。在投煤开车运 行初期,气化合成激冷气管段并未发现明显的腐 蚀及腐蚀产物,然而,当改变煤种后,激冷气与通 过飞灰过滤器的高温合成气混合,该混合气在通 过压缩机入口处的三通及三通下游的管段时却 出现了腐蚀泄漏,并且,腐蚀速度不断加剧,腐蚀 程度也日趋严重^[1-2]。

文中通过对装置的材料与运行环境、腐蚀部 位的取样测试与分析,查找了其腐蚀的原因分析 及改善措施,为类似装置的防腐蚀研究提供 参考。

收稿日期: 2011-12-05; 修回日期: 2012-03-27

作者简介: 林晖(1963—), 女(汉), 北京人, 高级工程师, 本科; 研究方向: 管道防腐蚀研究

网络出版日期: 2012-03-29 18:43; 网络出版地址: http://www.cnki.net/kcms/detail/11.3905.TG.20120329.1843.002.html 引文格式: 林晖,徐维普,袁奕雯. 煤制氢激冷气装置三通腐蚀问题分析 [J]. 中国表面工程, 2012, 25(2): 103-108.

1 问题描述

鄂尔多斯煤制油分公司共有两套煤制氢气 化装置,其中编号为105的单元于2008年5月5 日开车,2010年11月23日,现场发现该单元激 冷气压缩机入口三通脖颈处出现砂眼点泄漏,泄 漏具体位置见图1圈出部分。



图 1 现场泄漏开裂位置图 Fig. 1 Drawing of the leak cracking position

2010年11月24日停车后将该三通割下(见 图 2),发现该异径三通的脖颈处发生了沟槽状腐 蚀,在沟槽上还有大量致密的黑灰色腐蚀结垢 物。由图 3 可见,泄漏口位于异径三通脖颈减薄 最严重的部位,在异径三通的小径端的靠近脖颈 局部也发生了明显减薄,且该异径三通下游直管 段存在明显的沟槽状冲刷腐蚀。经实物检查发 现,次沟槽状腐蚀形貌一直向下扩展至 1~1.5 m 区域,为了生产活动正常运转,遂决定更换该处 的异径三通及下游约 1.5 m 的直管段。



图 2 割下的 105 单元出现沙眼泄漏点的异径三通 Fig. 2 Leaking of the reducer tee from unit 105

2011年1月底,105单元激冷气压缩机入口三 通下端1.6m处(即2010年11月新换直管与旧管 焊缝向下10cm处,位于旧管上)再次出现泄漏, 管理方对其进行应急"打卡子"处理,但效果不佳,仍存在微量泄漏。2月底,对105单元进行停车检修,发现三通上方焊口处有一大漏点(见图4)。



图 3 异径三通腐蚀照片 Fig. 3 Corrosion picture of the reducer tee

2011年4月,该管段在曾更换的三通下游管 道上出现撕裂性缺口(见图 5),图中撕裂部位的管 壁明显减薄。经研究,决定对屡次出现故障的异 径三通进行更换,保持规格与形式不变,更改材质 为 316L。



图 4 二次泄漏点处减薄严重 Fig. 4 Thickness reducer of the second leaking position



图 5 异径三通下端撕裂的直管段 Fig. 5 Tearing straight tube under the reducer tee

2 工艺及材料

SHELL煤气化工艺(SCGP)采用干气激冷 流程。流程说明见图 6,煤粉和高压氧气在气化 炉内反应生成高温合成气,合成气在激冷段被激 冷气激冷至 850 ℃左右,再经合成气冷却器冷却 至 270 ℃。冷却后的合成气经 S1501(飞灰过滤 器)过滤后,分成两路,一路作为激冷气送循环气 压缩机(K-1301),一路送入 C1601(合成气洗涤 塔)洗涤,脱去卤化物和部分粉尘颗粒。C1601 出口的合成气(150 ℃)分为两路,一路作为产品 送往后续装置;一路作为激冷气与 S1501 出口的 高温合成气混合,混合后的合成气温度为 185℃, 经混合后的合成气进入分离罐后直接进入循环 气压缩机,再经循环气压缩机(K1301)加压后,进 入气化炉激冷段。



图 6 SHELL 煤气化装置流程示意图 Fig. 6 Diagram of the SHELL equipment

主要腐蚀段的管道有 S1501、C1601 出口及 压缩机 K1301 入口,其工况及管道材质如下:

(1) S1501 出口管道的介质为合成气,其工
 作温度为 270 ℃,工作压力为 3.5 MPa。管子的
 规格为 Φ273 mm×9 mm,材质为 20 钢。

(2) C1601 出口管道的介质为合成气,其工
 作温度为 150 ℃,工作压力为 3.5 MPa。管子的
 规格为 Φ457 mm×15 mm,材质为 20 钢。

(3) K1301 入口管道的介质为合成气,其工 作温度为 185 °C,工作压力为 3.5 MPa。管子的 规格为 Φ 457 mm×15 mm,材质 20 钢。异径三 通规格为 Φ 457 mm× Φ 273 mm Sch40(原设计 为: 20 钢,现为 316 L,外侧加固)该异径三通的 规格为:450 mm×450 mm×250mm,457 mm 管径 的壁厚为 15 mm,273mm 的管径壁厚为 9.5 mm, 材质为 20 钢,设计标准依据 SH3408-1996《钢制 对焊无缝管件》。

S1501、C1601 出口及压缩机 K1301 入口合成气介质组分实际测得见表 1。

表 1 S1501、C1601 出口及压缩机 K1301 入口合成气介质 组分

Table 1 Components of the syngas in S1501, C1601 exports and K1301 entrance

Components	Export of S1501	Export of C1601	Entrance of K1301
$N_2(\frac{0}{0})$	7.2	6.4	6.6
$H_2(\frac{9}{10})$	26.0	23.1	23.6
$H_2O(\frac{0}{0})$	9.5	19.6	17.7
CO(%)	54.6	48.6	49.7
$\operatorname{CO}_2(\frac{0}{\sqrt{0}})$	2.4	2.1	2.2
$\operatorname{Ar}(\frac{0}{0})$	0.1	0.1	0.1
$CH_4(mg/L)$	600	520	
$H_2S \ (mg/L)$	1000	1000	
$NH_3(mg/L)$	200	160	
HCL (mg/L)	20	<1	
HCN (mg/L)	180	160	
COS (mg/L)	200	100	100
Temperature/ °C	270	150	185

3 试样分析

3.1 送检样品化学成分

将毁损的异径三通割下后取异径三通正常 部位采用 SPECTRO MAXx 火花式直读光谱仪 进行化学成分测试,结果如表 2 所示。参照 GB/ T 699-1999《优质碳素结构钢》、GB/T222-84《钢 的化学分析用试样取样法及成品化学成分允许 偏差》,样品各成分均满足 SH3408-1996《钢制对 焊无缝管件》对 20 钢的要求。

3.2 化学金相观察

图 7 和图 8 分别给出了泄漏部位样品 JX1 和正常部位横截面和 JX2 宏观及微观组织照片。 由图可见:泄漏部位和正常部位组织均为铁素体 +珠光体;泄漏部位样品 JX1 内壁腐蚀严重,还 附着有腐蚀产物;外壁无明显腐蚀;正常部位样 品 JX2 内外壁均无明显腐蚀。

Table 2 Different-diameter riplet chemical composition ($w/\%$)										
Composition	С	Si	Mn	Р	S	Cr	Ni	Cu		
HX1	0.151	0.236	0.59	0.015	0.014	0.015	0.025	0.014		
Standard to 20 steel (GB/T699-1999)	0.17~0.23	0.17~0.37	0.35~0.65	≪0.035	≪0.035	≪ 0.25	≪0.30	≪0.25		
Allow lower deviation (GB/T222-84)	0.02	0.03	0.03			0.05	0.05	0.05		

表 2 异径三通化学成分(质量分数 /%)



图 7 JX1 样品宏观及显微组织照片 Fig. 7 Macro and micro pictures of the JX1



图 8 JX2 样品宏观及显微组织照片 Fig. 8 Macro and micro pictures of the JX2

对泄漏口附近腐蚀结垢物进行微区 EDS 能 谱分析,分析部位见图 9(a),图谱见图 9(b)。由 分析结果可见,泄漏口部位腐蚀结垢物中含有大 量的 C、O、Fe、S 等元素。

对腐蚀沟槽致密黑灰色腐蚀结垢物进行微 区 EDS 能谱分析,分析部位见图 10(a),图谱见 图 10(b)。由分析结果可见,腐蚀沟槽致密黑灰 色腐蚀结垢物中也含有大量的 C、O、Fe、S 等 元素。

3.3 腐蚀结垢物定性分析

取块状黑灰色致密的腐蚀结垢物放于烧杯 中,先加入适量蒸馏水,再加入少量浓硫酸后,腐 蚀结垢物快速溶解,有少量气泡产生,同时发出 刺鼻臭鸡蛋气味(硫化氢气体),因此断定,该腐 蚀结垢物中肯定含有铁的硫化物。

4 管道腐蚀原因分析

从流体力学来看,首先给出三通管道模型如 图 11。温度较低的一股流体(3.5 MPa,150 ℃) 沿管道(Φ 457 mm)由 z 轴正方向流向 z 轴负方 向;温度较高的一股流体(3.5 MPa,270 ℃)经过 弯管(Φ 273 mm),由 x 轴正方向向原点流动,在 管道三通位置处,冷热流体混合后,流向 z 轴负 方向(混合流体: 3.5 MPa, 185 ℃)。流体组分



图 9 泄漏口部位腐蚀结垢物分析部位(a)及微区 EDS 能谱图(b) Fig. 9 SEM morphology (a) and EDS result (b) of the leaking corrosion part



图 10 腐蚀沟槽致密黑灰色腐蚀结垢物(a)及微区 EDS 能谱图(b) Fig. 10 SEM morphology (a) and EDS result (b) of the leaking corrosion slot



图 11 三通管道模型图 Fig. 11 Illustraton model of triplet

为:CO:49.7%;H2:23.6%;CO2:2.2%;CH4:100 mg/L;N2:6.6%;Ar:0.1%;H2O:17.7%;总硫: 500ppm。温度较高的流体经过弯道,沿 x 轴方向 的管道(Φ273 mm)流入 z 轴方向管道(Φ457 mm) 中,温度较低的流体沿 z 轴方向的管道由 z 轴正方 向流向 z 轴负方向,在三通管下颈部的位置流体 流动发生改变,一部分流体被加速,另一部分流 体的速度减小。x 轴和 z 轴方向上的流体在三通 管脖颈位置,流线发生改变,并且,混合后的流体 在三通管脖颈部下方,部分流体被加速,另有一 部分流体速度减小,并在此处流动产生涡旋。

温度高沿 x 轴方向上流动的流体与温度较 低沿 z 轴方向流动的流体交汇后,在三通管脖颈 位置温度发生剧烈变化。在三通管脖颈位置处, 温度梯度变化很大,尤其在 z 轴正方向上最为明 显,在很小的区域范围内,直接由 270 ℃降低至 150 ℃。由于在三通管脖颈下方(z 轴负方向), 流体流动产生涡旋,使三通管脖颈下方的流体静 压降低,但降低幅度不大,而 270 ℃和 150 ℃这 一温度区域却 CO₂、H₂S、HCL、HF、NH₃等物质 在有液体水存在时,对金属材料腐蚀最为敏感的 区域范围。

由流体力学原理和工程经验可知,管壁和流体之间主要通过传导方式进行热量交换,壁面温

度与近壁层流体温度接近。冷热两路流体在三 通管处垂直交汇混合,产生动量和热量的强烈交 换,最终使三通管下游的气流速度、温度趋于均 匀。在三通管脖颈上方位置,由惯性和冲击的影 响,冷热流体都会偏离原有的运动方向,一起向 图中左下方流动,但两路流体刚刚开始混合,热 量传递不充分,两路流体间的温差较大。因此在 三通管脖颈上方处,管道壁面也会产生较大的温 度梯度,该部位存在气液两相区。同时,由于热 气流先经过一个弯道,然后再进入三通管,其流 动状态更加复杂,在三通管脖颈上方还会形成一 个低流速区,由此可见,腐蚀泄漏部位不但存在 两相流,而且流态和温度场十分复杂。由于存在 液相水,介质中的 CO。溶解到水中会形成碳酸, 因此会对碳钢产生腐蚀,X射线衍射分析结果表 明腐蚀产物主要为 Fe 的碳酸盐(同时也存在硫 的腐蚀产物),从而证实了碳酸腐蚀现象的存在。 API 571 在描述 CO2 腐蚀时专门提到弯头和三 通的湍流区域易发生腐蚀。本例中弯头的腐蚀 泄漏部位也正处在湍流区。同样,合成气中所含 的酸性物质(HS、HF、HC1、CO)电离,将使该区 域碳钢形成原电池,也会发生电化学腐蚀。

5 避免腐蚀的必要措施

经综合研究发现,腐蚀是导致该管段屡屡发 泄漏的主要原因,而腐蚀主要源自恶劣工况。为 降低管道发生腐蚀的风险,应采用提高管道材质 等级、改善工艺条件和操作环境、加强设备管理 等手段。

(1)提高激冷管道材质等级。如前所述,管 理者曾经将管道材质由 20 碳钢更改为奥氏体不 锈钢 316L,但是,仍不能避免腐蚀加速的现状, 因此,在经过专家论证后和和有关技术人员的进 一步研究,将异径三通、异径三通至 D1301 罐之 间管道材料更改为 Q245R+NO8825。NO8825 即奥氏体镍铁铬合金,在各种介质中的耐腐蚀性 都很好,在氧化和还原环境下都具有抗酸和碱金 属腐蚀性能,其高镍成分使合金具有抗应力腐蚀 开裂性;该钢种与 Q245R 复合使用,更能有效对 抗温度波动产生的氧化还原性腐蚀,防止材质 劣化。

(2) 改善工艺条件和工作环境。加入缓释

剂、增加伴热管线,是改善工艺条件和工作环境 的有效方法。将原C-1601 至异径三通的"三伴 热"改为"六伴热",将原异径三通至 D1301"四伴 热"改为"八伴热",在缓释剂的共同作用下,实现 管内温度的均匀受热,避免因温差产生的原电池 腐蚀。

(3)加强设备管理。通过增加巡检点跟踪监视,定期使用气体检测仪检测检漏,以便及时发现 和解决问题;对于气化炉的激冷段、S1501和异径 三通等重点管段,在年度检验时都应查明腐蚀情况,并对上述部位的腐蚀、FeS保护层情况做出详 细记录与分析;在年度检验计划中,增加相关管线 的壁厚测量和K1301状况检查为常规检验项目。

通过以上几种措施,目前该段管道运行平 稳,尚未发现问题。

6 结 论

对煤制氢气化装置的某段异径三通多次出 现腐蚀并引发泄漏的情况进行了详细介绍,并对 其泄漏的原因、机理进行综合分析,提出了有效 的解决方案。在原因分析的基础上对症下药,采 取了多重防护措施,采用 Q245R+NO8825 复合材 料提高管道材质等级、加入缓释剂、增加伴热管线 改善工艺条件和操作环境、增加巡检点和年度检 查项目等方法加强设备管理等手段,有效减缓了 腐蚀速率,降低了不均匀腐蚀的发生概率,为解决 类似问题提供了成功范例。

参考文献

- [1] 李孟安,朱白钦,牛玉奇.壳牌煤气化装置激冷气压缩机
 问题及对策[J].河南化工,2010(16):119-120.
- [2] 傅俊丰,刘亚丽.延迟焦化装置除焦水管道上三通腐蚀开 裂分析[J].石油和化工设备,2009(11):48-49.
- [3] 龚敏.金属腐蚀理论及腐蚀控制 [M].北京:化学工业出版社,2009.
- [4] 归柯庭,汪军,王秋颖. 工程流体力学 [M]. 北京:科学 出版社,2003.
- [5] 中国石化集团上海工程有限公司.化工工艺设计手册[M].北京:化学工业出版社,2009:27-31.

 作者地址:北京市东城区安德路 16 号
 100011

 神华大厦 C 座 1132 室
 Tel: (010)5813 2041 (徐维普)

 E-mail: laura.lin@csclc.com