

甲醇装置变换工段中设备的电偶腐蚀

李爱莉

冯宝琦 元晓东

(山东工业大学 济南 250061)

(齐鲁石化公司第二化肥厂 淄博 255400)

1 概况

CO变换工段是甲醇生产工艺中的重要组成部分。其主要设备有饱和塔、变换炉和冷却塔。来自上一工段 AMISOL 脱硫变换气的主要成分为 CO : 50.11%, H_2 : 49.31%, 其它成分还有 CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2S 、 O_2 、 HCN 、 H_2O 、 NH_3 、 CH_3OH 、AR、碳和灰,下一工段 PURISOL 脱硫变换气的主要成分为 CO_2 : 31.05%, H_2 : 65.05%, 其它成分还有 CO 、 CH_4 、 N_2 、AR。变换炉内完成主反应: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$

从而饱和塔内的主要介质有 CO 、 H_2 和 H_2O , 冷却塔内的主要介质则有 CO_2 、 H_2 和 H_2O 。该工段装置中饱和塔和冷却塔的筒体、封头及主体接管材料均为 WSIE36, 与国产材料 16MnR 性能相近。两塔的操作压力和操作温度分别为 5.2 MPa, 225~237℃ 和 4.99 MPa, 225~75℃; 塔设计壁厚均在 25 mm。显而易见, 该工段的工作介质将对设备有一定的腐蚀性, 但不会十分严重。按原始设计, 饱和及冷却两塔的填料选用陶瓷环, 但由于填料装卸及介质工作原因, 瓷环大量破碎, 导致填料层堵塞, 影响生产的正常进行, 装置时常停车。为了解决这一问题, 厂方首先改用 1Cr13 铁素体不锈钢鲍尔环。改造后运行中出现塔体、塔内件、塔体接管及工段内管线、阀门的腐蚀, 其中尤以管线为甚。腐蚀产物积结于填料表面, 并造成数个钢环粘连在一起, 部分鲍尔环变成实体的问题。因堵塞严重降低了两塔的操作效率, 并导致偏流。鉴于此种情况, 厂方最后改用 1Cr18Ni9Ti 奥氏体不锈钢鲍尔环, 管线及塔体内可拆部件都换成了 18-8 不锈钢件。其效果明

显, 基本消除了填料环尤其是前部工艺填料环的堵塞问题。旧的问题解决了, 新的问题又接踵而来, 自填料和管线更换为 18-8 不锈钢后, 塔主体的腐蚀更为严重。经现场测量发现, 饱和塔上腐蚀较严重区域出现在筒体下起第一道环焊缝上 300 mm、下 500 mm 的范围内。腐蚀减薄最严重的部位为 AMISOL 脱硫变换气进气管管口和通往冷却塔的出水管管口附近, 尤以进气管更为突出, 壁厚最薄处从原设计的 25 mm 降至 12 mm 左右。紧接着发现的是冷却塔主体的腐蚀。经现场测量发现, 腐蚀部位发生在该塔上段填料的笄子压板以下 1500~1900 mm 的环带内, 腐蚀减薄最严重处壁厚仅为 13 mm 多, 外表呈均匀腐蚀状。因此, 严重影响了两塔使用的安全性。由于认识上的不足, 一段时间内尤其是饱和塔发生腐蚀后曾普遍认为该腐蚀是由于介质原因直接引起的。

2 腐蚀部位宏观检查

饱和塔严重腐蚀部位发生在筒体下部第一道环焊缝以上 300 mm 及以下 500 mm 的 AMISOL 脱硫变换气进气管管口和通往冷却塔的出水管管口周围, 塔外部接管为 18-8 型不锈钢。腐蚀严重的焊缝为筒体下部第一道环焊缝, 最薄壁厚仅为 12.1 mm, 平均值在 13.5 mm, 腐蚀表面比较光滑, 没有明显的腐蚀凹坑, 呈均匀腐蚀状。

冷却塔严重腐蚀部位发生在塔上段填料的笄子压板以下 1500~1900 mm 的环带内, 笄子板上为冷却水进水分布器。所测范围内壁厚仅为 13~16 mm, 有较明显的腐蚀条沟和液体流过的冲刷痕迹, 腐蚀表面仍比较光滑。

3 腐蚀行为探讨

仔细观察和分析发生重度腐蚀的区域和部位,虽然在一定范围内腐蚀比较均匀,表面比较光滑,但腐蚀区域仍十分集中和有限,因此应排除塔体整体均匀腐蚀和单一材料的电化学腐蚀;其次对饱和塔最严重腐蚀部位发生在管口周围,而不是管口对面,也应该排除介质冲刷腐蚀.那么究竟是什么原因引起塔体如此严重腐蚀的呢?通过对两塔腐蚀发生的过程进行分析可以看到:①当将填料更换成铁素体不锈钢环后,造成塔体、内件及接管、管线不同程度的腐蚀,腐蚀产物大量积结于填料之上;②当填料、塔内件、接管及大部分管线更换为 18-8 不锈钢后,原先较严重的腐蚀现象基本消除,腐蚀严重区域移至没有更换材料的塔主体;③塔主体发生腐蚀的部位集中在更换管线的原料气进口或冷却水进、出口管口附近.由于冷却塔冷却水入口处装有分布器,腐蚀部位移至填料箅子压板下堵塞填料发生壁流的筒体段,留有流体冲刷过的痕迹.因此,可以初步推断该两塔腐蚀属于双金属(电偶)电化学腐蚀.

为了说明这一问题,我们试图从工艺流程中取样来模拟分析 WSTE 36 和 0Cr19Ni9 钢板之间的电偶腐蚀,测量其腐蚀电位.但由于该工艺流程是在高温(200℃以上)、高压(5 MPa 左右)下操作,其主要物料是气体状态(COF18-8₂、CO₂H₂ 和水蒸汽等),不仅难以取得在线条件下的样品,而且该操作体系在线条件下属于电化学非平衡状态,其电位测量及可靠性相对较难.由于该系统产生腐蚀的主要成分是潮湿状态的 CO₂ 和所形成的 H₂CO₃,因此可以从两个方面讨论,一方面两种材料在相似介质条件下的年腐蚀速度,另一方面该两种材料的接触腐蚀等级.根据文献[1],在 CO₂ 和 H₂CO₃ 的相似介质中,18-8 类铬镍不锈钢在 60℃ 潮湿条件下的腐蚀速率小于 0.1 mm/a,在 20℃ 下的 CO₂ 饱和水溶液中的腐蚀速率也小于 0.1 mm/a;碳钢在 20℃ 下的 CO₂ 饱和水溶液中的腐蚀不大,但腐蚀随温度升高而加快,导致重度腐蚀.这说明单一材料在本 CO 变换工段介质条件下的腐蚀不大,不会造成目前如此严重的腐蚀.

文献^[2]介绍了不同材料相互接触时的接触腐蚀等级.按国内工业部门的标准,碳钢和不锈钢接触的电偶腐蚀等级为 1 级;按 BS PD6484(1979)的划分,碳钢与 18-8 不锈钢或 Cr13 不锈钢接触腐蚀等级为 C 级,即不锈钢显著增加碳钢的腐蚀.充分说明碳钢塔壁的严重腐蚀是由于 18-8 不锈钢管件等对其加速腐蚀所致.有关双金属间电偶腐蚀敏感性的分类标准(如 MIL-STD-899B, JIS W 2015-1982, BS PD6484(1979)及 AIR

7251/C(1968)等)为我们合理选择双金属搭配或采取保护措施提供了依据.

4 防腐措施

通过对饱和塔严重腐蚀后的筒节按照现行常规设计标准^[3]核算其安全系数仅 1.23;按照可靠性应力-强度干涉模型^[4]进行分析,其失效概率在 2%左右,说明该塔存在着很大的危险性.冷却塔的情况更为严峻.更换两塔并采取适当防腐措施势在必行.鉴于两塔塔体较大,如饱和塔内径为 1150 mm,总高为 25470 mm,空塔质量(含内外件)37000 kg,为防腐若全部更换成不锈钢材料,则费用较大,客观上也无此必要.因此根据安全分析的结果,我们采用不锈钢复合钢板制造的筒节取代严重腐蚀区域的筒节,并于 1994 年完成此项更换工作.更换筒节最高的为 4350 mm,材料为 16MnR+0Cr19Ni9 不锈钢复合板,厚度为(25+3) mm,其上有人孔 1 个,工艺孔 8 个,其设计与制造难度足以代表整塔情况.改造投用后,新筒节运行情况良好,经过连续两年的检测,其复合层未出现腐蚀.由此作为基础,该厂自 1995 年底开始着手进行两塔的更新设计和制造工作,并于 1997 年 9 月新塔安装就位.

5 结束语

引起甲醇装置 CO 变换工段两个重要设备腐蚀的主要原因是双金属间的电偶腐蚀.该两塔目前已更换为新的不锈钢复合板材料,消除了电偶腐蚀存在的根基.但该工段乃至整个系统中仍存在有大量碳钢设备,能否完全消除该腐蚀情况有待今后的实践.

金属间电偶腐蚀是设备管理人员常常忽略的问题,尤其当两种材料理化性能差异不十分显著时,这一问题尤其容易忽视.对此化工设备的生产管理部门应给予足够的重视,合理地选取设备用材并采取一些必要措施,尤其在设备的技术改造中更应予以重视,以免由于发生该类型腐蚀而造成经济损失.

参考文献

- (1) 德列惹里主编,李德中译.材料耐腐蚀性能手册.北京:机械工业出版社,1958. 210
- (2) 李金柱,赵围彦.腐蚀和腐蚀控制手册.北京:国防工业出版社,1988. 271
- (3) GB150-1998 钢制压力容器.北京:中国标准出版社,1998
- (4) 戴树和,王明娥.可靠性工程及其在化工设备中的应用.北京:化学工业出版社,1987. 91