

PTA 装置中冷凝器壳体腐蚀原因分析及防护对策

张亚明¹ 李美栓¹ 韩成林² 马彦忱³

- (1. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110016;
2. 仪征化纤股份有限公司 江苏仪征 211900;
3. 徐州出入境检验检疫局 徐州 221006)

摘要 对仪征化纤化工厂 PTA 装置中反应器第一冷凝器 E-112 壳体腐蚀状况进行了分析. 结果表明, 高温高压冷凝液的冲刷是造成 E-112 壳体腐蚀穿孔的主要原因, 并提出相应防护对策.

关键词 精对苯二甲酸 冷凝器 壳体 冲刷腐蚀

中图分类号 TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0120-03

FAILURE ANALYSIS OF STEAM CONDENSER OF PTA PRODUCTION DEVICE AND PROTECTION METHOD

ZHANG Yaming¹, LI Meishuan¹, HAN Chenglin²

- (1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016;
2. Yizheng Chemical Fibre Comp. Ltd. Yizheng, Jiangsu 211900;
3. Xuzhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xuzhou 221006)

ABSTRACT The corrosion of the first condenser of the PTA reactor in Yizheng chemical fibre factory has been investigated. The erosion of high temperature high pressure cooling liquid is the main reason for the perforation of the shell of the first condenser E-112.

KEY WORDS PTA, steam condenser, shell, erosion

仪征化纤股份有限公司化工厂采用美国阿莫柯工艺(高温氧化法)生产精对苯二甲酸(PTA), 现年产 35 万吨. 整套装置 90 年代初从意大利引进, 1995 年开始投产. PTA 装置中的反应器第一冷凝器 E-112 的壳体由碳钢制造, 在 1998 年大修时发现其壳体上部一些部位出现腐蚀穿漏, 当时采取了临时补救措施, 对穿漏处进行了焊补. 1999 年大修时发现腐蚀更加严重, 又有多处穿漏, 同时在 E-112 的下一级第二冷凝器 E-113 也发现类似的腐蚀现象, 只是程度稍微轻一些. 因此对 E-112 壳体整个更换为 304 不锈钢. 同时为查明 E-112 壳体的腐蚀原因, 以便于今后此类设施的防腐提供必要的参考依据, 进行了 E-112 现场腐蚀调查及腐蚀原因分析.

1 原因分析

1.1 E-112 冷凝器的工作环境

PTA 的生产主要由 3 个流程完成: 氧化, 精制,

溶剂回收. 氧化反应: 将对二甲苯、溶剂醋酸、催化剂醋酸钴和醋酸锰溶液, 促进剂氢溴酸以一定比例加入进料混合槽充分混合, 然后进入带有搅拌连续操作的氧化反应器中, 通入空气, 在 2.20 及 2.55 MPa 压力下反应. 溶剂在反应器中沸腾蒸发从塔顶离开, 并带走反应产生的热量. 反应生成物经过串联操作的结晶器, 降温降压使对苯二甲酸晶粒不断析出, 并除去含水分的蒸汽.

精制是将氧化反应中产生的粗对苯二甲酸加氢精制, 提高产品纯度, 以得到精对苯二甲酸即 PTA.

溶剂回收是将反应器顶部溢出的溶剂在塔顶冷凝器冷凝, 冷凝是多级进行, 逐渐降温, 最终将溶剂回收, 重新利用.

E-112 就是紧接着氧化反应器(R106)的第一冷凝器, 是竖直管壳式换热器. 由氧化反应器顶部出来溶剂(含 Br⁻ 醋酸)进入 E-112 的管程. 由于高温含溴醋酸的强腐蚀性, E-112 的管束和折流板均由钛材制造^[1]. 管程中反应产物的进口温度 190.7, 出口温度 170.9, 进出口压力均为 1.25 MPa. 运动方向

收到初稿: 2001-02-16; 收到修改稿: 2001-05-24
作者简介: 张亚明, 男, 1957 年生, 学士, 助研
Tel: 024-23915913

上进下出.而 E-112 的壳体由 16 mm 厚低碳钢板制造.壳程内走冷凝液,下进上出.其进出口温度均为 154 ℃,进出口压力均为 0.478 MPa.壳体内部的体积流量入口液体 481580 kg/h(液体密度_液 = 916 kg/m³),出口液体 409343 kg/h、气体 72237 kg/h(气体密度_气 = 2.5 kg/m³).蒸汽冷凝液(过热水)的 pH 值为 7.62. E-112 称为第一冷凝器.从其出来的反应产物再经第二(E-113)、第三(E-114)、第四(E-115)冷凝器多级冷却而最终使溶剂全部回收.

1.2 E-112 冷凝器的腐蚀原因分析

在 99 年大修期间,将 E-112 全部拆开,对其进行全面腐蚀调查.发现 E-112 钛制的管束和折流板均完好.而碳钢制的壳体出现严重腐蚀,许多部位已穿孔.观察发现壳体的腐蚀部位都集中在有折

流板处,并在东西方向程度较重,即正是圆缺形折流板缺口所在方向.壳体中冷凝汽液由下向上沿折流板缺口呈蛇形流动,壳体的腐蚀程度也由下向上逐渐加重. E-112 在结构上从下至上共有 23 块折流板,6 号以上出现腐蚀.表 1 是 E-112 壳体上不同部位的腐蚀情况.图 1 是 E-112 的部分外貌.图 2 是位于 E-112 上支座处(21 号折流板处)的腐蚀穿漏部位,可明显地看到钛制的管束和折流板光滑完好,而碳钢的壳体明显减薄.图 3 是图 2 中壳体内壁切割部位的典型腐蚀形貌.从其上形成的腐蚀坑就可看到冷凝汽液冲刷壳体内壁时的运动方向.冷凝汽液由下向上运动,在壳体内壁产生的腐蚀坑随着与折流板距离的接近,从稀疏到密集,在折流板处冲刷腐蚀出沟槽,进而在沟槽处穿孔.

Table 1 Corrosion occurred in different locations of the shell of the first condenser E-112

折流板编号(由下至上)	腐蚀长度,mm	腐蚀宽度,mm	最小壁厚,mm
21~23	曾腐蚀泄漏,98 年修补过.		
18~20	现场不便测量,估计最小壁厚大约 3 mm 左右.		
16~17	现场不便测量腐蚀面积,个别位置测出最小壁厚分别为 3.7 mm、4.7 mm.		
15	一圈	80	2.7
14	2310 东 2700 西	80	5.6 东 7.1 西
13	2160 东 2700 西	80	6.2 东 7.0 西
12	2160 东 4700 西至北	80	4.0
11	2160 东 2200 西	80	7.0 东 8.3 西
10	2160 东 2200 西	80	7.0 东 8.1 西
9	膨胀节处	—	—
8	1735 东 1710 西	60	9.5 东 9.9 西
7	1735 东 1710 西	60	10.5 东 10.8 西
6	720 东 1650 西	60	11.70 东 11.00 西
1~5	未见腐蚀发生		

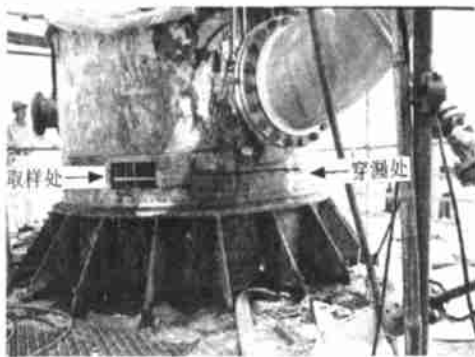


Fig.1 Photo showing perforation of the shell of E-112 condenser



Fig.2 Photo showing corrosion of fluid reflecting plate (From which the samples were cut off) in E-112 condenser

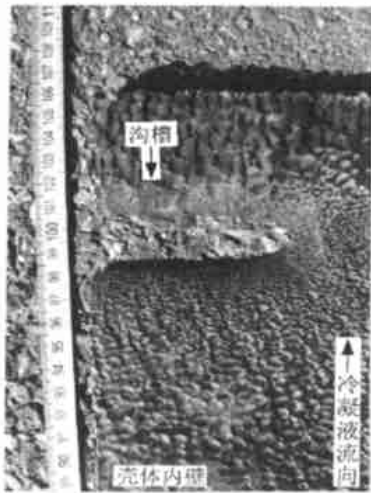


Fig. 3 Corroded inner wall of the shell of E112 condenser

当压力为 0.478 MPa、温度为 154 的冷凝液，以 481580 kg/h 的流量从 E-112 的底部进入后，随着热交换的进行，壳程中部分冷凝液转化为蒸汽，而且汽液流越往上走，形成的蒸汽越多。到顶部出口时出口流量为冷凝液 409343 kg/h、蒸汽 72237 kg/h。冷凝汽液通过折流板处时，流动方向发生变化，流速加快，剧烈地冲刷折流板处的管束、管板和壳体。蒸汽中的部分气泡发生破裂也会产生一定的破坏作用。并且由于冷凝液越往上走，温度越高，蒸汽形成的越多，液流冲刷和气泡破裂的破坏作用更为显著。由于管束、管板的材料为钛材，钛材表面有着致密、结合牢固的氧化膜，而表现出较强的抗冲刷腐蚀能力。而壳体材料是碳钢，其表面氧化膜相对钛材的氧化膜无论是致密程度、还是结合力都差得多，因此极易被冷凝液冲刷掉，或当气泡破裂时而剥离掉。然后新露出来的金属表面又形成新的氧化膜，再被剥离掉。如此反复，不断进行，造成该处形成蚀坑。蚀坑的出现又进一步使得流经此处的汽液流受阻，产生湍

流，而加快材料的腐蚀，结果使壳体穿孔。文献^[2,3]中曾提到在换热器折流板、支承板等处的管子容易产生冲刷腐蚀，且这种腐蚀只能发生在流动介质中和材料不能生成合适的保护膜的情况下。还指出，实际使用经验表明，150 ~ 200 冷凝液对碳钢的冲刷腐蚀最严重。因此，在 E-112 中由于管束、折流板都是钛材，钛表面致密牢固的氧化膜保护其不受冲刷腐蚀，而壳体碳钢的氧化膜是不具备保护作用的，故冲刷腐蚀就只发生在碳钢的壳体上。

2 防护对策

1 合理选材。从对 E-112 壳体冲刷腐蚀的分析来看，选择碳钢作为壳体材料是不适合的。现在 E-112 壳体已换为 304 不锈钢。304 不锈钢能形成以 Cr 为主要组分的钝化膜，因此在冷凝液冲刷作用下应该的是具有较好的抗冲刷腐蚀性能。

2 改进设计。在不影响冷凝器换热效果的前提下，改变折流板与壳壁、折流板之间的距离，以减少冷凝液对折流板处的冲刷。

3 表面防护。通过在承受冲刷的地方施加一定的表面防护，来提高抗冲刷腐蚀的能力。如在折流板处的壳体内壁焊、衬上不锈钢乃至钛，也不失经济有效的方法。

3 结论及建议

E-112 的腐蚀失效是由高温高压的冷凝液对壳体冲刷腐蚀而引起壳体穿孔所致。碳钢不适宜在此工况下作为壳体材料使用。故应合理选材、改进设计以及表面防护。

参考文献：

- [1] 余存焯. 石油化工腐蚀与防护, 1999, 16(1): 28
- [2] 兰州石油机械研究所. 换热器(中). 北京: 轻工业出版社, 1988. 115
- [3] 孙奉仲. 换热器的可靠性与故障分析导论. 北京: 中国标准出版社, 1998. 146