

乙二醇装置初级产品换热器泄漏失效分析及改进经济效益

戴亚州 (江苏省连云港市连云港石化有限公司, 江苏 连云港 222000)

摘要: 近年来, 单套环氧乙烷 / 乙二醇 (EO/EG) 装置的产能逐渐增大, 近 10 年投产的装置环氧乙烷 (EO) 产能普遍超过 60 万吨 / 年。随着装置规模的扩大, 设备的外形尺寸也随之增加, 由此引发的设备问题日益显著。本文针对乙二醇装置中环氧乙烷反应器 (壳牌工艺) 出口初级产品冷却器的换热管泄漏问题, 分析其失效原因进行有针对性改进, 评价改进经济效益。

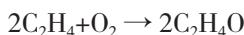
关键词: 乙二醇装置; 泄漏; 换热器; 改进措施; 经济效益

0 引言

环氧乙烷 / 乙二醇装置是典型的化工装置, 其核心设备环氧乙烷反应器 (壳牌工艺) 出口初级产品冷却器的运行状况直接影响装置的能耗、污水处理、安全性和经济性。某石化公司拥有三套该类型装置, 其中两台初级产品换热器曾发生换热管泄漏问题, 本文据此对泄漏失效采取合理改进措施, 以期为类似装置的经济性运行维护提供参考。

1 工艺原理

乙烯法生产环氧乙烷 / 乙二醇的主要工艺原理为: 乙烯在银催化剂的作用下与氧气发生反应, 生成环氧乙烷 (主产品)、二氧化碳及少量副产物。反应过程中产生的高温热量一部分在固定床反应器中被水换热生成高压蒸汽, 另一部分在反应器出口下游的换热器中通过换热生成中压蒸汽。经过换热后的产物气体依次经过二氧化碳脱除、水吸收、气提等工序, 部分生成高纯度环氧乙烷, 剩余部分通过水合反应生成含乙二醇的水溶液。该水溶液经过多效蒸发和精馏, 最终得到一乙二醇、二乙二醇及三乙二醇等产品。主要反应化学方程式如下:



2 设备介绍

2.1 工艺流程及设备参数

初级产品换热器 E-1002 为立式固定管板换热器,

其主要功能是通过锅炉水与环氧乙烷反应器出口的产品气进行换热, 生成中压蒸汽。图 1 为工艺流程图。在正常操作期间, 锅炉给水通过热虹吸原理在中压汽包和换热器壳程之间循环换热。换热器壳程处于满液位操作状态, 高温锅炉水在汽包中闪蒸生成中压蒸汽 (1.4 MPa)。设备操作参数及零部件材质详见表 1、表 2。

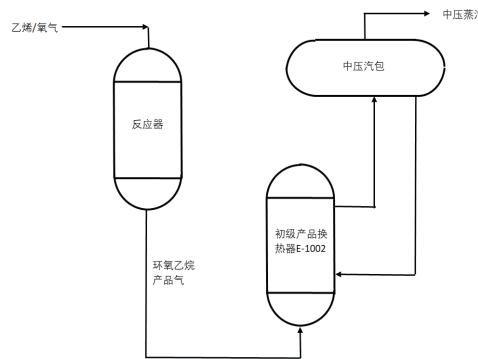


图 1 工艺流程图

2.2 运行及检修情况

装置自 2021 年至 2023 年运行期间, 两台设备先后五次发生泄漏进行检修, 每次检修换热管泄漏情况有如下特点: ①所有换热管泄漏失效的现象一致, 都为径向裂纹 / 断裂; ②裂纹 / 断裂位置处于换热管长度方向一致, 基本在下管板胀接部位上部; ③统计 5 次检修换热管泄漏情况发现, 泄漏的换热管在管板上分布由壳程进口两侧边缘位置逐渐向管板中心位置靠

表 1 设备操作参数

项目	介质	正常工况				尾烧工况	
		设计压力 (MPa)	操作压力 (MPa)	设计温度 °C	操作温度 °C	设计压力 (MPa)	设计温度 °C
管程	循环气	2.05	1.46	330	255/205	1.4	368
壳程	锅炉水	1.8	1.4	210	195	1.7	354

表 2 设备主要尺寸及零部件材质

主要结构尺寸					
换热器内径 (mm)	3700	换热管规格 (mm)	38×2.5×10194	管板厚度 (mm)	254+6
换热器长度 (mm)	18074	换热器重量 (kg)	221264	换热管数量	4273
主要零部件材质					
壳体	Q345R	管板	16Mn IV+S31603	换热管	S31603
膨胀节	Q345R	上 / 下封头	Q345R+S31603	折流板	Q245R

拢, 以及两台换热管分布情况。

对换热器壳程注水并升压至 0.5MPa 查漏, 对检查发现漏水的换热管进行安装塞子焊接堵漏。完后后注水打压至正常操作压力 (1.4MPa)。为保证设备能满足工艺换热需求, 按换热器检修规程要求堵管数量不得超过换热管数量的 10%。因此对后续发现泄漏的换热管采用插管的方式, 换热管内壁与插管外壁的间隙应尽量小, 以达到减少泄漏量的目的。使用此方法的前提是工艺安全上允许壳程介质少量泄漏至管程。

换热器泄漏造成的经济损失: ①正常操作时管程循环气压力高于壳程锅炉给水侧, 循环气中的环氧乙烷窜入至蒸汽系统, 环氧乙烷爆炸极限为 3%–100%, 长时间积聚后易发生爆炸安全事故; ②发现泄漏后调整管壳程压力, 使壳程压力略高于管程压力 (按 10–50kPa 范围开控制), 蒸汽进入工艺气体进入下游系统, 变成凝液废水排除装置。每漏一吨蒸汽需花费 220 (蒸汽费用) +44 (污水处理费用) =264 元, 换热器最高每小时泄漏 45t, 每小时产生经济损失 1.2 万余; ③装置后系统最大可承受泄漏蒸汽量约为 50t/h。超过此限制需停工检修, 装置开停工一次需花费费用约 1500 万余。

3 泄漏原因分析

3.1 工艺催化剂尾烧

生产环氧乙烷的反应机理为气态乙烯与氧气混合后在银催化剂的作用下反应生成环氧乙烷, 反应参数为: 反应器进出口压力为 1.6MPa/1.45MPa, 反应温度为 235°C。在反应过程中银催化剂表面脱落落在反应器下封头堆积。同时反应过程中如乙烯与氧气的混合比例控制不好, 副反应生成丙烯的浓度增加, 在下封头银粉的作用下发生尾烧。根据专利商工艺包中关于尾烧的描述, 发生尾烧时反应气体发生爆燃, 短时间反应器出口 (换热器管程进口) 的气体温度将上升至 660–760°C, 持续 180 秒。

3.2 壳程锅炉水质原因

3.2.1 锅炉水水质超标的危害

电导率: 锅炉水水中含有大量的电解质、杂质等物质, 导致电导率高的主要离子有碳酸根、硫酸根、氯化物、硝酸根、钙离子、镁离子、铁离子等。在操作温度较高时, 生成碳酸钙、碳酸镁等结垢, 降低换热效率。

pH 值危害: 锅炉给水系统金属材质为一般为碳钢材料, 锅炉水 pH 值过低时显酸性对碳钢材料的腐蚀性加强, pH 值过高时, 又容易引起碳钢材料的碱性脆腐蚀。通常电厂的锅炉水 pH 值控制在 9 ~ 11 之间, 化工装

置锅炉水参照这一指标进行控制。同时控制适当的 pH 值可较好的防止水垢生产。本装置使用的 pH 调节剂为中和氨, 采用氨水可在不增加锅炉水中的碱度和盐含量, 同时对整个锅炉给水系统的设备管道进行保护。

溶解氧: 铁手水中溶解氧的腐蚀是一种电化学腐蚀。铁的电极电位比氧的电极电位低, 所以在铁氧腐蚀电池中, 铁是阳极, 遭到腐蚀^[1]。环氧乙烷 / 乙二醇装置的锅炉水主要来源为装置自产的蒸汽凝液, 在除氧气中将氧气去除以保证溶解氧合格。

硬度: 指的是溶解在锅炉水中的镁离子和钙离子的含量。随着锅炉的运行水不断蒸发、浓缩, 镁离子和钙离子和水中的硫酸根、碳酸根发生化学反应生成不溶或难溶于水的化合物 (如碳酸镁、碳酸钙等), 附着在管道、设备内壁。水垢不仅影响换热效果, 导致受热换热管内壁温度升高发生蠕变, 从而导致换热管损坏; 还会引起垢下腐蚀, 金属壁厚减薄, 缩短锅炉系统使用寿命。

磷酸盐: 锅炉水中添加磷酸三钠的主要作用是降低锅炉水的硬度, 避免结垢。主要原理为磷酸根与镁离子和钙离子发生反应, 形成絮状物, 减少结垢的形成。过量的加入磷酸盐, 会发生磷酸盐隐藏^[2], 产生酸性磷酸盐腐蚀。

3.2.2 锅炉水的控制指标及实际分析结果

环氧乙烷 / 乙二醇装置统计了 2024 年 9 个月的锅炉给水化验分析结果。经过对比逐项化验结果, 锅炉给水满足工艺包专利商和国标的相关要求。

3.2.3 锅炉水相位变化影响

换热器壳程正常运行为液相水, 与中压汽包在热虹吸原理下循环并闪蒸产生中压蒸汽。在尾烧发生后, 壳程锅炉水换热后锅炉水温度急剧升高, 导致中压汽包压力快速增长至安全阀起跳泄压。安全阀泄压期间整个热虹吸系统压力下降导致换热器壳程内的高温水汽化, 特别是靠近管程封头的筒体, 锅炉水液相变为汽相, 对换热管产生振动和冲击。

3.3 设备制造原因分析

3.3.1 换热管化学成分分析

对泄漏的换热管取样进行化学成分分析, 化学成分符合 ASME SA312 TP316L 材料的化学成分要求。分析结构详见表 3。因此排除换热管材质问题造成泄漏的情况。

3.3.2 机械性能分析

对换热管取样进行常温和高温机械性能、硬度检测。常温检测结果表明, 该换热管母材常温抗拉强

表 3 化学成分分析结果

项目	元素含量 (%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
式样一	0.015	0.44	1.22	0.018	0.002	16.88	10.02	2.07
式样二	0.016	0.43	1.22	0.017	0.002	16.89	10.06	2.08
ASME SA312 TP316L	0.030	1.00	2.00	0.045	0.030	16.18	10.14	2.3

度、屈服强度、断后伸长率、硬度均符合 ASTM SA312 TP316L 材料的要求。高温短时拉伸试验结果表明, 该换热管材料在 600℃ 和 700℃ 下仍然具有较好的强度和韧性, 断口为明显的韧窝结构, 为韧性断裂, 因此分析认为换热管在温度达到 600℃~700℃ 时, 不会发生沿晶脆性断裂, 本次换热管裂纹不是高温脆性断裂纹。

对换热管裂纹断口进行微观观察和能谱分析, 发现裂纹启裂于换热管表面。断口沿晶准解理断裂形貌, 表面被腐蚀产物覆盖, 能谱分析显示断口表面腐蚀产物中检测到 K、Ca、P 元素, 其中 K 含量检测值为 0.77~1.46%wt, Ca 含量检测值为 0.57~1.39%wt, P 含量检测值为 0.79~1.19%wt。根据检测结果推断换热管裂纹为启裂于外表面(壳程侧)的碱应力腐蚀裂纹。

3.3.3 封头热处理对不锈钢的影响

因管程输送介质含有环氧介质, 根据标准要求输送毒性高化学介质, 设备管箱组焊完毕、管板堆焊好过渡层、管板与管箱组焊完成后均应进行消除应力热处理, 热处理温度取基层材料适用的下限。根据热处理相关标准规范封头基层材料为 Q345R, 封头与管板焊缝热处理温度为 600℃。根据相关研究, 奥氏体不锈钢在敏感温度 550~850℃ 长时间停留易晶间腐蚀。在筒体焊缝热处理时, 靠近筒体的换热管受辐射热影响温度升高。原制造厂可能因热处理设施的原因, 降低了热处理温度至 570℃, 根据规范要求需相应延长, 增加了换热管发生晶间腐蚀的风险。

3.4 原因分析结果

此台换热器换热管发生裂纹泄漏的原因为裂于外表面(壳程侧)的碱应力腐蚀, 裂纹形成过程如下: 换热管胀接部位因异常工况(尾烧急剧升温)发生大变形, 导致贴胀部位松脱, 换热管与管板管孔形成缝隙。缝隙形成后在运行过程中, 虽锅炉水质符合国标, 但在壳程侧靠近管板部位随着水的不断蒸发, 锅炉水中的碱性物质(Na、K、Ca 盐)在缝隙中受热浓缩, 从而导致高温下产生碱应力腐蚀开裂。

4 改进措施及经济性评价

针对上述分析的可能造成换热管断裂失效的原因进行改进, 相关措施如下: ①更换换热管材质: 由 S31603 更换为 S32168, 增加稳定元素钛(Ti), 提

高换热管耐高温性能; ②增加管板边缘刚度: 在换热面积余量允许情况下, 靠近筒体两侧的换热管布管减少 2~3 排。经过核算, 新换热器换热管数量由 4237 根减少为 3945 根; ③增加壳程锅支撑板数量: 新换热器壳程支撑板数量由 4 块增加到 8 块, 板间距由 1275mm 缩减至 850mm, 降低壳程锅炉水汽化对换热管产生冲击振动; ④改变锅炉水进口分布器型式: 因壳程底部靠近管板部位锅炉水流动性交底, 锅炉水蒸发碱性元素浓缩急剧, 将壳程锅炉水进口的分布器型式由防冲档杆改为防冲挡板, 改变水流到方向; 同时将壳程底部排污导淋的位置由离管板 200mm 改为在管板侧边中间开孔, 定期排放壳程底部锅炉水, 降低碱性离子浓度; ⑤严控热处理温度/时间: 严格按图纸要求热处理温度按板材下限控制, 减少热处理保温时间, 降低温度对不锈钢管敏化影响, 降低发生晶间腐蚀的可能; ⑥精细工艺操作: 在催化剂装填时严格控制催化剂粉尘量。同时在工艺操作过程中, 按专利商要求严格控制副反应生成的丙烯浓度, 发现丙烯浓度异常上涨及时降低装置负荷或停工, 避免尾烧等异常工况发生; 定期停工打开反应器清理封头底部积聚的催化剂粉尘; ⑦经济性评价: 在新换热器设计制造时充分考虑了以上改进措施, 同时在工艺操作时精细调整, 新换热器更换投入超一年, 未发生换热管泄漏等, 有效的保证了装置的平稳生产, 按每年节省维修 2 次(单次维修时长 15 天), 可增加产能约 1500t, 每吨效益按 1000 元计算, 产生效益 2250 万元。

5 结论

通过改进换热管材质、优化设备结构和工艺操作, 有效解决了乙二醇装置初级产品换热器的泄漏问题, 确保了装置的平稳运行和经济效益。

参考文献:

- [1] 李茂东, 许崇武, 等. 锅炉磷酸盐处理的发展及平衡磷酸盐处理 [J]. 四川电力技术, 1999(3):10~14.
- [2] 秦丽雁, 张寿禄, 宋诗哲. 典型不锈钢晶间腐蚀敏化温度的研究 [J]. 中国腐蚀与防护学报, 2006, 26(1):1~5.

作者简介:

戴亚州(1987—), 男, 汉族, 江苏灌云县人, 大学本科, 中级工程师, 研究方向: 化工厂设备管理与维修。