DOI:10.11973/fsyfh-202404018

某硫冷凝器管束的腐蚀原因

王奕璇¹,程学军²,石李明²,张宏飞¹,佘 锋³,包振宇¹,孙 亮⁴

(1. 中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心,洛阳 471032;2. 中国石油化工股份有限公司 安庆分公司,安庆 246000;3. 中国石化工程建设有限公司,北京 100101;4. 中海油惠州石化有限公司,惠州 516086)

摘 要:以某炼化公司4万t/a硫磺装置酸性气燃烧炉出口过程气一级冷凝冷却器的腐蚀为例,通过前期试漏试验、腐蚀减薄穿孔区域形貌观察、腐蚀产物化学成分分析、介质流态流速数值模拟等一系列方法评估了腐蚀原因。结果表明:该硫冷凝器管束发生腐蚀穿孔的主要原因是壳程介质没有提前除氧且 pH 控制不当导致的氧腐蚀和碱腐蚀,依据分析结果提出了相应的防腐蚀措施。

关键词: 失效分析;硫冷凝器;氧腐蚀;流体力学模拟;碱腐蚀

中图分类号:TG174 **文献标志码:**B **文章编号:**1005-748X(2024)04-0106-05

原油劣质化日益加剧,其中的硫、酸含量不断增高,炼油装置冷换设备饱受腐蚀问题困扰。硫磺回收装置作为炼化企业必不可少的回收系统之一^[1-2],其 燃烧炉后冷凝冷却系统的腐蚀泄漏隐患较大。硫冷器的泄漏会降低换热效率,腐蚀严重时更会导致装置 停工进而影响整体生产效率^[3-4]。某炼化企业的酸性 气燃烧炉出口过程气的一级冷却器泄漏,停工将其切 出,通过打压试漏、腐蚀形貌观察、腐蚀产物成分分 析、流态流速数值模拟等,分析了冷凝器减薄穿孔的 位置及发生腐蚀的原因,并提出了相应的控制措施。

1 概 述

1.1 管束服役情况

该硫磺装置一级冷凝冷却器 E2502 投用日期 为 2009 年 7 月,位于酸性气燃烧炉出口后过程气管 道。2020 年 9 月,该硫冷凝器 19 根管道发生泄漏, 将泄漏管道堵住后继续投入使用。2021 年 3 月 E2502 管束再次发生泄漏,切出后射流清洗,并进行 打压试漏,现场照片如图 1~3 所示。

E2502 泄漏管束管板角焊缝焊接良好,未发现 明显的缝隙和腐蚀问题。综合两次泄漏结果发现, 泄漏管束分布规律性不强且范围较广,上、中、下部 均有。观察清洗后管束入口处内壁发现,其内壁局 部 附着有红褐色锈蚀(如图2所示),初步判断为铁

收稿日期:2021-12-25



图 1 射流清洗前泄漏管束位置 Fig. 1 Leakage tube bundle position before jet cleaning





的腐蚀产物。在打压试漏时,水从泄漏管束的管口 向外涌出,如图 3 所示。现场抽出泄漏管束及其邻 近管束以及历史泄漏管束,发现腐蚀位置均位于管 束与管板连接段(即管束胀接段)的末端。从管束的 壳程侧外观来看,腐蚀区域较光滑没有明显垢物覆 盖,腐蚀减薄部位有明显的波浪纹型沟壑,穿孔处紧 邻管束胀接段,如图 4 所示。壳体开天窗后观察发 现,第一排管束均呈现侧下方减薄特征,部分管束穿 孔,如图 5 所示。管束其余部位无明显腐蚀迹象。 根据检查结果,截取 3 根腐蚀管道(近管束胀接段

通信作者:王奕璇(1994一),工程师,硕士,从事炼油化工腐 蚀与防护相关工作,13213617217,wangyixuan. segr @ sinopec.com



图 3 打压试漏时管束泄漏情况

Fig. 3 Tube bundle leakage during pressure test





图 4 管束腐蚀减薄及穿孔形貌

Fig. 4 Corrosion thinning and perforation morphology of tube bundle



图 5 开天窗后上方第一排管束减薄部位及形貌 Fig. 5 Thinning position and morphology of the first row of tube bundles above the skylight

300 mm)进行深入分析。

1.2 管束的基本信息

E2502 管束的壳程基本信息见表 1。之前的停 工检修结果表明,E2502 管束的壳程、管箱、接管角 焊缝等均符合生产要求,但由于其为固定管板式换 热器,检修时无法测量管束壁厚。

E2502 管束的壳程介质为凝结水,水质分析结果 见表 2,各项参数的监测频率为1次/d。由表 2可见, 水质基本符合标准要求。壳程介质进口流量设计值 为 2 571 kg/h,实际流量约为1 822 kg/h,低于设计值。

表1 管束的壳桯基本信息

Tab.1 Basic	information	of	tube/	'shell	side
-------------	-------------	----	-------	--------	------

管/売程	介质	操作温度/ ℃	操作压力/ MPa	材质及壁厚/ mm
管程	过程气	进 308/ 出 159	0.05	管束 10 号钢 (Φ38×3.5),管箱 16MnR 钢(壁厚 16,管箱耐酸衬里)
壳程	凝结水/ 蒸汽	进 100/ 出 155	0.43	売体 16MnR 钢 (壁厚 16)

表 2 壳程介质的水质分析结果

Tab.2 Water quality analysis results of medium in shell side

项目		总硬度/	磷酸盐/
	рп	$(\mu \text{mol} \cdot L^{-1})$	$(mg \cdot L^{-1})$
要求	9~11	—	$5 \sim 15$
平均值	9.65	2.19	9.37
最小值	9	0.32	1.4
最大值	11.72	7.58	31.8
合格率	100%	100%	98%

E2502 管束的管程过程气分析结果见表 3,监 测频率为1次/周。由表 3 可见:过程气中含有少量 酸性气,同时也含有硫蒸气,高温下会对管束造成一 定程度的腐蚀^[5-6]。

表 3 过程气的分析结果

Tab.3 Analysis results of process gas

而日		体积分	∽数/%	
坝日	CO_2	H_2S	COS	SO_2
平均值	9.65	1.83	0.53	0.53
最小值	2.83	0.71	0.28	未检出
最大值	17.54	5.26	1.28	0.53

2 理化检验与结果

对收集的 E2502 泄漏管表面的腐蚀产物(1 号)、液位计管道内腐蚀产物(2 号)及壳体底部腐蚀 产物(3 号)进行分析。

2.1 离子色谱分析结果

3 种腐蚀产物研磨后各取1g制成50 mL混合 水溶液,经过超声等使之充分混合后,再静置并过 滤,取上层清液进行 pH 检测和离子色谱分析,结果 见表4。

由表4可见:3种腐蚀产物溶液的pH都呈酸性,尤其3号腐蚀产物溶液的pH最低,这是因为管 束腐蚀穿孔后,管程的硫磺泄漏到壳程侧产生 FeS₂,FeS₂接触空气后,会氧化生成连多硫酸,导致 pH降低。表4中3号溶液的SO₄²⁻含量较高,印证 了上述判断。

表 4 3 种腐蚀产物混合液的 pH 及离子色谱分析结果

Tab.4 Analysis results of pH and ion chromatography of three mixed solutions of corrosion products

府加立航护已	ъЦ	质量浓度/(mg・L ⁻¹)							
肉瓜)初编与	hu	CH_3COO^-	$HCOO^{-}$	Cl^{-}	SO_{3}^{2-}	$\mathrm{SO_4}^{2-}$	CO3 ²⁻	NO_3^{-}	$C_2 O_4^{2-}$
1	5.70	/	/	3.10	/	1.37	2.06	0.63	/
2	4.37	1.59	0.46	3.07	/	28.6	4.54	2.03	/
3	2.93	1.05	0.25	5.21	/	331	5.75	/	/

2.2 XRD 分析结果

由图 6 可见:泄漏管道表面腐蚀产物(1号)组 成主要为 Fe₃O₄、FeO;液位计管道内腐蚀产物(2 号)组成主要为 Fe₃O₄;E2502 壳程筒体底部腐蚀产 物(3号)组成主要为 Fe₃O₄和 FeS₂,推测 FeS₂应 为管道泄漏后与管程介质硫反应的产物。由于3种 腐蚀产物中都含有铁的氧化物,判断腐蚀发生于壳 程蒸汽侧。



图 6 3 种腐蚀产物的 XRD 图谱

Fig. 6 XRD patterns of three kinds of corrosion products

2.3 EDS 分析结果

由表5可见:泄漏管道表面腐蚀产物组成均主 要为Fe和O,其中壳程筒体底部的腐蚀产物中还有 少量的 S。EDS 结果与 XRD 结果吻合,3 种腐蚀产 物均主要为铁的氧化物。

表 5 3 种腐蚀产物的 EDS 分析结果

Tab.5 EDS analysis results of three corrosion products

腐蚀产物	质量分数/%						
编号	Fe	0	S	Mn	Si	Al	
1	81.84	15.39	_	2.03	0.42	0.32	
2	73.82	22.91	1.20	1.15	0.56	0.35	
3	70.46	21.88	7.66	_	_	_	

2.4 显微组织

对管道穿孔部位和腐蚀减薄部位取样并进行显 微组织观察。由图7可见:穿孔管道晶格组织正常, 腐蚀减薄区域和未腐蚀区域金相组织类似。因此排 除材质劣化导致的腐蚀问题。



(a) 腐蚀减薄区

图 7 管束腐蚀减薄区域及未腐蚀区域的显微组织(200×)

Fig. 7 Microstructure of the corrosion thinning area(a) and uncorroded area (b) of the tube bundle

2.5 化学成分分析

取管道穿孔部位(a)和腐蚀减薄部位(b)材料进 行化学成分分析。由表6可见:试样化学成分合格, 因此排除材料化学成分劣化造成的腐蚀问题。

3 数值模拟

结合该硫冷器工艺参数进行流体力学数值模 拟,分析内部流速、温度分布和相变对腐蚀的影响。

3.1 温度分布

由图 8 可见:管板壳程侧壁的温度分布呈中间 温度低,两侧温度高的规律:管束外壁从管程入口至 管程出口方向整体呈温度降低趋势:从壳程入口至 出口方向,整体呈温度升高趋势。

Tab. 6	Chemical	composition	of	failed	tubes
1 a.v. v	Chemicar	composition	UI.	rancu	luncs

西日				质量分	▶数/%			
项目 -	С	S	Р	Si	Mn	Cr	Ni	Cu
GB/T 699-2015	0.07~0.13	≪0.035	≪0.035	0.17~0.37	0.35~0.65	≪0.15	≪0.3	≪0.25
а	0.086	0.008 4	0.013	0.243	0.550	0.038	0.041	0.146
b	0.096	0.006 3	0.012	0.249	0.511	0.057	0.036	0.114

3.2 流速分布

由图 9 可见:壳程两侧流速较低、壳程中间流速

较高,但整体上流速都很低。低流速不利于介质传 热,容易导致热量在某一区域聚集,从而加剧壳程水



图 8 温度分布云图

Fig. 8 Cloud diagram of temperature





的气化,造成严重的腐蚀问题。

3.3 气相体积分布云图



4 讨 论

4.1 腐蚀原因

4.1.1 溶解氧腐蚀

失效管束介质为冷凝水,按照 GB 1576—2008 《工业锅炉水质》标准,其氧的质量浓度应低于 0.1 mg/L,否则水中的溶解氧会与金属发生电化学 反应,铁作为阳极失电子,氧气作为阴极得电子,造成 电化学腐蚀,最终生成产物为 Fe₃O₄,见式(1)~(5), 本工作中 XRD 结果显示,腐蚀产物中均含有 Fe₃O₄。

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^{-} \tag{1}$$

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$$
 (2)

$$\operatorname{Fe}^{2+} + 2\operatorname{OH}^{-} \rightarrow \operatorname{Fe}(\operatorname{OH})_2$$
 (3)

$$4 \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} + \text{O}_2 = 4 \text{Fe}(\text{OH})_3$$
 (4)

$$Fe(OH)_2 + 2Fe(OH)_3 = Fe_3O_4 + 4H_2O$$
 (5)

如图 10 所示,换热管侧下方是气体体积分数最高的区域,这是因为与气体接触的部位换热效率较低,管束侧下方金属壁温更高,更易发生高温氧腐蚀。除此之外,当介质 pH 小于 10 时,极易发生氧腐蚀^[7],而由表 2 得知,介质 pH 平均值为 9.65,这也为氧腐蚀的加速创造了条件。

4.1.2 碱腐蚀

在壳程侧的运行条件具有极强的碱腐蚀性。水气 化的瞬间会在管壁上形成较高浓度的碱液。如图 10 所示,换热管侧下方发生腐蚀穿孔。但碱腐蚀一般发 生在垢下或腐蚀产物下的焊缝处,会形成局部性沟槽 或不规则的溃疡型特征,其上附有腐蚀产物^[8-11],与 E2502腐蚀管束表面形貌不一致。因此碱腐蚀可能会 对此腐蚀管束产生一定影响,但不是主要原因。

4.2 防腐蚀措施

(1)增加壳程介质(凝结水)的氧含量检测,如 持续超标应对凝结水再次除氧,保证溶解氧质量浓 度在标准范围内(溶解氧≪0.10 mg/L)。

(2)保证硫冷器按照设计工况运行,尤其是凝 结水流量,从而减缓液态水的气化速率。

(3) 排查类似服役环境中的蒸汽发生器或锅 炉,制定检维修计划。

(4) 硫冷器制造时,应增加管束与管板连接处 管束的壁厚。

(5) 停工期间开展超声内旋转检测(IRIS),根

• 109 •

由图 10 可见,气相体积分数最大处位于管束下 方两侧,模拟结果与现实腐蚀部位吻合。

据检测结果提前进行修复或备货更换。

5 结论与建议

(1) 经分析检测,3 种垢样的主要成分皆为铁 的氧化物 Fe₃O₄。腐蚀部位较光滑,减薄部位有明 显的波浪纹沟壑,未发现裂纹,有明显的蚀坑和穿 孔,管束附着红褐色锈蚀。由数值模拟分析结果可 知,管程外壁侧下方是气相包裹最久的区域,此区域 换热效率较低,在此条件下金属易发生高温氧腐 蚀^[12-13]。建议严格检测并控制水中氧含量。

(2) 壳程介质 pH 符合标准要求,但也会出现 pH 大于 11 的情况。凝结水碱性较低,但在管程入 口侧温度较高,凝结水在此处蒸发、浓缩,也存在碱 腐蚀的可能^[14],建议严格控制 pH。

(3)失效管束腐蚀减薄区域和未腐蚀区域金相 组织基本相似,且腐蚀减薄区的化学成也符合标准 要求,因此排除材质因素导致的腐蚀问题。

(4)该炼油企业4万t/a硫磺装置一级冷凝冷却器E2502于2009年7月投用至今已服役两个周期,设备使用时间较长,腐蚀因素产生累计效应也是导致设备失效的原因之一。企业应定时检测,提前备货,定期更换硫冷器。

参考文献:

- [1] 吴基荣,毛红艳.高含硫天然气净化新工艺技术在普光 气田的应用[J].天然气工业,2011,31(5):99-102,125.
- [2] 孟超,郭欣.酸性水汽提及硫磺回收工艺的研究及应用

研究[J].环境科学与管理,2013,38(5):104-108,185.

- [3] 王团亮.高含硫天然气净化装置硫冷器失效分析及防护 [J].石油化工腐蚀与防护,2019,36(6):41-43,61.
- [4] 亓婧,李煌,许述剑,等.天然气净化装置硫冷器腐蚀失效分析[J].石油化工设备技术,2012,33(5):44-46,71.
- [5] 张成祥.硫回收装置硫冷器腐蚀分析及解决办法[J]. 大氮肥,2010,33(6):374-376.
- [6] 高向东,朱有志,陈世陵,等.炼厂硫腐蚀的典型案例分 析及解决措施[J].腐蚀与防护,2002,23(5):214-216.
- [7] 李强. 热水锅炉的氧腐蚀及除氧措施[J]. 现代制造技 术与装备,2021,57(3):140-141.
- [8] 石强,吴万志,戴海辉.热水锅炉氧腐蚀原因分析[J]. 油气田地面工程,2008,27(6):83.
- [9] 刘元,朱国斌,孙国锋.某锅炉对流管泄漏失效分析 [J].腐蚀与防护,2020,41(4):69-72,78.
- [10] YANG C,LI X N,WANG Y N,et al. Failure analysis and protection of oxygen corrosion of reheater tube in a power plant[J]. E3S Web of Conferences, 2021, 261:02027.
- [11] 王峰,何韬.蒸汽锅炉氧腐蚀的原因及预防措施[J]. 化工管理,2020(30):139-140.
- [12] 刁呈振,沈国香.蒸汽锅炉氧腐蚀的原因及其预防措 施探讨[J].中国高新技术企业,2014(7):76-77.
- [13] 陈思源.锅炉局部腐蚀分析和防治措施[J].节能, 2010,29(2):78-80.
- [14] PERNAJE S, BHAT I J, MADDANI M R. A chemical and electrochemical investigation on mitigation of acidic and alkaline corrosion for Al-63400 alloy using tender cocoa pod extract[J]. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, 2021, 7(3):120.

Corrosion Reason of a Sulfur Condenser Tube

WANG Yixuan¹, CHENG Xuejun², SHI Liming², ZHANG Hongfei¹, SHE Feng³, BAO Zhenyu¹, SUN Liang⁴

(1. Luoyang R&D Center of Technology, Sinopec Engineering (Group) Co., Ltd., Luoyang 471032, China;

2. Sinopec An'Qing Chemical Industry Co., Ltd., An'qing 246000, China;

3. Sinopec Engineering Construction Co., Ltd., Beijing 100101, China;

4. CNOOC Huizhou Refining & Chemical Company, Huizhou 516086, China)

Abstract: Taking the corrosion of the first stage condensate cooler at the outlet of the acid gas combustion furnace in a 40 000 t/a sulfur refining company as an example, the corrosion cause was evaluated through a series of methods such as preliminary leak test, observation of the morphology of the corrosion thinning perforation area, analysis of the chemical composition of corrosion products, and numerical simulation of the flow rate of the medium. The results indicate that the main reason for the corrosion perforation of the sulfur condenser tube bundle was the oxygen corrosion and alkali corrosion caused by the shell side medium not being deoxidized in advance and improper pH control. Based on the analysis results, corresponding anti-corrosion measures were proposed.

Key words: failure analysis; sulfur condenser; oxygen corrosion; hydrodynamics simulation; alkali corrosion

• 110 •