

2012年 压力容器使用管理学术会议 论文集

2012NIAN YALI RONGQI
SHIYONG GUANLI XUESHU HUIYI
LUNWENJI

中国机械工程学会压力容器分会
合肥通用机械研究院 编



合肥工业大学出版社
HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

2012 NIAN YA LI RONG QI SHI YONG GUAN LI XUE SHU HUI YI LUN WEN JI

2012年

压力容器使用管理学术会议 论文集

中国机械工程学会压力容器分会 编
合肥通用机械研究院

合肥工业大学出版社

本书是 2012 年压力容器使用管理学术会议的论文集萃,主要反映了我国压力容器使用管理方面的研究成果、技术发展动向、检测检验、失效分析和工程实践经验,具有很强的实用性,对我国压力容器的使用管理具有指导意义。

本书适用于全国石油化工、炼油、化工等行业的工程技术人员,以及从事压力容器研究、制造、使用、检验、安全监察的科技人员、高等院校的专业教师等。

图书在版编目(CIP)数据

2012 年压力容器使用管理学术会议论文集/中国机械工程学会压力容器分会,合肥通用机械研究院编. —合肥:合肥工业大学出版社,2012. 10

ISBN 978 - 7 - 5650 - 0949 - 5

I. ①2… II. ①中…②合… III. ①压力容器—设备管理—学术会议—文集 IV. ①TH49 - 53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 241031 号

2012 年压力容器使用管理学术会议论文集

中国机械工程学会压力容器分会 合肥通用机械研究院 编

责任编辑 孟宪余

出 版	合肥工业大学出版社	版 次	2012 年 10 月第 1 版
地 址	合肥市屯溪路 193 号	印 次	2012 年 10 月第 1 次印刷
邮 编	230009	开 本	889 毫米×1194 毫米 1/16
电 话	总 编 室:0551—2903038 市场营销部:0551—2903198	印 张	13 彩插 1 页
网 址	www. hfutpress. com. cn	字 数	393 千字
E-mail	press@hfutpress. com. cn	印 刷	合肥星光印务有限责任公司
		发 行	全国新华书店

ISBN 978 - 7 - 5650 - 0949 - 5

定价: 68.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社市场营销部联系调换。

目 录

1. 石化装置长周期运行的影响因素及对策	吕运容 朱建新 陈 炜(1)
2. 加氢装置奥氏体不锈钢避免应力腐蚀的措施	顾望平(7)
3. 环烷酸对减压塔顶空冷腐蚀的影响及对策	张崇林 丁明生(12)
4. 乙烯装置长周期运行条件下的设备安全性及可靠性保障	王 辉 贾国栋 郭春立 王凤阳(17)
5. 石化装置基于完整性分析的系统风险评估技术	陈 炜 庄力健 朱建新 方向荣 乔光谱(21)
6. 蒙特卡罗仿真在安全联锁系统可靠性评估中的应用	方向荣 朱建新 庄力健 亢海洲 袁文彬(28)
7. 焦化炉燃烧工艺参数优化及性能评价研究	蒋良雄 王元华 余 潇 徐 宏 谭金龙(35)
8. 基于修正 θ 投影法的 Cr25Ni35Nb 炉管材料蠕变寿命的预测	刘建杰 巩建鸣 姜 勇 沈利民 耿鲁阳(44)
9. 螺旋椭圆管换热器壳程传热与阻力特性的数值计算研究	杨 胜 张 莉 徐 宏 刘小春(50)
10. 加氢反应器现场组焊技术	孙光磊(57)
11. 液氨球罐全面检验及缺陷处理	高继兰 杨建林(63)
12. 关于在用球罐缺陷的处理及安全性评述	汤建美(67)
13. 液态烃球罐区安全隐患治理与效果分析	张宏亮(75)
14. 蒸压釜检验发现问题的原因分析及相关处理措施	张学岭(79)
15. 大型石化装置风险管理体系的构建与实施	戴 澄 王 光 贾国栋 王 辉(82)

16. 对蒸馏装置安全风险的分析 李志峰 陈彦泽 刘 文(92)
17. 常减压蒸馏装置易腐蚀部位损伤机理分析及对策
..... 李 伟 李 飞 史 进 王 辉 李志峰 杜晨阳 刘 文(99)
18. RBI 技术在连续法聚丙烯装置的应用 王昌飏 郑建华 宋运通(104)
19. 柴油加氢改质高压换热器铵盐结晶对策与分析 张鹏飞 王小东(112)
20. 高强钢液化气球罐声发射检测 阙莉莉 易 容(117)
21. 基于风险控制的汽车罐车使用管理 薛小龙 汤晓英 丁建勋(123)
22. 常压储罐群动态风险管理体系的研究与应用
..... 王伟华 王 辉 贾国栋 李光海 史 进(128)
23. 乙二醇装置蒸发段的腐蚀与选材 王 东 胡久韶(133)
24. 炼化行业设备选用 06Cr19Ni10 材质的常见误区
..... 史 进 陈秋平 杜晨阳 姜海一 王 辉 贾国栋(136)
25. 醚后碳四对设备管道的腐蚀与控制 钱 卫(142)
26. 火炬线超标缺陷合于使用评价 陈照和 苏 洋 邢 健(149)
27. 加热炉进料线局部管件减薄合于使用评价 陈照和 苏 洋 邢 健(155)
28. 制氢站吸附器疲劳及表面裂纹容限分析
..... 李 翔 毛华群 王伟华 闫 河(162)
29. 氢气压缩机连杆螺栓断裂原因分析
..... 杜晨阳 史 进 刘 文 李志峰 李 伟 王 辉(168)
30. 某干燥机电机轴断裂原因分析 李云振 刘 文 姜海一 赵文静(174)
31. 由发电机进水支座盘根甩水引起的事故原因分析及对策
..... 邹 鹏 陈强飞 任 飞(180)
32. 浅谈 ND 钢钢管的焊接技术 董 钧 常政刚 刘 剑(185)
33. 安全阀长周期运行模式探讨
... 谢国山 赵敏珍 姜海一 李 凡 钱晓龙 李智慧 康晓鹏 苏 洋(187)
34. 关于液化气体汽车罐车安全阀泄漏处理措施与技术改造探讨
..... 张选良 王 昕 王正科 张 诚(190)
35. 安全泄压装置制造及使用的探讨 徐维普(197)
36. 在用压力管道安全运行管理 杨俊来(202)

石化装置长周期运行的影响因素及对策^①

吕运容 朱建新 陈 炜

(国家压力容器与管道安全工程技术研究中心(合肥通用机械研究院),安徽 合肥 230031)

摘 要:提高石化装置的长周期运行水平是当前我国石化行业面临的重要问题。分析研究了我国石化装置长周期运行的现状及影响因素,提出了石化装置安全长周期运行的对策,有效控制长周期运行的风险,对我国石化装置安全长周期运行具有指导意义。

关键词:长周期;石化装置;风险;影响因素

The Effect Factors and Solution of Long-Term Operation of Petrochemical Process Unit

Lv Yunrong Zhu Jianxin Chen Wei

(National Technology Research Center on PVP Safety Engineering
(Hefei General Machinery Research Institute), Anhui Hefei 230031)

Abstract: Improving of the long-term operation of Chinese petrochemical installations is absolutely important recently. The effect factors of long term operation of petrochemical unit have been studied, and the solution was proposed. The solution is helpful for the improvement of long-term operation and risk control in petrochemical industry.

Keywords: Long-term operation; Risk; Petrochemical unit; Effect factors

石化工业是能源工业和基本原材料工业,在国民经济中具有重要的地位,是支撑国民经济持续、健康发展的重要力量。随着我国经济的快速发展,对能源的需求量增大,石油化工发展迅猛。截至 2009 年中国炼油能力增至 4.83 亿吨/年,中国成为仅次于美国的全球第二大炼油国。石化装置的安全长周期运行将直接影响我国能源安全与经济的发展。

随着我国石化市场的开放,石化行业竞争日益加剧。延长装置的运行周期,提高生产效率,降低生产成本,是国内外石化企业提高竞争力的有效途径。目前我国石化装置的运行周期与国外先进企业相比,有明显差距。国外先进石化企业主要生产装置运行周期达到“四年一修”或“五年一修”,而我国还维持在“三年一修”的水平,提高石化装置的长周期运行水平是当前我国石化行业面临的重要问题。

1 国内外主要生产装置运行周期对比

国外先进炼化企业的生产装置运行周期远比我国的长。日本政府允许石化企业从 1998 年开始实行“四年一修”,欧洲国家和美国政府在 20 世纪 80 年代就同意石化企业可以实行“四年一修”、“五年一修”。从

① 基金项目:国家科技支撑计划课题(2012BAK13B03)

2004 年与 2010 年的统计数据可看出,国内外石化装置的运行周期均在不断延长,但我国石化装置的运行周期始终与国外保持在 2 年左右的差距。2004 年的统计数据表明(表 1),常减压装置中东为 56.6 个月,澳大利亚为 63.8 个月,东南亚为 43.9 个月,基本达到“四年一修”,而我国的平均水平为 29.9 个月;催化裂化装置中东为 41.6 个月,澳大利亚为 39.1 个月,东南亚为 41.9 个月,达到了“三年一修”,而我国的平均水平为 27.1 个月;加氢裂化装置中东为 36.5 个月,东南亚为 34.6 个月,达到了“三年一修”,而我国的平均水平为 27.7 个月;催化重整装置中东为 46.8 个月,澳大利亚为 56.4 个月,东南亚为 42.5 个月,达到了“四年一修”,而我国的平均水平为 30.4 个月;焦化装置中东为 39.2 个月,日本为 32.1 个月,达到了“三年一修”,而我国的平均水平为 25.2 个月。2010 年的统计数据表明(表 2),国外炼油装置已达至“四年一修”至“五年一修”,而我国是“三年一修”的水平。乙烯装置亚太地区为 40 个月,欧洲为 62 个月,拉丁美洲为 54 个月,北美洲为 67 个月;我国的平均水平为 48 个月左右,茂名 1# 乙烯曾连续运行 79 个月 21 天。

由此可见,与国外先进水平相比,主要生产装置的运行周期与国外先进水平普遍相差 1~2 年,最长的达 4 年。

表 1 国内外炼油主要装置运行周期对比

单位:月

	蒸馏	催化裂化	加氢裂化	催化重整	焦化	备注
国外	44~56	41	35	42~56	32~39	三年一修至四年一修
国内	30	27	27	30	25	二年一修至三年一修

表 2 国内外炼油主要装置运行周期对比

单位:年

	蒸馏	催化裂化	加氢裂化	催化重整	焦化	备注
国外	5~8	4~5	4~5	4~5	5~7	四年一修至五年一修
国内	3~4	3	3	4	3	三年一修

2 影响装置长周期运行的关键因素

装置长周期运行与装置的设计、制造安装、使用维护等各个环节密切相关,也与设备、工艺技术、操作维护、检维修、设计、物资供应、工程等各个专业的管理密切相关。也就是说,影响装置长周期运行的因素涉及装置从设计到报废的全过程,以及从工艺、设备管理到使用维护的方方面面,是一项系统工程。抓住关键因素,解决影响石化装置长周期运行的主要问题,是实现装置长周期运行的关键。下面从石化装置非计划停工的原因分析入手,查找影响装置长周期运行的关键因素。

2.1 长周期运行影响因素分析

统计分析了我国某大型石化主要生产装置发生非计划停工 119 次,共 869.35 天。因设备原因造成的非计划停工 80 次、585.57 天,分别占总停工次数和天数的 67.22%、67.35%;因工艺原因造成的非计划停工 26 次、195.89 天,分别占总停工次数和天数的 21.85%、22.53%;因误操作原因造成的非计划停工 6 次、58.4 天,分别占总停工次数和天数的 5.04%、6.73%;因公用工程故障造成的非计划停工 7 次、29.35 天,分别占总停工次数和天数的 5.88%、3.38%(表 3、图 1)。

表 3 各种原因导致非计划停工所占比例

原因 项目	设备原因	工艺原因	误操作	公用工程故障
次数(次)	80	26	6	7
所占比例(%)	67.22	21.85	5.04	5.88

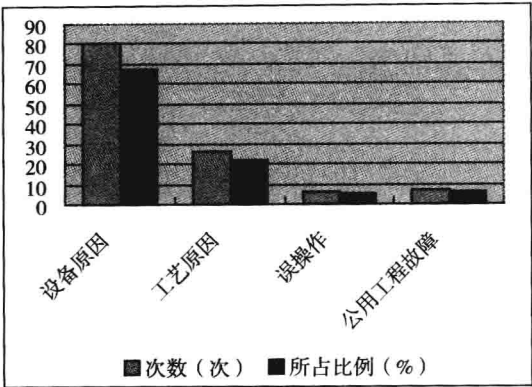


图1 各种原因导致非计划停工所占比例柱状图

从上述数据可以看出,引起非计划停工的首要原因是设备故障,其次是工艺故障,第三是公用工程故障,第四是误操作。

2.2 设备故障因素详细分析

为了进一步分析导致装置非计划停工的设备原因,把2000年至2004年4月由于设备原因造成集团公司所属炼化企业炼油常减压、催化裂化、加氢裂化、延迟焦化和催化重整五大类主要生产装置发生的80次非计划停工按不同的原因进行分类(表4、图2)。

表4 非计划停工按故障分类表

项目 原因	次数(次)	所占比例(%)	备注
腐蚀、冲刷、泄漏	47	58.75	不含工艺原因引起
机组、泵故障	12	15	
结垢、结焦、堵塞	6	7.5	
晃电、停电	3	3.75	
仪表失控	6	7.5	
其他	6	7.5	

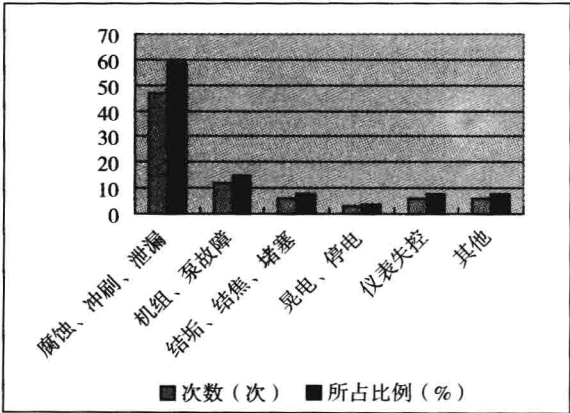


图2 非计划停工按故障分类柱状图

从表4的统计数据可看出,引起装置非计划停工的设备故障大致可分为腐蚀、冲刷、泄漏,机组、泵故

障,结垢、结焦、堵塞,晃电、停电,仪表失控及其他六类。其中腐蚀、冲刷、泄漏是首要原因,约占总数的 60%,其次是机泵故障,占总数的 15%。

2.3 装置分析

(1) 催化裂化装置

统计分析了 20 套催化裂化装置切断进料的原因,如图 3 所示,主要由设备故障、工艺问题、公用工程故障、误操作四个部分构成。其中设备故障由机组、两器及内构件、内外取热器及一般设备等问题组成;工艺故障由结焦、流化不畅、跑剂问题组成;公用工程由水、电、气、风问题组成;误操作包括工艺操作岗位、电仪岗位、施工单位人员误操作。

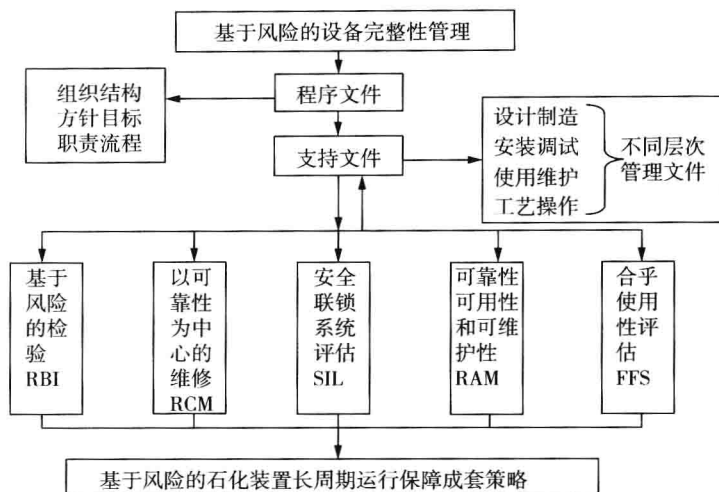


图 3 基于风险的设备完整性管理构架

为了进一步分析导致装置非计划停工的设备原因,把 176 次设备故障非计划停工按不同的原因进行分类,如图 4 所示。其中静设备及内构件故障占 52.9%,机泵设备故障占 38%,仪表控制故障占 9.1%。

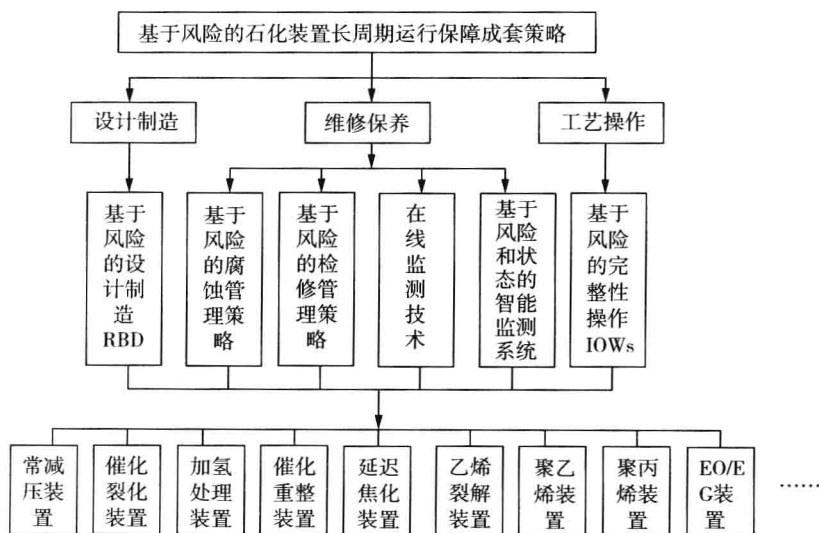


图 4 基于风险的石化装置长周期运行成套技术

(2) 常减压蒸馏装置

导致常减压蒸馏装置非计划停工的主要故障有:腐蚀减薄泄漏,塔内件腐蚀损坏,塔内结垢堵塞(氨

盐),高温静密封泄漏,加热炉对流段炉管腐蚀减薄泄漏、加热炉衬里损坏。

(3)加氢装置

导致加氢装置非计划停工的主要故障有:反应流出物高压空冷器腐蚀泄漏、氨盐堵塞,反应流出物高压换热器氨盐堵塞、管口开裂泄漏、密封泄漏,加热炉对流段炉管腐蚀减薄泄漏、加热炉衬里损坏,机组故障。

(4)重整装置

导致重整装置非计划停工的主要故障有:重整进料/反应生成物板换故障,重整反应器内件故障,预加氢系统反应流出物系统氨盐堵塞,加热炉对流段炉管腐蚀减薄泄漏、加热炉衬里损坏,机组故障。

(5)制氢装置

导致制氢装置非计划停工的主要故障有:制氢转化炉炉管发红、爆管,制氢转化炉上下支尾管泄漏,制氢转化炉衬里损坏,中变气、低变气系统设备管线腐蚀泄漏。

(6)硫黄回收装置

导致硫黄回收装置非计划停工的主要故障有:1~3级硫冷器泄漏、液硫夹套管泄漏堵塞。

3 对 策

从上述分析可知,影响石化装置长周期运行的主要原因包括设备故障、工艺故障、公用工程故障、误操作等,这些故障与装置设计、制造安装、维修保养、工艺操作等各个环节的管理密切相关。实施基于风险的设备完整性管理,利用管理体系与制度的有效运作,整合技术、过程与人员等因素,应用各种风险管理技术对所有影响设备完整性的因素进行综合的、一体化的管理。在设计制造的早期,识别使用中可能出现的失效模式、失效机理引发的风险,合理预测产品寿命;在设计、制造阶段,采取针对性措施控制与降低使用中的风险,既防止设计制造不足影响安全性,又避免过度制造造成的浪费;在使用阶段,建立针对主要失效机制、失效模式的有效检测、诊断、监控、应急等维护技术平台,实现安全状态在线监控。保持设备的持续完整性,提升操作、设计与设备的可靠度,避免非计划停工,从而实现装置长周期运行。

4 结 论

石化装置是一个复杂的系统工程,确保系统的长周期安全运行,需要建立系统的长周期安全运行解决方案,应用全面的工程风险分析方法,将 RBI、RCM、SIL 和 HAZOP 等工程风险分析技术分别应用于石化行业静设备、转动设备、仪表系统与工艺系统的评估与风险控制,从设计制造、使用维护与工艺操作方面制定基于风险的石化装置长周期运行保障整体解决方案,包括基于风险的设计制造(RBD)、基于风险的腐蚀管理策略、基于风险的检修管理策略、基于可靠性的设备状态检测策略、基于风险的完整性操作(IOWs)等,并针对不同类型装置的具体特点,制定分装置的长周期运行解决方案,从而保证装置的长周期安全运行。

参考文献

- [1]陈学东,王冰,杨铁成,等. 基于风险的检测(RBI)在中国石化企业的实践及若干问题讨论[J]. 压力容器. 2004,08.
- [2]中国石化报,镇海炼化 I 加氢裂化实现长周期运行[N],http://enews.sinopecnews.com.cn/shb/html/2007-11/20/content_28987.htm.
- [3]中国石化报,中国石化茂名石化高压装置长周期运行 200 天[N],http://enews.sinopecnews.com.cn/shb/html/2010-12/29/content_128839.htm.
- [4]Center for Chemical Process Safety (CCPS). Guidelines for Risk Based Process Safety[M]. USA:John Wiley & Sons Inc., 2007: 19.

- [5]朱建新,陈学东,艾志斌. 我国石化装置风险管理体系建设设想[J],石油化工设备,2009(6).
- [6] Requirements for Integrity Operating Window (IOW)[Z]. SHELL.
- [7]陈炜,陈学东,顾望平,等. 石化装置设备操作完整性平台(IOW)技术及应用[J],《压力容器》2010 年第 12 期.
- [8] William M. Goble, Control System Reliability & Evaluation, ISA — The Instrumentation, Systems, and Automation Society, 1998.

加氢装置奥氏体不锈钢避免应力腐蚀的措施

顾望平

(合肥通用机械研究院, 安徽 合肥 230031)

摘 要:本文介绍炼油厂加氢装置奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂有关的三种腐蚀机理,重点介绍检修期间防止奥氏体不锈钢应力腐蚀开裂的碱洗措施。

关键词:加氢装置;连多硫酸;应力腐蚀;中和清洗

Measures for Avoiding Stress Corrosion of Austenitic Stainless Steel for Hydrogenating Unit

Gu Wangping

(Hefei General Machinery Research Institute, Anhui Hefei 230031)

Abstract: In this paper three kinds of corrosion mechanisms related to stress corrosion cracking of austenitic stainless steel for hydrogenating units of oil refinery plant are introduced with the focus on the introduction of alkali washing measure for stress corrosion cracking of austenitic stainless steel during the overhaul.

Keywords: Hydrogenating unit; Polythionic acid; Stress corrosion; Neutralizing rinse

1 前 言

炼油厂加氢装置由于是高温高压腐蚀严重的环境,需采用大量不锈钢材料,其失效基本集中在反应流出物系统,是设计、制造、管理与检验的重点部位。在停工检修过程中采用碱液中和清洗,可有效地避免产生应力腐蚀。

2 加氢装置不锈钢应力腐蚀

常见加氢装置奥氏体不锈钢应力腐蚀的腐蚀环境有连多硫酸、氯离子和碱,如果要产生应力腐蚀开裂(SCC),则还要具备高的残余拉应力与材料的敏化状态。因此,在焊缝和热影响区出现的概率较高,是检测的首选部位。根据裂纹的形态可初步判断属于哪种应力腐蚀机理:以穿晶型为主的是氯离子与碱脆腐蚀机理,沿晶开裂的是连多硫酸腐蚀机理。出现开裂现象虽然有时会在几种腐蚀介质共同作用下产生,但从开裂的环境与过程还是可以大致区分腐蚀机理的优先。

2.1 氯化物

工艺介质中的氯化物和冷却水中的氯离子是产生应力腐蚀裂纹的重要原因。实验结果表明:氯化物的浓度越高,产生应力腐蚀裂纹的时间越短。即使氯离子含量只有十万分之一,也会在短时间内产生裂纹。其次,腐蚀温度对应力腐蚀裂纹的影响也很大,随着温度的上升,裂纹的敏感性显著增加。通常开裂

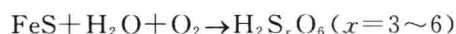
在金属温度高于 60℃时会发生,此时传热条件会明显增加开裂的敏感性。因为它们会造成氯离子浓缩,干湿或蒸汽和水的交替变换也会有助于开裂。应力腐蚀裂纹的特征是有许多树枝状的分支,目测可以发现表面龟裂现象,开裂试样的金相显示分支的穿晶裂纹,有时敏感的 300 系列不锈钢还会发现晶间裂纹,例如加氢反应器进料与反应流出物系统的 300 系列不锈钢管道与换热器的低点导凝管,在装置检修重新投产后不久就出现了焊缝或热影响区的泄漏。

2.2 碱

碱的腐蚀开裂和温度及浓度成正比。通常在炼油厂出现的开裂既与局部浓缩有关,又与应力集中部位或不锈钢敏化状态有关。因为碱与氯离子同时存在,通过金相观察,300 系列不锈钢氯离子与钠离子的开裂主要呈现穿晶型,很难断定哪一个是应力腐蚀的主要影响因素。蒸汽发生器不锈钢管束与管板之间因施工质量问题留有缝隙,之间的锅炉水受热蒸发,氯化物与碱浓缩后导致不锈钢材料产生开裂。停工期间为避免奥氏体不锈钢的连多硫酸开裂,采用碱液膜覆盖金属表面一直到开工,如果残留碱在开工升温过程中浓缩,有可能出现不锈钢的碱脆。

2.3 硫化物

加氢脱硫装置发生晶间型裂纹的应力腐蚀,是因连多硫酸所致,通常发生在停工、开工和有水与湿气存在的操作过程中。比较明显的案例是停工前设备完好运行,开工过程出现了泄漏。硫化物垢、空气和水形成的复合硫酸作用在敏化的奥氏体不锈钢上的开裂。即



开裂通常靠近焊缝或高应力区域。开裂蔓延迅速,在数分钟或数小时内就会穿透管线和部件的壁厚,开裂所需要的残余应力比较低。

3 不锈钢的敏化与热处理

不锈钢材料敏化后特别容易受到氯离子、碱与连多硫酸的 SCC。敏化通常是指含铬碳化物在晶间沉积所致。这会导致位于晶界的铬减少,从而降低这个区域的耐蚀能力。敏化产生一般有两种原因:

(1) 不锈钢冷加工后产生应变马氏体,硬度升高,如果不进行固溶化热处理,特别容易发生 SCC。比如膨胀节、冷挤压成型的不锈钢管件、旋压封头、不锈钢管束 U 形管弯头等。

(2) 奥氏体不锈钢在高温下长期服役后会在组织上形成 Cr_{23}C_6 为主的碳化物和 σ 相,脆性明显上升,韧性大幅度下降。450℃~800℃温区称为不锈钢的敏化温度区。

低碳等级和化学稳定级的奥氏体不锈钢及奥氏体合金在焊接周期及短时间的 PWHT 周期内有足够的抗敏化能力。但是,如果这些合金在长时间高温下使用也会产生敏化,即使含钛或铌的稳定型不锈钢仍然有可能发生晶间腐蚀。合金的含碳量和受热历史对敏化敏感性具有重大影响。304/304H 型和 316/316H 型等不锈钢在焊缝热影响区对敏化尤其敏感。“L”级低碳牌号(含碳量<0.03%)的不锈钢较不敏感,不锈钢(304L 和 316L)能保证 10 小时的抗敏化性能,通常可进行焊接而不会受到敏化影响。只要长期工作温度不超过 399℃左右,L 级牌号的不锈钢就不会敏化(图 1 与图 2)。

稳定化等级奥氏体不锈钢可以有上千小时的抗敏化时间,因此这些钢可以在很高的温度下进行焊接、消除应力热处理或运行几小时而不产生连多硫酸腐蚀开裂倾向。例如,如果奥氏体不锈钢的操作温度高于 454℃,则需对它们进行热稳定化热处理。因为抗敏化性,所以 347 和 321 型不锈钢被用于加氢裂化装置中。不同材料推荐的长期操作温度范围如下:

(1) 304 或 316 不锈钢——只用在非焊接的或者未经热处理的部件,并且操作和再生温度低于 371℃至 399℃;

(2) 304L 或 316L 不锈钢——用于焊接的或者经过热处理的部件,并且最高操作温度为 371℃至 399℃;

(3) 321 不锈钢——可以用于焊接的或者经过热处理的部件,并且最高操作温度为 416℃;

(4)347 不锈钢——可以用于焊接的或者经过热处理的部件,并且最高操作温度为 454℃。

热处理可大大减少 SCC 可能性:

- (1)含钛和铌稳定化元素的不锈钢的稳定化热处理:870℃~900℃下保温 4 小时,随后空冷;
- (2)应力消除热处理:870℃~900℃下保温 1 小时/英寸,随后从 815℃~425℃快速冷却。

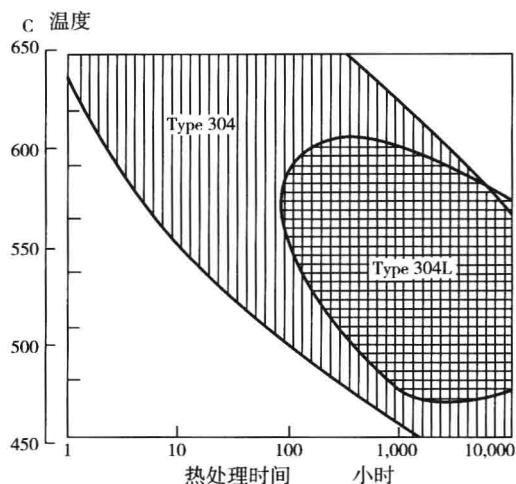


图 1 304/304L 不锈钢时间/温度—敏化图

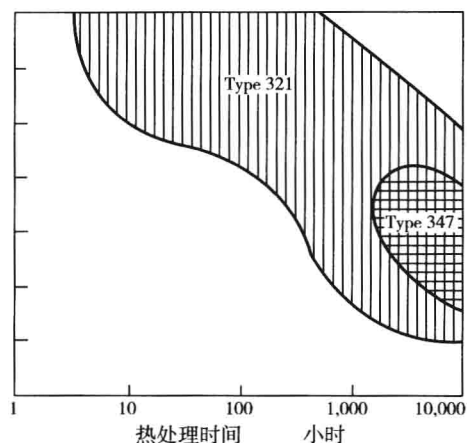


图 2 321/347 不锈钢时间/温度—敏化图

4 连多硫酸应力腐蚀(PTA)

发生 PTA 的环境在加氢处理装置中,由于存在 H_2S 和氢气环境条件更具还原性,这会导致 FeS 垢物成为主要产物,发生的概率要高于其他装置,又因为失效后果严重,成为保护的重点。加氢或其他装置是否发生 PTA 与以下的情况有关:

(1)加热炉燃烧脱硫瓦斯的炉管表面形成的是 Cr_2O_3 而不是 FeS 垢物,不发生 PTA。如果金属表面已有 FeS 的垢,但停工后表面残留的油污隔绝了与空气的接触,PTA 的 SCC 很难发生。比如蒸馏、焦化等加工重油的装置与催化分馏塔等部位。

(2)渣油加氢装置卸剂采用催化剂表面钝化技术,金属表面被重质油所覆盖,保护设备表面接触空气与水,这些部位不发生 PTA。

(3)催化裂化装置反应器和贫氧型再生器含更多的 H_2S 和还原比 CO/CO_2 ,属于还原性气氛,比富氧型再生器氧化性气氛更容易出现 PTA。

(4)富氧型 FCC 再生器氧化性气氛生成的 SO_2 和 SO_3 在再生器和废气系统的冷区会冷凝为 H_2SO_3 和 H_2SO_4 。这种冷凝酸的混合物促进均匀腐蚀和晶间腐蚀,从而引起奥氏体不锈钢和奥氏体合金部件出现开裂。因为所有这些情形是发生在运行中而不是在停工时,例如膨胀节、烟机入口烟道管、导凝管等。

(5)不锈钢炉管壁温长期使用在敏化温度范围内,如渣油加氢原料炉、316L 炉管的焦化炉,停工清焦(包括烧焦和水力清焦)时会出现 PAT。

(6)硫黄装置或制氢装置加热炉高温对流段不锈钢管束(已敏化)在停工期间有 PTA、SCC 腐蚀环境。

5 加氢装置氯离子应力腐蚀

加氢装置氯离子引起的开裂的案例以反应流出物系统的导凝管为首,其次有不锈钢换热器管束、敏化的不锈钢管件等。国内与国外报道较多的是反应流出物设备与管道的 300 系列不锈钢导凝管在开车过程中泄漏。分析认为残留水在温度不断升高过程中氯离子浓缩造成的穿晶型开裂。近几年国内炼油

厂出现开裂案例的材料有 321 和 347,属于承插焊结构,腐蚀物能谱分析有较高的氯、硫与钠,说明停工期间做了中和清洗,并没有按规范要求用纯净水冲洗。有些厂经历了多次开停工的中和清洗后才出现的开裂,说明该处存在较大残余应力,并且某些不规范的处理造成了氯离子应力腐蚀或/与碱脆两种腐蚀机理共同作用下的失效。对导凝管进行消除应力处理,国外资料认为即使按规范进行应力消除也不能避免开裂问题,况且我国的施工现状难以保证质量。从调查施工过程发现施工人员对这种小管口极不重视,达不到规范要求焊缝处布置单独的热电偶进行温度控制的要求。因此,导凝管没有出现开裂的工厂不能有侥幸心理,说不定哪天由于长期运行材料的敏化、中和清洗的不规范和残余微裂纹的扩展而导致泄漏。最彻底的措施是取消管线的导凝管,国外工艺包要求与我国新设计的有些装置中已采用了这个技术。对已有的装置国外推荐换用更高等级的材料,如合金 20 或合金 825,也遇见了异钢种焊接难题而采纳的不多。

6 停工期间奥氏体不锈钢设备连多硫酸应力腐蚀开裂的预防

美国腐蚀学会(NACE)标准 RP0170“炼油厂停工期间奥氏体不锈钢设备连多硫酸应力腐蚀开裂的预防”,该标准始于 1970 年,中间经过 1985、1993、1997 与 2004 年的修正。其中 1985 年的修正最大,内容有防止连多硫酸形成的主要方法包括选择合适金属、避免氧气进入、表面碱洗、避免液态水形成等。主要是给石油炼制行业材料和腐蚀工程师及检测、操作、维护人员使用。尽管本标准关注的主要是炼油工业诸如:脱硫、加氢裂化、加氢精制等 PTA、SCC 发生几率相对较高的单元,当然也可以用在其他使用奥氏体不锈钢和奥氏体合金的单元中。标准要点如下:

(1)氮气吹扫。系统降压后,在温度冷却到金属表面露点以前,应用干燥且不含氧的氮气吹扫,但对有水或氧存在的地方,最好在氮气中加入 5000mg/L 的氨。

(2)碱洗溶液。推荐用 $2\% \text{Na}_2\text{CO}_3 + 0.2\text{WT}\%$ 碱性表面活性剂(增加对油垢、焦炭的渗透性) + $0.4\text{wt}\%$ 的硝酸钠(不锈钢表面钝化剂,避免循环碱液氯化物增加后对不锈钢的 SCC)。限制溶液的 pH >9 与氯离子浓度小于 250ppm。

(3)碱洗工艺。设备浸洗时间至少 2h。如表面存在沉积物或污垢,建议采用强力循环最少 2h。最重要的是,碱洗后不能立即进行水洗,保留这层碱性薄膜,并一直保持到设备投入运转。

该标准是目前各国公认的标准,有些国际大型石化工程公司根据自己的经验对标准作了补充与修改。下面介绍不同点:

(1)因为在加氢装置采用稳定钢,连多硫酸不是关注的重点。当连多硫酸、液态水温度超过 60°C 拉应力联合出现时,氯化物应力腐蚀裂纹将侵袭奥氏体不锈钢。和连多硫酸应力腐蚀裂纹不同的是,用稳定不锈钢像 321 和 347 不能阻止氯化物应力腐蚀裂纹。因此,循环中用碱中和性溶液的主要目的是去掉氯化物盐。

(2)在抑制酸的过程中薄的碱膜会逐渐地消耗,对 PTA 应力腐蚀敏感的材料暴露于大气中较长时间的话,碱洗必须每 3 天进行一次。

(3)反应器内部 347 堆焊层和 347 材料内件对 PTA 不敏感,不推荐碱洗。

(4)推荐不锈钢换热器管束在开工之前碱洗。严重阻塞的换热器,因为即使是好的碱洗也不能穿透厚的沉淀物,管束在暴露于大气之后必须尽可能快地水洗。如果可能的话,用弱碱溶液(1%)来清洗。如果不适合水洗,管束应该再碱洗一遍或水洗之后用氮气保护。

(5)如果炉管内部需打开的话,垂直炉管不能碱洗,因为管内不能够彻底地干燥。在这种情况下,必须采取其他防止应力腐蚀裂纹的方法。

(6)对于已经彻底去应力的 321 型不锈钢管不需要碱洗。

(7)不推荐对异构脱蜡装置进行中和清洗,因为这样的装置污染水平很低。

(8)低点导凝管和管道死角应该给予特别关注。因为水在这些区域聚集,在加热过程中任何氯化物都易于在这些点浓缩。同时,如果浓缩,碱液本身会产生腐蚀性的裂纹。因为这个原因在催化剂干燥步

骤之前要打开导凝管,在装置开工过程中,要让水排出,并且吹干。当设备与管道中留有碱液是绝对不能蒸汽吹扫。低点连接焊缝应该在最初装置建设实施应力消除。

(9)溶液配方

- a) 2%磷酸三钠(去垢剂);
- b) 2%碳酸钠(碱);
- c) 0.5%硝酸钠(氯化物应力腐蚀裂纹抑制剂);
- d) 0.2%润湿剂(表面活性剂);
- e) 95.3%水。

(10)施工具体要求

- a) 干燥的碳酸钠中 Cl 含量小于 500ppm。水中 Cl 含量小于 25ppm。总溶液中 Cl 含量不能超过 100ppm。
- b) 水加热到 38℃来增加碱的溶解性,溶液循环之前金属表面温度应该低于 77℃。
- c) 如果 pH 值开始降到 9 以下,说明碱液已经被酸中和需要更换。

7 讨 论

加氢装置反应区的不锈钢选材已基本定位在高硫油加工选材准则中。不同类型的加氢,包括渣油加氢、加氢裂化、加氢精制、加氢脱硫等选材基本一致。为避免连多硫酸应力腐蚀重要加氢装置设计采用 347 材料较多,包括反应器堆焊层、反应器内构件、加热炉炉管、反应流出物管道等。建设阶段有相应的热处理规范,使用阶段规定了停工期间的中和清洗与无损检测要求。但仍然有开裂事故出现,说明我们还需对不锈钢应力腐蚀开裂问题进一步的研究。以下就一些具体问题提出看法:

(1)不锈钢导凝管的失效主要问题在于建设期间热处理没有达到消除残余应力的目的,其次是主管与管嘴焊缝开口不规范与设计采用了承插焊结构都导致了留有存液的间隙。

(2)有些工厂的清洗配方和清洗程序没有达到最新标准规定的要求,开工过程也没有注意排净存水并吹干的要求。

(3)对比 NACE 标准与国外工程公司的一些经验,有些措施值得我们学习参考。

(4)设计院一般推荐如柴油加氢装置压力等级以上装置做中和清洗,其他加氢装置是否要做没有明确规定,从连多硫酸失效案例看概率不高,我认为,是否要做取决具体情况,比如导凝管嘴焊缝的残余应力大小。

(5)新建装置尽可能地减少导凝管的数量,在用装置应检测管嘴残余应力,如需更换还应制定合金 20 或合金 825 与 321/347 材料的异钢种焊接工艺。

环烷酸对减压塔顶空冷腐蚀的影响及对策

张崇林 丁明生

(中石化扬子石化分公司炼油厂,江苏 南京 210048)

摘要:通过分析减压塔塔顶空冷器腐蚀的各种因素,确定了减压塔顶空冷器腐蚀的主要原因。通过采取措施,减压塔顶切水铁离子含量控制在 3mg/l,塔顶冷凝冷却系统腐蚀得到有效控制。

关键词:常减压;减顶;环烷酸;腐蚀;缓蚀剂

Effect of Naphthenic Acid on Corrosion of Air Cooler at Top of Vacuum Distillation Column and Countermeasures

Zhang Chonglin Ding Mingsheng

(Oil Refinery Plant of Sinopec Yangzi Petrochemical Branch, Jiangsu Nanjing 210048)

Abstract: By analyzing various factors of corrosion of air cooler at top of vacuum distillation column, the main cause for corrosion of air cooler at top of vacuum distillation column was determined, and by taking measures to control the iron ion content of water cut-off device at the top of vacuum distillation column at 3mg/l, the corrosion of cooling system for the condenser at the top of vacuum distillation column was effectively controlled.

Keywords: Atmospheric and vacuum distillation; Top gas of vacuum distillation unit; Naphthenic acid; Corrosion; Corrosion inhibitor

某厂一套常减压装置建成于 1987 年,为燃料—化工型装置,减压塔采用全填料干式蒸馏,目前加工能力 350 万吨/年,以加工鲁宁管输原油为主,掺炼部分进口原油。一套常减压装置减压塔塔顶和增压器两级抽真空全部采用蒸汽抽真空,其后冷器全部采用表面喷淋的湿式空冷。2011 年 3 月因气体脱硫装置压缩机频繁出现析硫堵塞现象,分析常减压装置瓦斯成分时发现减压塔塔顶瓦斯氧含量偏高,随之对两套常减压的瓦斯成分进行分析,其中一套常减压塔塔顶瓦斯氧含量为 10% 左右。在随后进行的水压查漏过程中发现减压塔顶一级冷凝空冷片存在大面积腐蚀穿孔现象。减压塔塔顶空冷器的参数如表 1:

表 1

型号	型式	管程介质	操作温度 进/出(℃)	操作压力 (MPa·G)	材质 管束/管箱	换热面积(内) (m ² /台)
SL4.5×3-6-96-2Q-23.4/RLIa	湿式空冷	减顶油气	220/40	负压	10 # /16MnR	96