

关于燃气加热炉低温腐蚀的原因与对策

李德付

(大连烁立得传热技术有限公司, 辽宁 大连 116600)

摘要:低温腐蚀是困扰燃气加热炉安全运行与炉效提高的主要问题。以某石化公司120万t/a焦化加热炉为例进行了换热计算和腐蚀原因分析,提出了以下改进方法:①提高脱硫工艺温度,降低燃料中的H₂S含量;②增加吹灰器;③降低烟气中的水含量;④调整好烟道挡板的位置;⑤控制烟气酸露点温度。

关键词:加热炉;气体燃料;低温腐蚀;原因;对策

中图分类号:TE09

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)06-0059-03

Analysis and countermeasure on low-temperature corrosion of gas-fired heating furnace

LI De-fu

(Dalian Shanglide Heat Conduction Technology Co., LTD., Dalian 116600, China)

Abstract: Low temperature corrosion is a primary problem disturbing the safety of heating furnace and its efficiency improvement. The heat-exchange calculation and analysis of corrosion was studied based on a coking furnace, whose producing capability was 1 200 kt/a. Some countermeasures to avoid corrosion were put forward: ① to improve the process temperature of sulfur removal and decrease the content of H₂S; ② to add a device to blow away the ash; ③ to decrease the content of H₂O in the smoke; ④ to adjust the position of baffle; ⑤ to control the temperature of flu gas acid.

Key words: heating furnace; gas-fuel; low-temperature corrosion; analysis; countermeasure

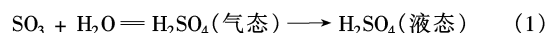
回收加热炉排烟余热用以提高助燃空气温度是提高加热炉热效率的重要手段。加热炉的排烟温度一般在260~350℃。如将其温度降低到160℃,则可将助燃空气温度提高100℃以上,加热炉的热效率可以提高6%~10%,经济效益非常明显。但加热炉效率的提高不是无限制的,加热炉腐蚀一直是困扰其安全运行与提高炉效的主要问题。尤其随着原油品质的不断降低,炼油厂炼制的高硫油比例逐步增大,加热炉的腐蚀问题日益突出,对企业的正常生产影响越来越大。

1 低温腐蚀理论分析

1.1 腐蚀机理

目前对腐蚀机理虽有不同见解,但就低温硫酸腐蚀而言,看法基本上是一致的:当含硫的燃料燃烧时,燃料中所含的硫与氧化合生成二氧化硫,其中一部分SO₂气体在一定条件下与烟气中过剩的氧进一步氧化生成三氧化硫。接下来的反应很关键,在烟气的低温区,SO₃将会与烟气中的水蒸气进一步发生反应,化合成稀硫酸,当管壁温度低于酸露点温度时,硫酸蒸汽就会凝结在设备表面,严重腐蚀设

备,反应式如下:



硫酸开始结露的最高温度叫酸露点 t_d ,它与燃料的含硫量、烟气含氧量和烟气中水蒸气的含量有关,图1表示出了这一关系。如果燃料的含硫体积分数在1%左右,从该图看出对应的酸露点约为125~130℃。

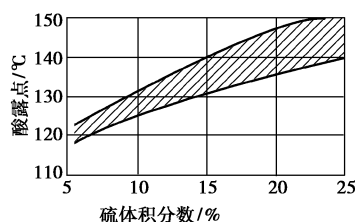


图1 燃料中含硫量与酸露点的关系

1.2 低温腐蚀速度

低温烟气对金属壁面的腐蚀速度与壁面温度有直接的关系,壁温 t_w 的高低不仅受烟气温度的影响,而且受冷介质温度的影响。比如空气预热器的进口温度与环境温度接近,即使排烟温度远远高于烟气水蒸气的露点温度,但其低热段的金属壁温也可能处在腐蚀区,造成器壁遭受严重的低温腐蚀。

收稿日期:2006-01-23;修回日期:2006-04-20

作者简介:李德付(1973-),男,硕士,高级工程师,主要从事工业换热器和烟气余热回收等方面的研究工作,0411-87511222-3028, sldldf@163.com。

1.3 腐蚀酸露点计算

烟气的酸露点难以用理论的方法进行精确计算,一般通过经验公式确定,也可用酸露点仪直接测定。计算烟气酸露点温度的经验公式有很多,并且计算结果差异较大^[1],本文计算烟气酸露点温度的经验公式采用文献^[2]的相关计算方法。

2 装置简介及运行参数

2.1 装置简介

在目前石化行业中,通常对以燃油为主的加热炉产生的低温腐蚀问题会引起重视,并采取相应的抗腐蚀措施。但对于以燃料气(瓦斯、天然气等)为主的加热炉产生的烟气低温腐蚀问题,则往往不能引起人们足够的重视,致使部分加热炉的排烟会因为硫的存在而产生腐蚀现象。笔者着重讨论了以气体为燃料的加热炉空气预热器的腐蚀问题及影响因素。

以某石化公司 120 万 t/a 延迟焦化加热炉使用热管空气预热器为例(如图 2 所示),该炉使用瓦斯气作为加热炉燃料,在运行期间,换热器烟气出口温度一般控制在 165 ~ 175 °C,曾几次因瓦斯脱硫不净,排烟温度调至 180 °C 以上。另外,生产运行中因积灰(或硫化物)造成堵塞,或因引风机抽力不够,在炉负荷大时,约有体积分数 10% 的高温热烟气直排入大气。设备投入运行 9 个月后因设备的烟气阻力过大而造成停工检修并查找原因。

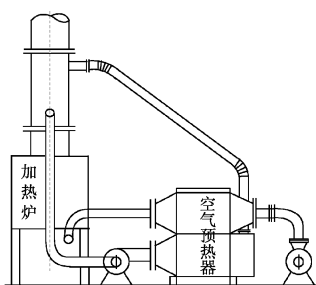


图 2 空气预热器设备示意图

从设备检修情况看,热管腐蚀相当严重,约有 40 ~ 50 根翅片(烟气侧)全部被腐蚀掉,另有 20 根左右的热管被腐蚀穿透,以上两者有重叠情况,腐蚀主要集中在出口段的后 7 排管道,倒数第 15 排管道也略有腐蚀现象,抽出热管经挑选、清洗后部分回装。

2.2 空气预热器设计参数

空气预热器设计参数如下:①烟气量为 55.08 t/h;②空气量为 52.42 t/h;③烟气进口温度为 345 °C;④烟气出口温度为 165 °C;⑤空气进口温度为

20 °C;⑥空气出口温度为 235 °C。燃料气组成体积分数如表 1 所示。

表 1 燃料气组成体积分数 %

CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₃ H ₆	> C ₅
3.80	0.49	8.65	18.42	31.98	9.76	14.73	5.53	3.43	3.21

瓦斯中总硫量一般在 100 ~ 300 mg/m³,以 150 mg/m³ 居多,有时甚至达到 4 000 mg/m³,生产中排烟温度据此作调整。

2.3 空气预热器运行参数

空气预热器的运行参数:①烟气入口温度为 320 ~ 340 °C;②排烟温度为 165 ~ 175 °C;③空气入口温度为环境温度;④热风出口温度为 180 ~ 220 °C;⑤总瓦斯体积流量 2 800 ~ 3 100 m³/h;⑥烟气体积分数 2.8% ~ 4.5%;

3 换热计算与腐蚀原因分析

3.1 传热能力

由上述数据可知,设备的运行参数与设计参数基本相符,可以达到设计要求。

3.2 气体燃料的燃烧计算

根据气体燃料燃烧的计算过程^[3],得到烟气组成体积分数如表 2 所示,理论计算得到的 O₂ 体积分数为 3.88%,与实际烟气中的氧含量控制参数基本相符。

表 2 烟气组成体积分数 %

CO ₂	O ₂	N ₂	SO ₂	H ₂ O
8.874	3.880	73.443	0.018	13.786

3.3 根据不同燃料组分计算酸露点温度

酸露点温度主要体现在与过量空气系数、烟气中的 H₂O 含量、SO₃ 含量有关,本文计算烟气酸露点温度的经验公式采用文献^[2]相关计算方法,计算结果如表 3 所示。

表 3 不同过程时计算得到的结果

名称	计算结果			
	过程 1	过程 2	过程 3	过程 4
含硫质量分数/%	0.28	0.02	0.02	0.02
过量空气系数	1.25	1.25	1.50	1.50
SO ₂ 体积分数/%	0.0190	0.0016	0.0013	0.0013
SO ₃ 转化率/%	3.43	4.15	4.16	4.16
SO ₃ 体积分数/%	0.0006	0.0001	0.0001	0.0001
H ₂ O 体积分数/%	13.79	13.79	11.64	20.00
酸露点温度/°C	136.69	118.36	114.59	122.51

从以上分析可以得知:

(1)按照3.2小节中参数的高低负荷计算,最低管壁温度在86~94℃。当硫质量浓度分别按313 mg/m³和4 000 mg/m³计算时,酸露点温度分别对应为118℃和137℃。已经远高于换热器后部的最低管壁温度,腐蚀情况必然存在。

(2)当酸露点温度为118℃时,烟气出口处有4排管件壁温低于酸露点温度。

(3)当酸露点温度为137℃时,烟气出口处有10排管件壁温低于酸露点温度。

(4)从表3所示结果看,含硫量都以313 mg/m³计算,过程2与过程3相比,虽然过程2的过量空气系数 α 低,但因烟气中的H₂O体积分数比过程3高2.15%,酸露点温度则增加近4℃。

(5)过程4与过程3相比,含硫量一样,以313 mg/m³计算,将烟气中的H₂O体积分数提高到20%(计算值为11.64%),增加了8.36%,酸露点温度则增加近8℃。

(6)过程1与过程2相比,含硫量增加10倍,达到4 000 mg/m³,烟气中的H₂O体积分数一样,酸露点温度则增加18.33℃。

由此可见,烟气酸露点温度除与影响SO₃含量的过量空气系数和燃料中的硫含量有关外,还随烟气中水蒸气含量的增多而升高。

在加热炉中,烟气中水蒸气的体积分数一般为10%~14%。在这种条件下,露点温度就主要随SO₃含量的增加而升高,因此,上述的第(6)条结论即得证明。另外,南方年平均空气相对湿度大(一般为85%),这也是影响酸露点温度的因素之一。

此外,烟气凝结液中硫酸的浓度对换热面腐蚀速度的影响最大。根据研究表明,质量分数为50%左右的硫酸对碳钢材料的腐蚀速度最大。浓度较高或较低时,腐蚀速度会下降。从实际拆下的设备可以看出,烟气侧翅片的腐蚀情况随着翅片管由上向下而逐渐严重,从有到无直至底部光管处有腐蚀穿孔现象。烟道中底部硫化物明显多于上部,这是因为烟气流动的过程中硫化物的密度大,逐渐下降聚积而成的。

腐蚀速度还与受热面的壁温有关。温度高时,化学反应速度较快,腐蚀速度(对同一浓度的硫酸来说)也较快。从实际现象中可以看出,翅片管的腐蚀情况严重,而中、下管板几乎没有腐蚀,就是因为管板不换热,管板整体的壁温低,尽管硫化物的聚积物较多,但腐蚀速率很低。

因此,尾部受热面上实际的腐蚀情况既与结露

的浓度有关,又与壁温有关。因此实际上换热面的腐蚀速度是非直线升高的,而是呈波浪起伏的。

综上所述,空气预热器的腐蚀原因主要集中在以下几个方面:

(1)瓦斯气、烟气的含硫量偏高;

(2)烟气中的含尘量多,致使烟气中硫化物的生成量也较多;

(3)硫化物堵塞热管间隙,致使阻力增加,加剧了硫化物的增加;

(4)耐硫腐蚀材料的选用不能根本解决腐蚀问题。

4 改进办法

(1)提高脱硫工艺温度,降低燃料气中的H₂S含量。目前炼油厂加热炉燃烧气体燃料的较多。除铂重整装置外其他装置的瓦斯都含有相当数量的H₂S气体,故其酸露点温度一般均高于相应减压渣油的露点温度。如对炼厂气体燃料进行脱硫处理,则可显著降低烟气露点温度,减少低温腐蚀^[4]。

(2)增加吹灰器。因设备没有安装吹灰器(设备上有预留DN100法兰接口),加剧了烟气中硫化物的生成速度,烟气不能保证随烟气排除,在翅片管外部越积越多,堵塞热管间隙,致使阻力增加,加剧硫化物的生成速度而造成的。当初设计单位曾认为瓦斯气燃料的烟气很纯净,不用安装吹灰器。

(3)降低烟气中的H₂O含量。因烟气中的H₂O是由燃料燃烧生成的,无法人工控制,但是通过减小加热炉的过量空气系数同样可以达到降低酸露点温度的目的。

(4)关于烟道挡板的问题。挡板若安放位置不当,会造成气体流动方向的偏移,也会影响到换热和吹灰效果以及腐蚀情况。

(5)控制烟气酸露点。烟气酸露点虽是预测低温腐蚀的主要指标,但不能正确地反应金属腐蚀的严重程度,在实际生产中,最好在加热炉的尾部受热面处安装仪表直接测试烟气酸露点,以便采取更有效的控制措施。

参考文献

- [1] 贾明生,凌长明.烟气酸露点温度的影响因素及其计算方法[J].工业锅炉,2003(6):31-35.
- [2] 冯俊凯,沈幼庭.锅炉原理及计算[M].2版.北京:科学出版社,1992.
- [3] 代有凡.石油化工设备检修手册之加热炉[M].北京:中国石化出版社,1995.
- [4] 钱家麟.管式加热炉[M].2版.北京:中国石化出版社,2003.■