

高压氨预热器换型研究

张海飞*

(河南能源化工集团中原大化公司,河南 濮阳 457004)

摘要: 高压氨预热器是高压法三聚氰胺生产工艺中的关键设备之一,该换热器自装置开车以来频繁出现列管泄漏,通过对泄漏原因进行分析,发现换热器在选型上存在问题,在充分分析和论证的基础上,决定对换热器进行换型改造,从换热器的结构形式和选材上都做了改进,新型换热器投用后效果较好。

关键词: 高压氨预热器;管程;壳程;316L;双相钢

中图分类号:TQ253.2

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)04-0136-03

Research on exchange of high pressure ammonia preheater

ZHANG Hai-fei*

(Zhongyuan Dahua Company, Henan Energy & Chemical Industrial Group Co., Ltd., Puyang 457004, China)

Abstract: The high pressure ammonia preheater is one of the most critical equipments in high pressure melamine production process. However, this preheater is found leakage for many times since the plant is put into operation. The analysis on the causes of such leakage is conducted. The result shows that the wrong selection of the preheater results in the occurrence of the leakage. The exchange of the preheater is performed based on analyzing and demonstrating the structures and materials of the preheaters. The new preheater is proved to have good result after being put into use.

Key words: high pressure ammonia preheater; tube side; shell side; 316L; duplex steel

高压氨预热器在高压法三聚氰胺生产工艺中起着重要作用,它把高压氨泵送来的液氨经过加热气化送至三胺反应器底部,目的是保证反应器入口管线畅通,另外气氨进入反应器后抑制副反应的发生,并且对反应物料起到流化作用。年产 1.2 万 t 高压法三聚氰胺装置采用意大利欧技公司第一代高压法生产工艺,2000 年投产至今已运行 14 年,自装置投产以来高压氨预热器列管泄漏问题一直比较突出,平均每年因该换热器泄漏导致系统停车 2~3 次,每次处理都造成巨大的经济损失,处理过程中还存在反应器入口堵塞的安全隐患,该问题一直困扰着装置的安全稳定长周期运行,2011 年提出对换热器进行换型研究,经过论证,2012 年进行了换型改造,运行至今未发生列管泄漏事故。

1 高压氨预热器简介

高压氨预热器作用是将 30~35℃ 的液氨通过 3.6 MPa 的饱和蒸汽加热提至 230℃,保证氨以气态形式送入三聚氰胺反应器底部(流程如图 1 所示),管程工艺介质氨的流量正常在 350 kg/h,壳程加热蒸汽约 300 kg/h。该换热器设计为 4 程“U”型管式换热器,换热面积为 15 m²,换热管材质为 00Cr17Ni14Mo2(316L),共有换热管 35 根,正三角形排列,换热管型号为 $\phi 19 \times 2$ 。换热器热负荷为

577 200 kJ/h,管侧物料为氨,进口液氨温度 30~35℃,压力 8.0 MPa,出口气氨温度为 230℃。加热介质是压力 3.6 MPa、温度 250℃ 的饱和蒸汽。

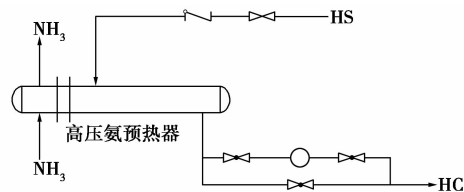


图 1 换型前高压氨预热器简易流程

2 泄漏原因分析

高压氨预热器列管频繁发生泄漏,泄漏位置集中在第 1 程列管,第 3、4 程未出现过泄漏。检测列管壁厚减薄情况正常,从更换下的管束发现是列管母材上出现纵向裂纹导致泄漏,裂纹集中在换热管“U”型弯处和列管前端。对列管材质进行检测分析未发现异常,可以排除列管材质本身质量的影响。

2.1 工艺介质的影响

工艺介质氨呈碱性,该换热器列管采用 316L 材质,有较强的抗化学腐蚀性能,工艺介质对换热器列管的化学腐蚀不至于导致列管频繁泄漏。另外,从列管壁厚数据和外观上看,工艺介质化学腐蚀的影响几乎不存在。换热器泄漏位置集中在第 1 程,分析原因主要是在第 1 程由于壳程与管程温差最大,

进入高压氨预热器的高压、低温液氨被加热蒸汽迅速加热为气氨,液氨在这里迅速发生相变的过程对加热器第1程的列管产生很大的冲击腐蚀和热应力腐蚀,这应该是导致列管泄漏的主要原因。表1中列出了316L与双相钢化学成分对比情况。

表1 双相钢与316L化学成分质量分数对比表 %

	C	Mn	Si	S	P
S31803	0.029	1.00	0.25	0.002	0.027
316L	0.011	1.35	0.32	0.006	0.024
	Cr	Ni	Mo	N	
S31803	21.19	5.91	2.66	0.131	
316L	17.36	14.23	2.38	—	

2.2 加热蒸汽的影响

加热蒸汽是3.6 MPa的饱和蒸汽,由于受外管网影响比较大,日常操作中管网压力波动较大,一般在3.0~3.6 MPa之间波动。蒸汽压力的波动会造成列管受热、受力不均,久而久之列管会产生应力疲劳。

2.3 换热器列管材质的选用

换热器列管材质选用00Cr17Ni14Mo2(316L),有较强的耐高温性能和抗化学腐蚀性能,尤其是具有优秀的抗点蚀性能,但该材质屈服强度和韧性一般,在抵抗塑性变形能力方面一般,不适合在这种温差、压差都较高的环境下使用。

2.4 换热器结构形式

采用“U”型管换热器,列管“U”弯一端可根据温度的变化自由膨胀,从理论上讲该形式换热器适合于管程和壳程温差较大的工作环境,但是该换热器在制作过程中避免不了存在列管“U”弯处的应力

集中问题。另外。由于工艺介质和蒸汽温差较大,采用4程“U”型管式换热器,在温差较大的情况下热负荷集中在第1程,导致第1程列管承受负荷过大,在液氨迅速发生相变的交变应力作用下,列管很容易出现疲劳。

3 换型研究

通过对高压氨预热器泄漏原因的分析,决定对该换热器进行换型,新型换热器从列管材质、结构形式、加热蒸汽的压力等方面进行优化改进。

3.1 列管材质选择

新型换热器列管材质要满足高压氨预热器的工艺条件要求,应具有较高的屈服强度,较强的抗塑性变形能力。通过数据对比双相不锈钢S31803综合性能优于316L,双相不锈钢S31803对应国内材质是00Cr22Ni5Mo3N,表2和表3数据表明,它综合了铁素体和奥氏体的有益性能,铁素体相使钢材具有较高的强度和耐氯化物腐蚀能力,奥氏体相使钢材具有良好的韧性和耐腐蚀能力,双相钢微观组织保证了该钢具有很高强度和抗应力腐蚀破裂能力。

表2 双相钢与316L机械性能对比表

	热处理	σ_b /MPa	σ_s /MPa	δ /%
S31803	固溶 1060℃水淬	785	540	43
316L	固溶 1050℃水淬	565	275	46

表3 双相钢与316L抗晶间腐蚀性能对比表 $\mu\text{m}/48\text{h}$

	每个周期腐蚀量					5个周期平
	1周期	2周期	3周期	4周期	5周期	均腐蚀量
S31803	0.8767	0.8110	1.42732	1.35864	1.119585	1.11865
316L	1.88508	0.90842	0.83165	1.71449	1.70169	1.408267

(上接第135页)

(2)恒压条件下,温度升高不仅提升了反应速率,也提升了甲烷水合物的分解量;而压力则恰恰相反,压力的升高不仅降低了分解速度,而且大大降低了分解量。

(3)甲烷水合物的分解、速率变化和分解量变化均可分为3个阶段,特点如前文所述。

参考文献

- [1] 祁影霞,杨光,汤成伟,等.天然气水合物合成实验[J].低温工程,2009,170(4):11-14.
- [2] Collet T S. Energy resource potential of natural gas hydrate[J]. AAPG Bulletin,2002,86:1971-1992.
- [3] Alexei, Milkov V, Sassen R. Economic geology of offshore gas hydrate

- accumulations and provinces[J]. Marine and Petroleum Geology, 2002,19:1-11.
- [4] Kneafsey T J, Tomutsa L, Moridis G J, et al. Methane hydrate formation and dissociation in a partially saturated core-scale sand sample[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2007,56(1):108-126.
- [5] Clarke M A, Bishnoi P R. Measuring and modeling the rate of decomposition of gas hydrates formed from mixtures of methane and ethane[J]. Chen Eng Sci, 2001,56(16):4715-4724.
- [6] Stern L A, Circone S, Kirby S H. Anomalous preservation of pure methane hydrate at 1 atm[J]. J Phys Chem, 2011,105(9):1756-1762.
- [7] Sung W, Lee H. An experimental study for hydrate dissociation phenomena and gas flowing analysis by electric heating method in porous rocks[J]. Korean Chem, Eng Res, 2004,42(1):115-120.
- [8] 李淑霞,李蓉,靳玉蓉,等.不同饱和度的天然气水合物降压分解实验[J].化工学报,2014,65(4):1411-1415. ■

耐晶间腐蚀性能测试,在 $(60 \pm 0.5)\%$ HNO_3 沸腾溶液试验 5 个周期,每周 48 h。通过数据对比可以看出,双相钢材质具有以下几个优点:①具有良好的耐疲劳腐蚀和磨损腐蚀性能;②综合力学性能好,有较高的强度和疲劳强度,屈服强度是原材料的近 2 倍,固溶态延伸率可达 25%,韧性值 AK(V 型槽口)在 100 J 以上;③可焊性能好,热裂倾向小;④导热系数大,线膨胀系数小,换热效率高。

从以上对比可以看出双相钢 S31803 材质更适用于高压氨预热器这个工艺条件,新型换热器材质选用双相钢。

3.2 换热器结构选型

原换热器采用“U”型管式,列管分 4 程加热,由于该换热器换热面积小,只有 15 m^2 ,管板直径仅有 32 cm,这样“U”管“U”弯处弯曲度过大,加工过程中“U”弯处避免不了存在应力集中问题。由于管程与壳程温差过大,进入换热器液氨温度是 $30 \sim 35^\circ\text{C}$,第 1 程列管负荷过于集中,换热器进料处温差高达 $215 \sim 220^\circ\text{C}$,故第 1 程列管频繁出现泄漏。

根据上述分析,新型换热器选用单程固定管板式,工艺介质走管程,蒸汽走壳程,采用分段二级加热,这样就可以解决管程与壳程温差过大和负荷过于集中问题。另外固定管板式换热器也避免了“U”型管式换热器“U”弯处应力集中问题。

3.3 加热蒸汽的选择

原换热器采用的加热蒸汽是 3.6 MPa 的饱和蒸汽,温度在 250°C ,新型换热器采用固定管板式,分两级加热,固定管板式换热器不适用于高温差的工作环境,但加热蒸汽必须保证将工艺介质液氨加热为气氨,才能满足工艺需要,氨的临界温度是 132°C ,综合考虑各种因素的影响,新型换热器出口气氨温度选择在 185°C 。这样新型换热器第一级加热蒸汽可以选择 0.6 MPa 低压蒸汽,温度 165°C ,在第一级将氨温度提至 120°C 。第二级加热器可选择 1.6 MPa 的蒸汽,温度 204°C ,在这里将氨温度提至 185°C 。

4 高压氨预热器换型后简介

换型后的高压氨预热器选用立式单程固定管板式,采用两级加热,工艺介质氨走管程,列管材质选用双相钢 S31803,第一级加热器选用 0.6 MPa、 165°C 低压蒸汽加热,管程与壳程最大温差 $130 \sim$

135°C ,换热面积 8.33 m^2 ,换热管规格 $\phi 25 \times 2 \times 3000$,第一级加热器将氨的温度提至 120°C 。第二级加热器结构形式和换热面积与第一级相同,选用 1.6 MPa、 204°C 中压蒸汽加热,管程与壳程最大温差 $80 \sim 85^\circ\text{C}$,在二级加热器内最终将氨温度提至 $180 \sim 185^\circ\text{C}$,流程如图 2 所示。

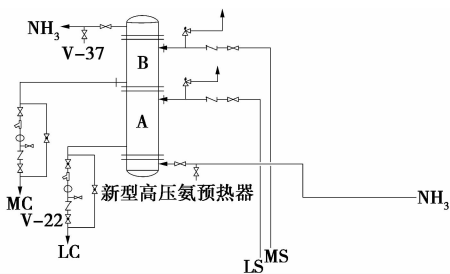


图 2 新型换热器简易流程

通过表 4 对比可以看出,换热器换型后,换热器出口温度比原换热器下降了 45°C ,但仍能保证出口为气氨,可以满足工艺需要,换型后其他参数未发生变化。

表 4 换型后工艺参数对比

	介质流量/ ($\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$)	出口温度/ $^\circ\text{C}$	蒸汽压力/ MPa	介质出口 压力/MPa	介质进口 压力/MPa
换型前	350	230	3.6	8.0	9.2
换型后	350	185	0.6/1.6	8.0	9.2

5 结论

虽然化工生产装置工艺特性各有不同,但是不可否认换热器泄漏是每一个化工生产装置都要面临和处理的问题,也是化工装置中静设备故障率最高的问题之一,如何有效地解决换热器泄漏关系到每一个化工生产装置的安全稳定和长周期运行。年产 1.2 万 t 高压法三聚氰胺装置原高压氨预热器自投产以来频繁出现列管泄漏事故,本次换型研究针对原换热器结构、列管材质等特性结合实际工艺条件,分析出导致换热器列管频繁泄漏的原因,针对这些原因在新换热器选型上进行了充分考虑。高压氨预热器自 2012 年换型改造后,运行 2 年未发生列管泄漏事故。在化工生产当中类似这样的工况也有很多,本次换型研究的成功经验可在不同化工生产装置中工艺条件相同或相近的地方进行借鉴,同时也可以借鉴本次换型研究的思路用于解决装置其他问题。■