

甲烷化水冷器管束泄漏原因分析及处理



庞刚*

中国石化九江分公司，江西九江 332004

摘要：煤制氢净化装置甲烷化水冷器 1240E002 壳程为循环水，管程（介质侧）为工业氢/凝水，该换热器自 2015 年投用至 2021 年未见异常；在 2022 年 3 月~8 月，连续出现 3 次泄漏，给装置安稳生产带来较大的风险隐患和不必要的经济损失。本文主要分析运行过程中频繁出现泄漏的原因，从循环水腐蚀机理及形成原因等方面进行研究，针对循环水中钙镁等离子及悬浮物较多、水流速不达标、管束结构缺陷产生流动死区等问题提出可行性应对措施，并通过理论分析及实际应用予以验证，如减缓结垢可增加反冲洗流程、增加钐钴流体处理器、提高水流速、优化折流板分布减少流动死区、定期排污、改善水质降低悬浮物和粘泥量；如减缓腐蚀可对管束外壁涂层防腐（如循环水走管程则对管束进行内防腐）、降低循环水中氯离子和溶解氧的含量、抑制微生物生产、严格控制循环水进出口温度、采用牺牲阳极保护技术来保护管束等，最终达到减缓垢下腐蚀的发生，从而避免泄漏，保障装置的安全稳定运行。

关键词：水冷器泄漏；循环水腐蚀机理；反冲洗；钐钴流体处理器；垢下腐蚀

DOI: [10.57237/j.cse.2024.01.001](https://doi.org/10.57237/j.cse.2024.01.001)

Analysis and Treatment of Methanation Water Cooler Tube Bundle Leakage

Pang Gang*

Jiujiang Petrochemical Company, Jiujiang 332004, China

Abstract: Shell 1240E002 is circulating water, and the pipe (medium side) is industrial hydrogen / condensate. The heat exchanger has not been in operation from 2015 to 2021; from March to August 2022, there were three consecutive leaks, which brought great risks and unnecessary economic losses to the stable production of the device. This paper mainly analyzes the reasons for frequent leakage during operation, and studies the corrosion mechanism and formation reasons of circulating water, In view of the problems such as more calcium and magnesium plasma and suspended matter in circulating water, substandard water velocity, and flow dead zone caused by structural defects of tube bundles, feasible countermeasures were proposed, and verified by theoretical analysis and practical application. For example, reducing scaling can increase the backwash process, increase the samarium cobalt fluid processor, increase the water flow rate, optimize the baffle distribution to reduce the flow dead zone, regular sewage, improve the water quality to reduce the amount of suspended solids and mud; For example, to slow down the corrosion of the outer wall coating of the tube bundle (such as the internal anticorrosive process of the tube bundle for circulating water), reduce the content of chloride ions and dissolved oxygen in the circulating water, inhibit the production of microorganisms, strictly control the temperature of the inlet and outlet of circulating water, and adopt sacrificial anode protection technology to protect the tube bundle, etc., and finally reduce the occurrence of scale corrosion, so as to avoid leakage. Ensure the safe and stable operation of the device.

*通信作者：庞刚, pang.jjsh@sinopec.com

收稿日期: 2023-10-25; 接受日期: 2023-11-11; 在线出版日期: 2023-12-27

<http://www.chemscieng.com>

Keywords: Leakage of Water Cooler; Corrosion Mechanism of Circulating Water; Backwashing; Samarium Cobalt Fluid Processor; Under-Deposit Corrosion

1 甲烷化工艺流程及结构简介

煤制氢装置净化单元主要包括耐硫变换单元、酸性气体脱除单元、甲烷化单元、丙烯制冷系统、锅炉给水系统。甲烷化采用中石化宁波工程公司甲烷化“ZnO 脱硫+甲烷化”工艺，进行粗氢气的精制处理，脱除微量的 H₂S、CO₂ 和 CO。生产纯度 97.5% 工业氢送炼油厂氢气管网。

由低温甲醇洗单元送来的 2.85MPa(G)、30 ℃、105834Nm³/h 粗氢，进入甲烷化换热器（1240E001）与来自甲烷化炉（1240R001）出口的氢气进行换热，加热至 310 ℃ 进入 ZnO 脱硫槽（1240D001）脱除残余的微量 H₂S，以保护甲烷化催化剂。当粗氢不能被加热

到 310 ℃ 时，一部分粗氢去变换单元粗氢加热器（1240E003）加热时甲烷化炉入口粗氢温度达到 310 ℃。粗氢在甲烷化催化剂床层进行甲烷化反应，进一步除去粗氢中的碳氧化物，使甲烷化炉出口氢气中的 CO 和 CO₂ 含量低于 20×10⁻⁶(v/v)。出甲烷化炉（1240R001）的高温氢气经甲烷化换热器（1240E001）加热由低温甲醇洗来的粗氢，自身被冷却，冷却后的氢气经甲烷化水冷器（1240E002）进一步降温至 40 ℃，在水分离器（1240V001）分离出微量的水后，压力约 2.55MPa(G) 送往界外，分离出的微量水送变换单元的 CO₂ 汽提塔（1210C002）。甲烷化工艺流程见图 1。

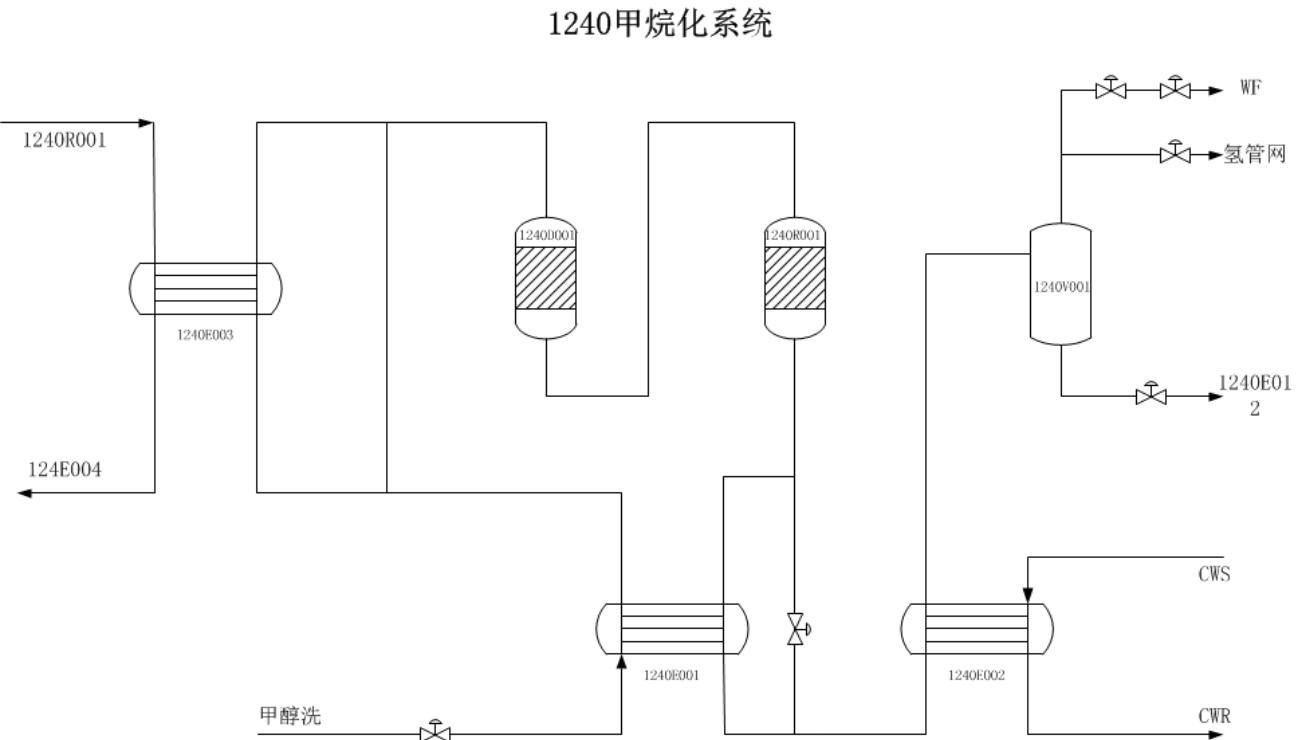


图 1 甲烷化工艺流程

1240R001—甲烷化炉；1240E001—甲烷化换热器；1240E002—甲烷化水冷器；1240V001—水分离器；1240E003—粗氢换热器；1240E004—中压蒸汽发生器；1240E012—汽提凝液预热器；1210C002—二氧化碳汽提塔；WF—热火炬；CWS—循环水进水；CWR—循环水回水；

甲烷化水冷器 1240E001 为 U 型管式换热器，管束材质为 15CrMo，工业氢气从封头上方 N1 接口进入，经 U 型管束换热后从封头下方 N2 接口出去；循环水从筒体下方 N3 接口进入，与 U 型管束换热器后从筒体上方

的 N4 接口排出，具体设计参数及装配图如下所示：

表 1 甲烷化水冷器 1240E001 设计参数

名称	材质	设计压力 MPa	工作压力 MPa	设计温度 °C	工作温度 °C	介质	设计使用寿命
壳程	Q345R	0.8	0.4	80	进 33, 出 43	循环水	15 年
管程	15CrMo	3.2	2.68	380	进 85.6, 出 40	工业氢, 凝水	4 年

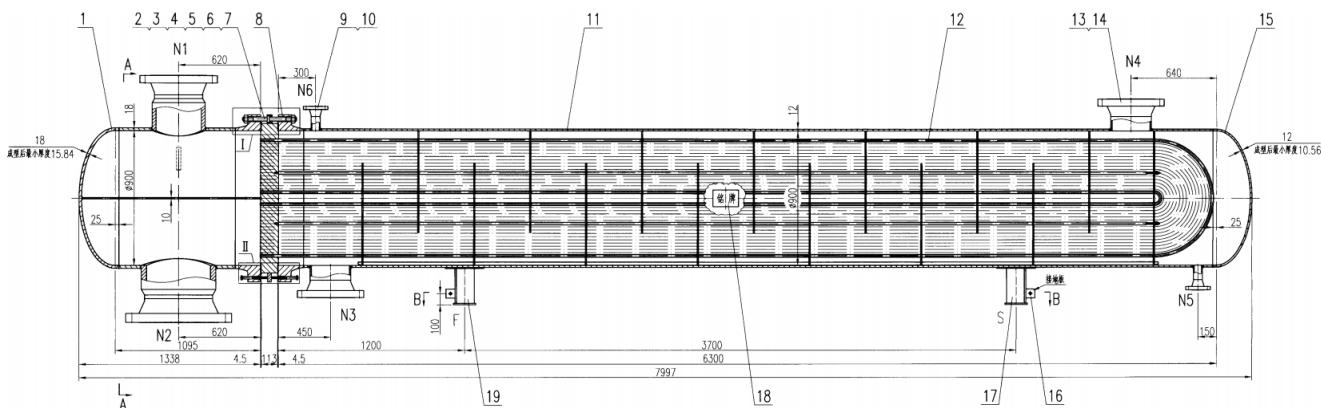


图 2 甲烷化水冷器 1240E001 装配图

2 甲烷化水冷器泄漏情况说明

甲烷化水冷器自 2015 年投用至今近 7 年，该水冷器管束设计使用寿命为 4 年，在 2022 年 3 月~8 月出现泄漏 3 次，具体情况如下：

1) 2022 年 2 月 15 日, 甲烷化水冷器循环水出口气态烃分析仪出现异常报警, 经现场多次校表并配合进一步检查确认: 循环水出口气态烃分析仪爆炸下限 (LEL) 显示为 80%; 装置循环水总管气态烃分析仪爆炸下限显示为 35%; 初步判断甲烷化水冷器内漏, 氢气窜入循环水系统中。

停工消缺处理：2022年4月利用装置停工时间对该换热器进行抽芯检查，发现管束在U型弯处存在不同程度的点状蚀坑，试压查漏发现一根管束已经完全烂穿，临时加装堵头进行堵漏处理。

2) 2022 年 6 月 14 日, 甲烷化水冷器循环水出口气态烃分析仪出现满量程, 其他参数未见异常, 暂时监控运行; 6 月 28 日循环水出口压力由 0.13MPa 涨至 0.16MPa, 通过循环水导淋检测气态烃含量超标严重, 判定水冷器内漏扩大。

停工消缺处理：2022年6月28日装置停工，将甲烷化水冷器切出检修。对水冷器管束试压，发现2根换热管泄漏；抽芯后对换热管进行涡流检测，发现14

根存在严重减薄，65根换热管外壁（集中在U型弯附近）垢下腐蚀严重，管束表面存在大小不一的点状、溃烂状蚀坑，呈现出大小不等的凹坑[1]，为避免后续出现进一步腐蚀造成泄漏，本次检修对2+14+65=81根管束全部加装堵头予以堵漏（加上原先堵管1根，共计堵管82根，堵管率17.4%）。



图 3 甲烷化水冷器管束堵漏情况

3) 2022 年 8 月 25 日甲烷化水冷器循环水出口气态烃分析仪再次满量程报警，判断换热器管束出现新的泄漏。

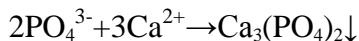
停工消缺处理：2022年9月6日拆检更换新管束，并提前对新管束进行外防腐处理，同步对流程进行优化改造，增加了循环水反冲洗流程。通过定期开展循环水流程反冲洗操作，甲烷化水冷器运行至今已有一年多未见异常。

3 泄漏原因分析

对更换下来的管束进行分析，管束外壁密布蚀坑、符合典型循环水腐蚀特征；对部分换热管进行解剖检查，内部光洁，测厚分别为2.08, 2.06, 1.88, 1.9mm，对比原始厚度2mm，基本正常，分析确认管束腐蚀机理为点蚀及循环水垢下腐蚀[2]。通过进一步分析确认循环水腐蚀产生的原因有以下几点：

1) 钙镁等离子沉淀及悬浮物、粘泥量等导致结垢：

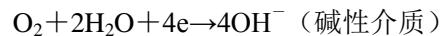
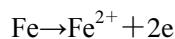
净化装置甲烷化单元循环水为二次再利用，水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量较高，通过采样分析实测总硬度达到1050 mg/L左右，PH值为8.7-9.2，水中的钙镁等离子容易通过以下反应生成碳酸盐和磷酸盐结垢[3]。



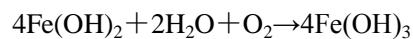
通过检修观察及采样分析（悬浮物+粘泥量>20mg/L）可知循环水中悬浮物等杂质较多，如沙粒、粘泥、塑料、浮游生物、未溶解药剂甚至是焊渣等金属小颗粒等等，有的是在新鲜水中自带的，有的是在循环水场处从空气中摄入的，有的是设备管道中残余的，有的是系统中发生反应重新生成的。这些不溶物长期混在循环水中会对管束造成额外的冲击磨损，亦会在管束表面形成一层附着物，加剧电化学腐蚀[4]。

2) 溶解氧腐蚀+氯离子腐蚀等电化学腐蚀：

通过采样分析实测循环水中氯离子含量为320mg/L，游离氯为0.3mg/L，在含有 Cl^- 的水中，铁原子在表面蚀孔和缝隙处溶解，失去电子，变成二价铁离子，不断进入循环水中，从而使换热管上逐渐出现腐蚀坑洞，而氧和水得到电子而变成氢氧根离子，二价铁离子与氢氧根离子结合生成氢氧化亚铁[5]，具体的反应过程如下：



由于 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 性质不稳定，在溶解氧的条件下再次反应，最终生成四氧化三铁[6]：



在金属表面垢层深处，由于水垢、泥沙等的阻隔，导致氧贫化，也会导致二价铁产物与三价铁产物直接发生反应生成黑色的四氧化三铁[7]。

3) 水流速较低加剧结垢：

管束外表面结垢严重，平均垢层厚度达到1.5-2.0mm，主要是由于壳程走循环水的水冷器比管程走循环水的容易结垢（壳程容积大于管程，相同流量下壳程流速小于管程），并且水冷器布置在3层平台上，循环水压力较小，流速慢（实测出口水流速≤0.3m/s，远低于<1m/s的流速要求），容易导致水中悬浮物集中，同时根据循环水流动路径分析可知管束的U型弯及折流板的背风侧（图4紫色部分）处于循环水流流动死区位置[8]，该部分水流基本停滞，容易造成悬浮物不断集中进而结垢[9]。

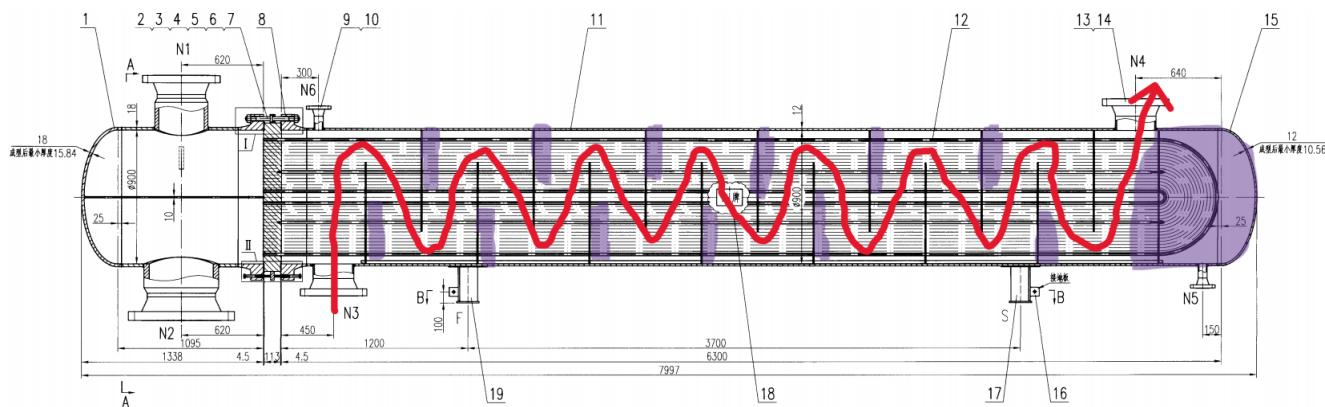


图4 甲烷化水冷器循环水流动情况

4) 微生物腐蚀: 循环水中一般含有异样菌、铁细菌、硫酸盐还原菌等微生物, 此类微生物聚集会释放出一些氧化性物质或酸性物质, 直接腐蚀接触到的金属, 如硫酸盐还原菌会释放出 SO_4^{2-} 。

4 应对措施

- 1) 借助装置停工消缺检修, 将甲烷化水冷器更换新管束, 并对换热管进行外防腐处理, 提高管束的抗腐蚀能力。
- 2) 为降低管束表面结垢速率, 设计实施了循环水在线反冲洗流程, 定期进行水冷器反冲洗, 尽可能的减缓结垢, 从而缓解腐蚀发生[10]。
- 3) 调整循环水流速, 保证水流速不低于 1m/s, 避免流速过低导致悬浮物、粘泥沉积附着在管束外壁从而造成垢下腐蚀[11]。
- 4) 将循环水末端排污列入定期工作(每周 1 次), 减少壳程内部悬浮物、粘泥的累积。
- 5) 改善循环水水质, 尽可能降低水中总硬度、悬浮物和粘泥量, 如是 304 不锈钢管束, 需严控

水中氯离子含量 $> 25\text{ppm}$ [12]。

5 改进措施

甲烷化水冷器在运行期间发生泄漏, 将严重影响装置的长周期安全运行, 给企业带来设备运行风险和经济效益损失。在现有应对措施的基础上对换热器后续改进方案进行设计评估, 经分析研究有以下改进措施具备可行性:

- 1) 根据前期运行数据分析及采取了反冲洗措施后, 可维持现有状态不再开展新的技术改造, 但必须在每个大修周期更新管束, 如此方能满足装置长周期安稳运行的需求。
- 2) 在甲烷化水冷器 1240E002 循环水进水管 (DN250) 上安装一台钐钴流体处理器设备, 钨钴流体处理器设备具有二维磁场结构, 因其特殊的结构设计及其钐钴高能磁材的应用, 具有较好的热稳定性, 能满足更为复杂工况条件下的换热装置的除垢、防垢、防腐蚀的需要[13]。其安装示意图如下:

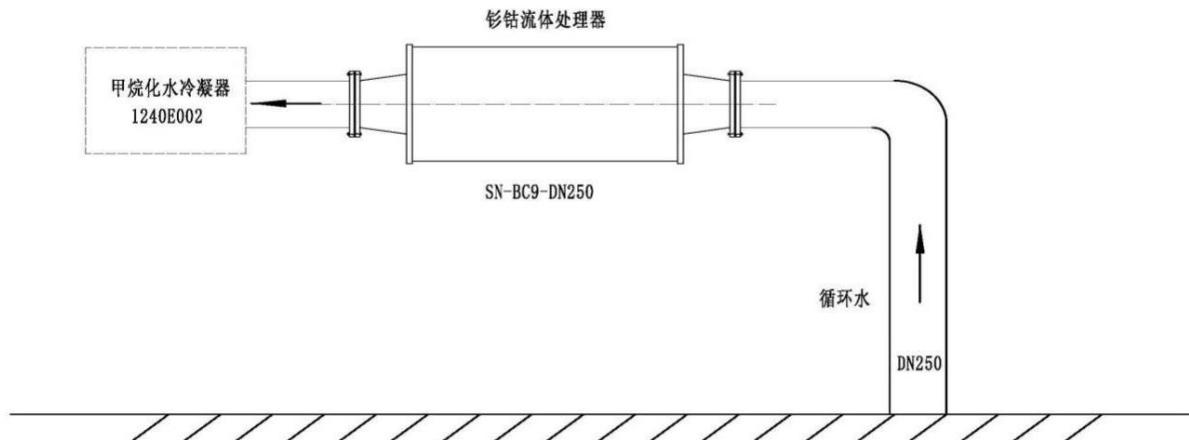


图 5 甲烷化水冷器 1240E002 钨钴流体处理器设备安装示意图

- 3) 优化管束折流板分布和折流板缺口高度, 减少循环水流死区, 确保筒体内各处空间均处于流动状态, 避免管束外壁悬浮物、粘泥集中造成垢下腐蚀。
- 4) 采用牺牲阳极保护技术, 选用电位较负的镁或者锌合金向被保护的管束提供阴极电流, 从而使得管束不易产生电化学腐蚀。

6 结论与建议

煤制氢净化装置甲烷化水冷器 1240E002 管束多次泄漏为循环水中钙镁等离子及悬浮物、粘泥量较多, 水流速严重低于 1m/s, 且由于设计制造原因导致管束的 U 型弯处形成流死区, 造成 U 型弯处的管束外壁结垢严重, 而循环水中的氯离子、溶解氧、微生物等在结垢处富集与铁原子发生电化学反应, 铁离子不断的

剥离导致管束外壁形成大小不等的点状蚀坑，最终腐蚀穿孔造成泄漏。

为避免此类循环水腐蚀的发生，可从减缓结垢和减缓腐蚀两方面采取一定的措施，如减缓结垢可增加反冲洗流程、增加钛钴流体处理器、提高水流速、优化折流板分布减少流动死区、定期排污、改善水质降低悬浮物和粘泥量；如减缓腐蚀可对管束外壁涂层防腐（如循环水走管程则对管束进行内防腐）[14]、降低循环水中氯离子和溶解氧的含量、抑制微生物生产、严格控制循环水进出口温度、采用牺牲阳极保护技术来保护管束等[15]。

参考文献

- [1] GB/T 30579—2014. 承压设备损伤模式识别 [S].
- [2] 王兵, 李长俊, 廖柯熹. 管道结垢原因分析及常用除垢方法 [J]. 油气储运, 2008, 27(2): 59-61.
- [3] 王学斌. 浮头式换热器的腐蚀及对策 [J]. 中国特种设备安全, 2014, 30(6): 43—46.
- [4] 蒋连胜. 管壳式换热器的失效破坏后成因与控制 [J]. 广州化工, 2016, 44(16): 173-175.
- [5] 林冠堂, 黄思, 陈建勋, 张聪, 杨宁祥. 冷凝器管束腐蚀失效机理研究 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学). 2020 (09).
- [6] ZHU M, DU C, LI X, et al. Effect of AC current density on stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in high pH carbonate/bicarbonate solution [J]. Electrochimica Acta, 2014, 117: 351-359.

- [7] 高强, 赵阳. 工业循环冷却水腐蚀速率模型的研究 [J]. 工业水处理, 2015, 35(6): 65-67.
- [8] 赵学俭. 基于流场分析的管壳式换热器腐蚀研究 [J]. 天然气与石油. 2020(03).
- [9] 崔海波, 耿向瑾. 折流挡板倾斜角度对管壳式换热器传热影响的数值模拟 [J]. 热力发电, 2019, 48(05): 31-35.
- [10] 一种具有反冲洗功能的换热器及其使用方法. 刘红军; 张凌霞; 张志峰; 胡西芹. 中国专利: CN113701521A, 2021-11-26.
- [11] 颜嘉伟, 张怀洲, 庞义华. 二套甲乙酮循环水换热器垢下腐蚀原因分析及改进措施 [J]. 甘肃科技, 2016, 32(1): 13-16.
- [12] GB/T 50746—2012. 石油化工循环水场设计规范 [S].
- [13] 朱鼎一, 高志强. 最新型水处理装置——强磁防垢器 [J]. 净水技术. 1985 (01).
- [14] 换热管束防腐效果研究. 马鹏飞; 曹旋; 张秀英; 姚政; 高小键; 毛先荣; 柴雅婷. 钢管, 2022.
- [15] 涂料与牺牲阳极综合保护法在换热器上的应用. 任大同. 石油化工腐蚀与防护, 2012.

作者简介

庞刚

1975 年生, 九江石化公司煤制气首席技师。研究方向为煤制氢生产运行及维护。

E-mail: pangg.jjsh@sinopec.com