

基于流动分析的加氢空冷系统氯化铵沉积规律研究

偶国富, 谢浩平, 詹剑良, 金浩哲, 曹 晶

(浙江理工大学多相流沉积—冲蚀实验室, 杭州 310018)

摘 要: 针对含氯原料油加工引发加氢高压空冷系统管束失效的典型病例,建立工艺过程模型,运用 CFD 软件对反应流出物空冷器中的第一排管束进行流动场数值模拟,获得空冷器管束壁面的气相分率、多相流流速及壁面的剪切应力的分布规律,提出由铵盐结晶沉积引起的垢下腐蚀是造成 REAC 第一排管束顶部失效的主要原因。仿真结果与现场失效案例的比较,验证了模型和结论的正确性,相关结果可为加氢空冷器管束及复杂管道系统的失效分析和优化设计提供依据。

关键词: 氯化铵沉积; 数值模拟; 垢下腐蚀; 优化设计

中图分类号: TQ026.5

文献标识码: A

0 引 言

反应流出物空冷器 (reactor effluent air coolers, REAC) 作为加氢裂化装置中的关键设备,在炼油工艺中占据重要的地位。近年来,由于含氯、氮原料油加工量的增加,由氯化铵沉积引发的 REAC 系统腐蚀失效频繁出现,造成企业的非计划停工和安全事故,成为制约加氢装置安全稳定运行的瓶颈^[1-4]。

REAC 系统管束出现的铵盐沉积腐蚀失效问题一直是石化企业和学者关注的焦点,如:孙英才针对 $H_2S-HCl-H_2O$ 环境下的管束腐蚀问题,指出了相应的腐蚀机理和类型,并提出了相应的工艺防腐措施^[5];王志坤对换热器腐蚀原因的分析,提出在生产过程中通过严格控制原料中的氯含量,增加脱氯装置的方法来解决腐蚀问题^[6];黄晓文提出通过增加注水点或采取间歇注水的方法改变管束内的液态水分布,从而解决铵盐沉积问题^[7];吴丽娜提出加注缓蚀剂,从工艺的角度进行设备的防腐等^[8]。上述措施在一定程度上减少了 REAC 系统管束的失效

次数,但缺少对铵盐流动沉积的分析,仍然不能从根本上解决管束的腐蚀失效问题。

本文针对某石化公司加氢空冷器第一排管束基管顶部频繁出现的穿孔泄漏现象,运用 CFD 软件对空冷器第一排管束进行了流场分析,通过现场解剖数据的验证,找出腐蚀失效的原因。研究结果为 REAC 系统管束失效的预防和解决提供了指导,具有一定的工程和学术价值。

1 铵盐沉积机理分析

实际原料油中富含 N 和 Cl 的化合物,在加氢反应过程中生成 NH_3 和 HCl 产物,在一定温度下,两者反应生成 NH_4Cl 。当缺少液态水时, NH_4Cl 会由气相冷凝变成固态晶体,会迅速沉积在 REAC 系统管束壁面上,引发堵塞管束的现象。当有液态水生成时,由于铵盐具有吸湿性, NH_4Cl 能吸收反应流出物中的生成水,在沉积的管壁处就会形成高浓度的 NH_4Cl 水溶液,从而形成垢下腐蚀。 NH_4Cl 盐垢下腐蚀的机理在于金属与表面形成的垢层之间存在酸性的腐蚀环境而造成金属的不断腐蚀,金属

收稿日期: 2011-05-05

基金项目: 国家自然科学基金 (50976106); 浙江省自然科学基金重点项目 (Z4080352); 国家高科技研究发展计划 (863 计划) (2009AA04Z422)

作者简介: 偶国富 (1965—),男,江苏太仓人,博士,教授,主要从事流动腐蚀预测和石化装置安全保障技术研究。

表面的保护膜不断剥落,暴露出新鲜表面,腐蚀逐渐向金属构件内部延伸,直到穿孔失效。

典型工况下, NH_4Cl 的结晶温度为 $177 \sim 232^\circ\text{C}$ ^[9], 结晶反应发生在空冷器上游的换热器内。鉴于 NH_4Cl 为离子晶体, 颗粒粒径较小, 跟随性较好, 生成的铵盐晶体颗粒会随着气相进入空冷器。因此, 在空冷器入口端, 发生铵盐沉积或由此引发垢下腐蚀的风险性极高。

2 氯化铵盐沉积的仿真分析

以加氢反应流出物空冷器系统中的第一排管束为例, 利用工艺流程模拟软件得到管内多相流物化特性; 根据典型工况下水的露点温度确定液态水出现的位置, 确定研究管束的建模长度; 采用计算流体动力学分析软件 Fluent 对管束内介质进行流动场分析, 获得相分率分布、流速分布及剪切应力随管束轴向的变化规律。

2.1 数理建模

在空冷器入口端, 多相流介质温度为 150°C 左右, 在注水量为 10 t/h 时, 水的露点温度为 147°C , 没有液态水的存在, 此时管中流体为气、油两相流, 可采用混合模型, 其控制方程如下:

a) 连续性方程

混合模型的连续性方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v}_m) = \dot{m} \quad (1)$$

式(1)中, \mathbf{v}_m 是质量平均速度(m/s), ρ_m 是混合密度(kg/m^3)。 \dot{m} 表示气穴或用户定义的质量源的质量传递, 在本模型中 $\dot{m} = 0$ 。

b) 动量方程

混合模型的动量方程可以通过对所有相各自的动量方程求和来获得, 可表示为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \mathbf{v}_m) + \nabla \cdot (\rho_m \mathbf{v}_m \cdot \mathbf{v}_m) = & -\nabla p + \\ & \nabla \cdot [\mu_m (\nabla \mathbf{v}_m + \nabla \mathbf{v}_m^T)] + \rho_m \mathbf{g} + \\ & \mathbf{F} + \nabla \cdot \left(\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \mathbf{v}_{dr,k} \mathbf{v}_{dr,k} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

式(2)中, n 是相数; \mathbf{F} 是体积力(N); μ_m 是混合粘性(Pa/s), $\mathbf{v}_{dr,k}$ 是第二相 k 的漂移速度(m/s)。

c) 能量方程

混合模型的能量方程表示为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \cdot \sum_{k=1}^n [\alpha_k \mathbf{v}_k (\rho_k E_k + p)] = \\ \nabla \cdot (k_{\text{eff}} \nabla T) + S_E \end{aligned} \quad (3)$$

式(3)中, k_{eff} 是有效热传导率($\text{W/m} \cdot \text{K}$); 右边

的第一项代表由于传导造成的能量传递; S_E 包含了所有的体积热源; E_k 是动能(J)。

2.2 仿真模型的建立

不同的介质工况下, 液态水的露点温度是不同的。本文选择 REAC 系统空冷器的入口压力为 11.2 MPa , 系统注水量为 10 t/h 时, 水露点温度为 147°C 。根据所选运行工况及空冷设备, 利用换热软件对空冷器进行换热计算, 获得管束温度剖面监视数据。将第一排管束详细的温度分布数据拟合成曲线, 得到管束长度—流体温度的曲线分布, 如图 1 所示。从图中可知, 出现液态水的温度(147°C)所对应的管束段位于第一排管束距入口 550 mm 位置处。

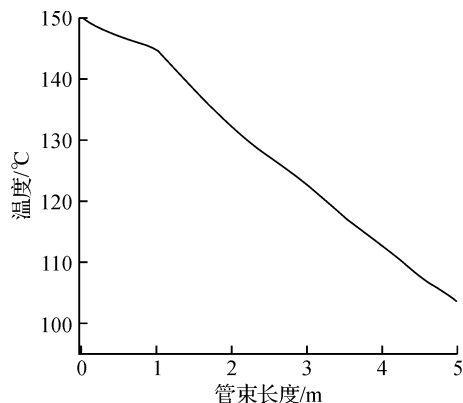


图 1 不同管束位置处的温度分布

结合工程实际, 在管箱出口位置衬有规格为 $\Phi 19 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的衬管, 基管的规格为 $\Phi 25 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$, 由于所选用工况下水的露点温度为 147°C , 因此模型建模长度不少于 900 mm , 如图 2 所示。

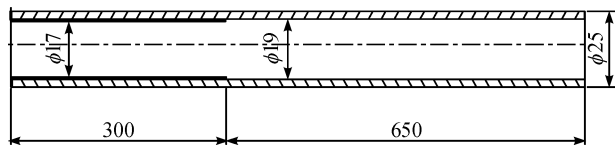


图 2 基管的模拟结构剖面图

2.3 边界条件设定

对模型边界进行设定, 入口边界采用速度进口条件, 出口边界采用压力出口条件, 即出口端相对于进口端的压力为 0, 其湍流强度与湍流尺度与速度进口处相同。壁面边界采用标准壁面函数法和无滑移边界条件。

3 仿真结果分析与验证

3.1 仿真结果分析

反应流出物在加氢空冷管束内稳定流动时, 气相在管束截面分布情况如图 3 所示。气相主要分布

在管束顶部和侧部,而油相和水相主要分布在管束底部和侧部。这是由于油相的密度比气相大且油气互不相溶,在重力作用下会自动发生相分离。铵盐结晶反应主要发生在管束气相中,生成的晶体颗粒随气体流动。

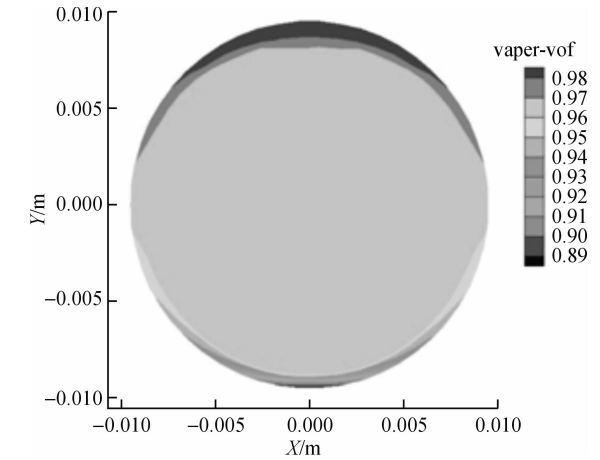


图3 管束内的气相分布

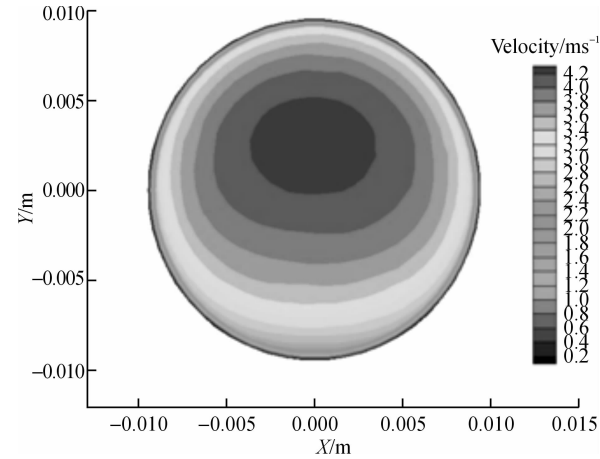


图4 管束内气相的速度分布

管束内气相的速度分布如图4所示,当流体介质移动到壁面位置处时,其角速度和线速度均减小,

因此晶体颗粒易沉积在管束壁面上。并且因为管束底部存在液相(包括油相和水相),铵盐被及时带走,避免了NH₄HS盐沉积。所以,管束顶部最易发生铵盐沉积堵塞及垢下腐蚀。

管束截面剪切应力分布规律如图5所示,同一截面上,从管束底部到顶部剪切应力逐渐减小,在顶部达到最小。由于铵盐沉积速率与壁面剪切应力成反比关系,剪切应力越大,对应管束位置铵盐的沉积量越小,所以同一截面处管束顶部最易发生铵盐沉积。

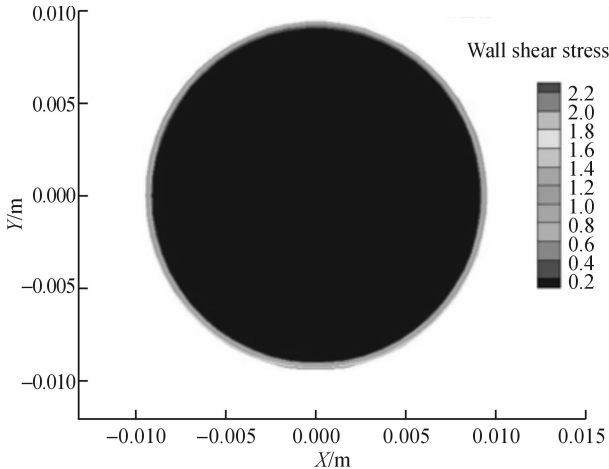
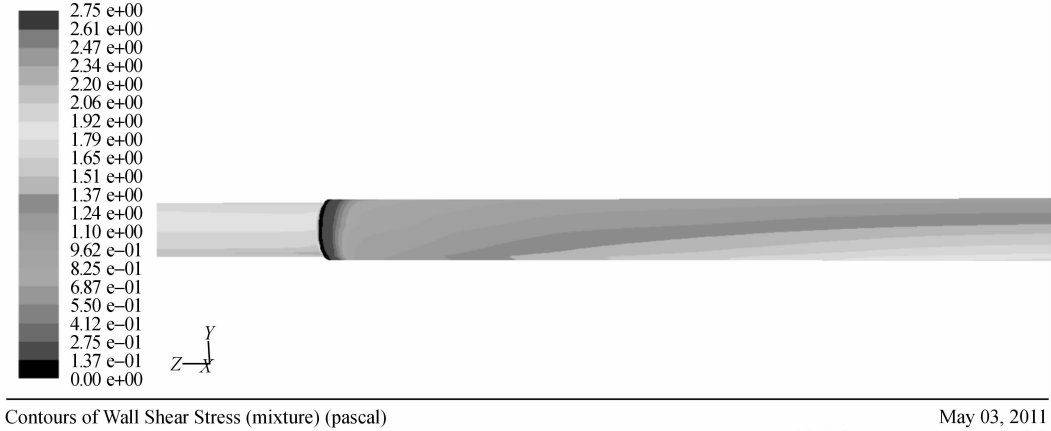


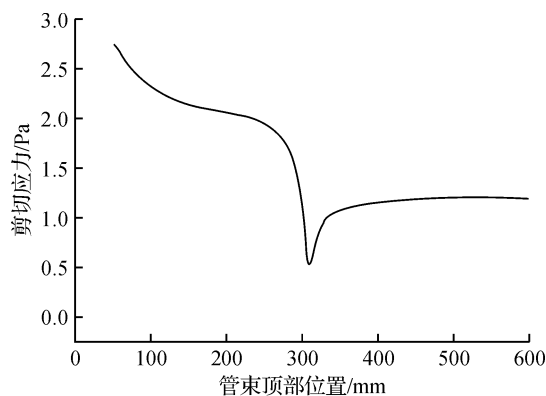
图5 截面剪切应力分布

图6(a)表示管束顶部剪切应力随管长的变化规律。在反应流出物进口的衬管处,由于流体在入口处为湍流初始区,受入口流速影响较大,壁面处流速变化较快,剪切应力在介质流向上逐渐减小。流体介质经衬管流入突扩管后,由于流速减小,碳钢基管剪切应力变小,在衬管尾部存在一个回流区域,最后湍流流动趋于稳定。剪切应力值的变化规律,使得碳钢基管壁面的剪切应力出现先减小后稍有增大并趋向稳定的趋势,见图6(b)。



Contours of Wall Shear Stress (mixture) (pascal)

(a)剪切应力的分布



(b)剪切应力与管壁的线性关系

图 6 剪切应力与壁面位置的关系

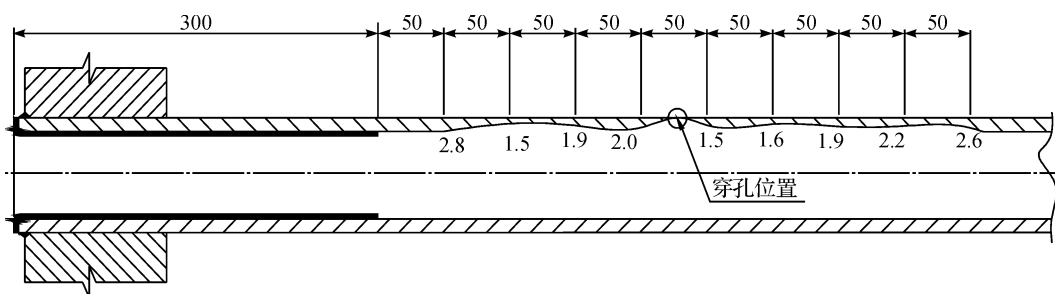


图 7 管束顶部腐蚀减薄示意

通过仿真计算结果分析发现铵盐易在离 REAC 入口端 500 mm 左右处沉积,与现场剖切失效管段腐蚀泄漏部位基本上吻合。对后续的改造及预防管束失效有一定的指导意义。

4 结 论

a)管束顶部的剪切应力随着管长先减小后增大,最后在基管处趋于稳定,而同一截面上,管束顶部的剪切应力小。因此, NH_4Cl 易附着在基管的管壁顶部形成沉积。

b)综合铵盐结晶机理分析和多相流仿真计算,可以得出由铵盐结晶沉积引起的垢下腐蚀是造成 REAC 第一排管束顶部失效的主要原因。

c)建议调整工艺,将液态水的露点温度调节至空冷器入口端,使得铵盐进入 REAC 系统后溶解在液态水中,即可降低发生管束垢下腐蚀的可能性。

参考文献:

[1] WU Ying-mei. Calculations estimate process stream deposi-

3.2 结果验证

经过停工排查,将该管截取剥去翅片后打压,后再截取该空冷器靠腐蚀较严重的管段进行剖切,发现在离该空冷器入口端约 560 mm 处出现泄漏。在漏点附近剖开管线,发现管子内壁上有一条槽沟,在槽沟的局部位置上存在凹坑。根据检查情况和对缺陷基管的腐蚀形貌分析,认为故障原因主要是垢下腐蚀。减薄的基管壁厚分布如图 7。由图 7 可见,前 350 mm 无明显腐蚀,后 400 mm 均有不同程度上的腐蚀,在 560 mm 处发生穿孔。

tions[J]. Oil and Gas Journal, 1994, 9(2): 38-41.

[2] 张国信. 高硫原油加氢设备的腐蚀与防护[J]. 炼油技术与工程, 2003, 33(2): 9-12.

[3] Alivisi P P, Cunha L. Acid salt corrosion in a hydro-treatment plant of a petroleum refinery[J]. Engineering Failure Analysis, 2008, 15(28): 1035-1041.

[4] Toba K, Uegaki T. A new approach to prevent corrosion of the reaction effluent system in HDS units[J]. Corrosion, 2003, 4(12): 1-11.

[5] 孙英才. 催化重整装置冷换设备管束的腐蚀[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2003, 20(2): 56-60.

[6] 王志坤. 重整装置预加氢反应产物换热器腐蚀原因分析[J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(5): 225-227.

[7] 黄晓文. 柴油加氢装置高压换热器管束铵盐结晶原因分析及对策[J]. 炼油技术与工程, 2007, 37(4): 17-19.

[8] 吴丽娜, 靳 钧. 加氢裂化装置高压空冷器的腐蚀与防护[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(2): 69-71.

[9] 偶国富, 朱祖超, 杨 建, 等. 加氢反应流出物空冷器系统的腐蚀机理[J]. 中国腐蚀与防护学报, 2005, 25(1): 61-64.

Image Perceptual Hashing Based on Image Normalization and DCT

ZENG Yong, SUN Shu-sen, XIA Ai-jun

(School of Informatics, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: This paper presents an improved image preprocessing algorithm, and on this basis, an image perception hash algorithm is proposed. The original image is first normalized and a geometric invariant image achieved, and then discrete cosine transform coefficients are extracted as image feature and encrypted using chaotic sequence generator, and finally generated by quantization and coding are applied to produce perceptual hash sequence. The algorithm can resist against attacks of any angle rotation and affine transformation.

Key words: image perceptual hash; preprocessing; image normalization; discrete cosine transform; chaotic encryption; affine transformation

(责任编辑: 陈和榜)

(上接第 73 页)

Research on Ammonium Chloride Deposition Rules Based on Flow Analysis in Hydrogenation Air Cooling System

OU Guo-fu, XIE Hao-ping, ZHAN Jian-liang, JIN Hao-zhe, CAO Jing

(The Lab of Multi-Phase Deposition and Erosion, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Aimed at the typical frequent failure cases of hydrogenation high-pressure air cooling system caused by the process of chlorine raw material oil through the process modeling and CFD software, the flow field numerical simulation for bundle of first row in reactor effluent air coolers is carried out. The vapor phase rate, multi-phase velocity and the distribution of shear stress on wall is obtained. so it is proposed that the under-deposit corrosion which caused by ammonium chloride is the main reason of the bundle top failure of reactor effluent air coolers first row. The correctness of the model and conclusions are verified by the comparison between the simulation results and the failure cases. The research conclusion provides the basis for failure analysis and optimization design in hydrogenation air coolers' bundle and complex piping system.

Key words: ammonium chloride deposition; numerical simulation; under-deposit corrosion; optimization design

(责任编辑: 杨元兆)