

文章编号: 1673-3851 (2011) 06-0881-05

加氢空冷系统氯化铵沉积多场耦合模型及数值模拟

偶国富^{1,2}, 金浩哲¹, 曹 晶¹, 谢浩平¹

(1. 浙江理工大学多相流沉积—冲蚀实验室, 杭州 310018; 2. 杭州富如德科技有限公司, 杭州 310018)

摘 要: 通过分析铵盐在加氢空冷管束内的结晶沉积过程, 构建流动场、温度场和浓度场耦合作用下的铵盐沉积计算模型, 并结合有限元法对氯化铵盐的流动沉积过程进行了数值模拟。研究表明: 铵盐流动沉积是一个多物理场耦合的过程, 典型工况下加氢空冷系统中氯化铵最大沉积量位于距管束入口 0.98 m 处。该数值模拟方法可有效预测实际空冷器管束入口铵盐沉积失效危险区域。

关键词: 多场耦合; 空冷管束; 铵盐; 沉积; 数值模拟

中图分类号: TQ026.5 **文献标识码:** A

0 引 言

加氢裂化作为石油化工企业的核心技术, 其反应流出物空冷系统的失效是制约装置安全稳定运行的重要因素。氯化铵盐沉积腐蚀引起的管束减薄穿孔现象, 是加氢裂化空冷器遇到的常见问题。腐蚀的原因是气相中的 NH_3 和 HCl 在一定温度下发生结晶反应, 生成具有很强吸湿性的 NH_4Cl , 当其沉积在管壁上时, 会吸收气相中的水分而形成高浓度 NH_4Cl 溶液。 NH_4Cl 溶液对碳钢有很强的腐蚀性, 腐蚀速率与 HCl 溶液腐蚀速率接近^[1-3]。目前, 国内外学者对氯化铵沉积引起的腐蚀进行了多方面的研究, 主要有: 在不考虑流动的情况下, Wu Y M^[4] 通过实验方法给出铵盐沉积计算相应方法, 并得到沉积量随温度的变化规律; Sun A D^[5] 综合了热力学过程和离子平衡模型, 分析氯化铵腐蚀预测方法, 但忽略了质量传递作用对沉积过程的影响。事实上, 铵盐的结晶沉积过程涉及化学反应、多相流动、传热传质等多个领域, 受到流动场、温度场和浓度场等多场耦合作用, 而现有研究未能形成合理的铵盐沉积计算方法和有效的腐蚀预测技术, 工程现场的腐蚀失效现象仍频繁发生。

本文在分析 NH_4Cl 沉积机理的基础上, 结合流体流动、对流传热、对流扩散、结晶反应及沉积速率等方面, 进行 NH_4Cl 结晶沉积数值模拟计算, 并用现场失效解剖案例对模拟结果进行对比, 验证数值方法的可行性。

1 沉积机理分析

加氢反应空冷器物理结构如图 1 所示。反应流出物在 REAC 管束内流动, 同时受到外界空气冷却作用, 流体温度会逐渐降低。当气相中 NH_3 和 HCl 的分压之积大于该温度下结晶反应的平衡常数时, 就会发生结晶反应, 生成 NH_4Cl 晶体颗粒。

由于管壁温度比流体温度低, 流体流动所引起的能量扩散与传递作用, 直接影响着管道系统的温度分布, 产生径向温度梯度; 流体物性随温度的变化规律, 又使得温度分布对流动场产生影响, 形成流动场与温度

场的耦合作用。由于铵盐结晶反应速率随温度的降低而逐渐减小,温度在气相中的不均匀分布使流体主体与壁面处 NH_4Cl 颗粒之间形成浓度梯度;同时,产生的反应热会引起管束内局部温度变化,形成温度场与浓度场的耦合作用;在铵盐浓度梯度的推动下,流体中的 NH_4Cl 向管壁处扩散。与此同时,悬浮在气相中的 NH_4Cl 晶体颗粒与气相之间也进行着动量和质量交换,在剪切作用下除了沿流动方向运动外,还以一定的角速度转动,形成流动场和浓度场之间的耦合;铵盐晶体在耦合作用下由流速高处向流速低处迁移,当其靠近管壁时,其角速度和线速度随流速降低而减小,最终沉积在固液界面上。综上, NH_4Cl 结晶沉积是一个多物理场耦合作用的过程,通过流动场、温度场和浓度场的耦合分析,可确定 NH_4Cl 结晶颗粒在管壁处的沉积位置与数量。

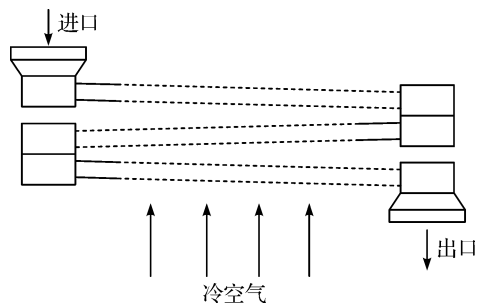


图1 空冷器管束结构

2 计算模型

2.1 化学反应模型

随着温度降低,气相中的 NH_3 和 HCl 会发生可逆反应,生成 NH_4Cl 晶体。化学反应式和不同温度下的结晶量 Δn 表达式如下:



$$\Delta n = \frac{(P_{\text{HCl}} + P_{\text{NH}_3}) - \sqrt{(P_{\text{HCl}} + P_{\text{NH}_3})^2 - 4(P_{\text{HCl}}P_{\text{NH}_3} - K)}}{2} \cdot \frac{n_v}{P} \quad (2)$$

式中: n_v 为气相总摩尔数(mol); P 为气相总压(Pa); P_{HCl} 和 P_{NH_3} 分别为 HCl 和 NH_3 气体分压(Pa); K 为反应平衡常数,仅与温度 $T(^{\circ}\text{C})$ 有关,可表示如下:

$$K = \frac{[10^{(A-B)/(C+T)}]^2}{4} \quad (3)$$

式中: A 、 B 、 C 均为常数,其中 $A=9.3557$, $B=3703.7$, $C=232$ 。随着 NH_4Cl 结晶反应的进行,不断有反应焓生成,引起加氢空冷管束内局部温度的变化。管束内局部温度发生变化,将影响能量的传递与扩散,使管束内温度场发生改变。

根据反应方程式,可建立计算结晶反应生成焓公式如下:

$$\Delta_r H_m^{\ominus}(T) = H_m^{\ominus}(\text{NH}_4\text{Cl}, T) - H_m^{\ominus}(\text{NH}_3, T) - H_m^{\ominus}(\text{HCl}, T) \quad (4)$$

即温度 T 时的摩尔反应焓为对应温度下反应产物的生成焓与反应物生成焓的差值。

2.2 流体流动模型

结合实际工况数据,管道内部流体流动采用湍流模型为标准 $k-\epsilon$ 模型,其动量传递和连续性方程如下:

$$\rho \frac{\partial U}{\partial t} - \nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \epsilon} \right) \cdot (\nabla U + (\nabla U)^T) \right] + \rho U \cdot \nabla U + \nabla P = 0 \quad (5)$$

$$\nabla U = 0 \quad (6)$$

式中: ρ 为流体密度(m^3/s); η 为流体动力粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$); U 为平均流速(m/s); P 为压力(Pa); k 为湍流能(J); ϵ 为湍流能损耗率, C_μ 和 σ_k 为无量纲常数。

2.3 对流传热模型

管道内传热主要为流体外掠物体强制对流换热、流体在管道内强制对流换热和内外管壁间的热传导,在数值计算中采用对流与传导模型。对流传导控制方程为:

$$\nabla \cdot (k_0 \nabla T_f) = Q - \rho C_p u \cdot \nabla T_f \quad (7)$$

式中: k_0 为流体固有热传导率($\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$); k_T 为湍流热传导率($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$); T_f 为流体温度($^{\circ}\text{C}$); C_p 为常压热容($\text{J}/^{\circ}\text{C}$); U 为流体流速,在固体区域流速为零(m/s); Q 为热源,在该模型中表示铵盐结晶过程方程的热量(J)。

在求解流体区域时,考虑到涡流导致的混合效应,需要对流体的热传导率进行校正。湍流中的有效热传

导率 k_0 可分为流体固有热传导率 k_1 与湍流热传导率 k_2 之和:

$$k_0 = k_1 + k_2 \quad (8)$$

2.4 对流扩散模型

采用浓度场表征加氢空冷系统中铵盐随气相流动中的扩散情况,对流扩散方程可表示为:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i + c_i u) = R_i \quad (9)$$

式中: D_i 为扩散系数 (m^2/s); c_i 为物质浓度 (kg/m^3); R_i 为对应物质的反应速率 (mol/s); 可根据化学反应模型结晶量 and 时间的对应关系求得不同温度下的结晶速率。

2.5 壁面铵盐沉积速率模型

通过微粒群算法实现沉积速率测试数据的回归过程,结合铵盐沉积机理,建立沉积速率数学模型如下:

$$\omega_r = k' \tau_w^x \left(\frac{dT}{dr} \right)^y \mu^z \left(\frac{dC}{dT} \right)^n \quad (10)$$

式中: ω_r 为铵盐沉积速率 (kg/s); τ_w 为管内壁剪切应力 (Pa); $\frac{dT}{dr}$ 为管内壁温度梯度; μ 为流体动力粘度 ($\text{Pa} \cdot \text{s}$); $\frac{dC}{dT}$ 为管内壁铵盐结晶浓度梯度; k' 、 x 、 y 、 z 、 n 为无量纲回归系数。通过在壁面边界设置沉积速率边界条件,表示铵盐在壁面上的沉积过程及影响因素。式中的温度梯度和浓度梯度可结合流体流动模型、对流传热模型及对流扩散模型耦合计算得出。

3 数值求解方法与边界条件

由于 NH_4Cl 结晶反应发生在入口端至水的露点温度处,所以取入口处 1.5 m 管束进行建模仿真,该工况条件下同一截面处顶端剪切应力最小,易发生铵盐沉积失效。建立计算模型与网格如图 2 所示,管壁和衬管尾部进行适当的网格加密,其中 X 轴表示管道至入口端距离, Y 轴表示离管道中心的径向位置。模型尺寸与实际管道规格相同,为 $\Phi 25 \times 3 \times 9\,000$ mm,进口端设有 316L 不锈钢衬管,规格为 $\Phi 19 \times 1 \times 600$ mm。

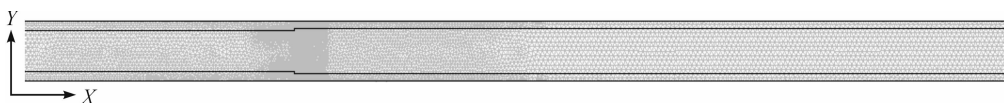


图 2 计算模型与网格

采用有限元法同时求解 3 个模型的控制方程,模型间耦合变量的关系如图 3 所示。 $k-\epsilon$ 湍流模块的边界设置中,充分考虑流动过程中速度边界层的影响,在进口端设置速度入口,尾端设置压力出口,在流固界面处使用对数的墙函数条件;对流与传导模块求解域设置中将铵盐反应焓以热源形式输入。边界设置中,在入口端输入进口流体温度,出口端设置为对流通量,上下外壁面设置壁面温度,固液界面处采用温度墙函数,即流固界面热通量边界条件,其余边界均设置为绝缘对称;对流与扩散模块中,在求解域中分别设置 HCl 、 NH_3 和 NH_4Cl 的反应速率。其入口端输入 3 种物质的进口浓度,尾端设置为对流通量,壁面处设置与浓度、流速、温度等相关的沉积速率模型函数。

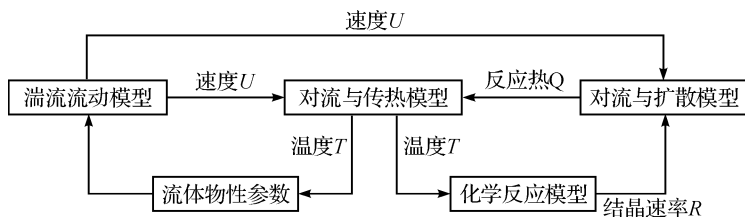


图 3 多物理场模型间的耦合关系

4 计算结果与讨论

4.1 计算结果分析

根据南京 YZ 石化加氢空冷系统实际工况,反应流出物进口温度为 160°C ,流速为 3.3 m/s 时,计算得到的 NH_4Cl 浓度场分布如图 4 所示。在衬管处由于壁面剪切应力较大,不锈钢表面沉积速率系数较小,所以 NH_4Cl 浓度沿管长方向逐渐变大;在衬管后由于碳钢表面的沉积作用,使管束径向产生明显的浓度梯度;同

时反应速率随温度的降低而降低, NH_4Cl 浓度在沉积作用下沿管长方向会出现减小现象。

管道顶端内壁面 NH_4Cl 的浓度变化情况如图 5 所示。随反应流出物流动, NH_4Cl 在碳钢管束顶部的浓度值先增大, 在距衬管尾端 0.38 m 处达到最大值后又逐渐减小, 最大值为 $3.706 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ 。这是由于衬管尾端为阶梯状结构, 存在回流区域, NH_4Cl 向管壁扩散的同时还受到流体沿管长方向的作用力, 在回流区域壁面处浓度值迅速增大; 回流区域之后的铵盐浓度扩散速率较稳定, 但由于沉积速率小于反应速率而使铵盐浓度逐渐增加; 当增加至一定值后, 沉积速率大于反应速率而使铵盐浓度逐渐减小, 直至达到平衡或出现液态水相。

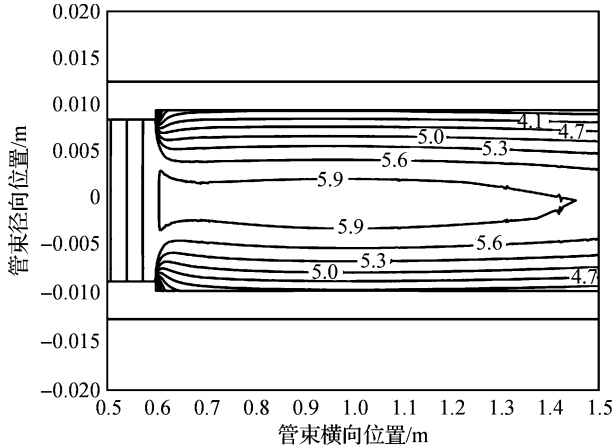


图 4 入口管束铵盐浓度等位图

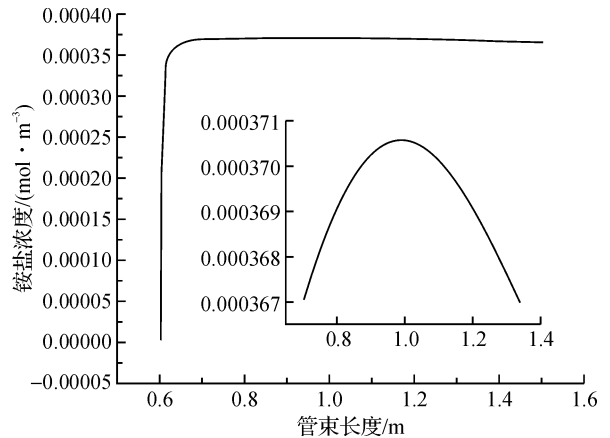


图 5 近壁面处的铵盐浓度分布

由于沉积速率随壁面铵盐浓度增加而变大, 所以近壁面 NH_4Cl 浓度最大值所在位置会出现铵盐最大沉积量, 最易吸收气相中的水分而发生垢下腐蚀。根据图 5 中近壁面处的铵盐浓度分布, 可知该工况下的失效危险区域为距管束入口 0.98 m 处。

4.2 失效解剖对比

为验证该数值模拟方法的可行性, 对 YZ 石化公司加氢空冷系统失效管束进行解剖分析。失效位置如图 6 所示, 管壁减薄区域主要集中在离管束入口 1.5 m 范围内基管的顶部, 最大减薄位置为离管束入口 0.6 m 顶部处。由于管束底部存在少量油相, 剪切应力较大, 可及时冲刷铵盐结晶而不易发生沉积。

仿真结果与实际腐蚀位置比较接近, 相对误差小于 10%。误差产生的原因主要是实际运行工况条件并不是一成不变的, 且忽略了进口处存在一定量的铵盐初始浓度及衬管上的铵盐沉积。对比结果表明该数值模拟方法可用于预测空冷器入口铵盐沉积失效的危险区域。

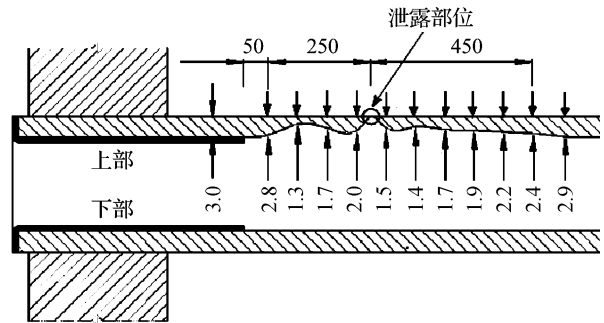


图 6 加氢空冷器管束顶部腐蚀减薄示意

5 结论

- 加氢空冷管束内铵盐结晶沉积与流动场、温度场和浓度场有关, 是一个多物理场耦合过程;
- 铵盐流动沉积过程的计算模型主要包括化学反应模型、流体流动模型、对流传热模型、对流扩散模型和壁面沉积速率模型, 可通过数值模拟方法实现多场直接耦合求解;
- 典型工况下的加氢空冷系统内最大氯化铵沉积量位于距管束入口 0.98 m 处, 是沉积失效的危险区域; 数值模拟结果与实际失效案例相符, 表明了计算方法的准确可靠性。

参考文献:

- [1] Paulo P A. Acid salt corrosion in a hydrotreatment plant of a petroleum refinery[J]. Engineering Failure Analysis, 2008,

15(8): 1035-1041.

- [2] 权红旗. 加氢装置的腐蚀与防护[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2005, 26(1): 56-58.
- [3] 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.
- [4] Wu Y M. Calculations estimate process stream depositions[J]. Oil Gas, 1994, 92(1): 38-41.
- [5] Sun A D, Fan D Y. Prediction, monitoring, and control of ammonium chloride corrosion in refining processes[C]//NACE International. CORROSION. Houston: NACE International Publications Division, 2010.

Multi-Physical Field Coupling Models and Numerical Simulation of Ammonium Salt Deposition

OU Guo-fu^{1,2}, JIN Hao-zhe¹, CAO Jing¹, XIE Hao-ping¹

(1. The Lab of Multi-Phase Deposition and Erosion, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Hangzhou Fluid Technology Co. Ltd., Hangzhou 310018, China)

Abstract: By analyzing the process of ammonium salt crystallization and deposition in hydroprocessing air cooler tubes, the ammonium salt deposition and mathematical models of the flow field, temperature field and concentration field coupling are established. A finite element method is used for the numerical simulation of ammonium chloride deposition process. Based on the study, the authors suggest that the process of ammonium salt deposition may be affected by multi-physical field coupling. As the result of the simulation, the position with maximum deposition amount of ammonium salt is 0.98m away from the tube entrance in the air cooler system. Compared with actual failure instances, this method can be used effectively in predicting the relative severity of ammonium salt corrosion in hydroprocessing air cooler tubes.

Key words: multi-physical field; air cooler tube; ammonium salt; deposition; numerical simulation

(责任编辑: 杨元兆)