

合成氨工艺气余热回收系统设备技术研究及改造

陈凤壮，蒙福祥，严军开，卢荔民

（中海石油化学股份有限公司）

摘要：介绍了以天然气为原料的合成氨装置工艺气余热回收系统两台核心设备存在的问题，分析了高压废热锅炉及高压蒸汽预热器更新改造的原因，论述了改造路线的选择、遇到的难点及其解决措施，并评估了改造效果及经济性。

关键词：合成氨装置；余热回收；废热锅炉；蒸汽预热器

中海石油化学股份有限公司富岛一期拥有一套年产 30 万 t 的合成氨装置，1996 年建成投产，采用 ICI-AMV 工艺，主要生产原料为天然气和蒸汽。装置设计有压力 10.8MPa、温度 513℃ 的高压过热蒸汽 235t/h，一部分来自工艺气余热回收系统产生，另一部分来自辅助锅炉产生。工艺气反应热通过余热回收系统对锅炉给水和蒸汽进行加热而回收，该系统由 3 台高压废热锅炉、2 台锅炉给水预热器、1 台高压蒸汽预热器和 1 台高压汽包共 7 台设备组成（见图 1），其整体布局非常紧凑，均由德国 BROSIG 公司设计和制造。

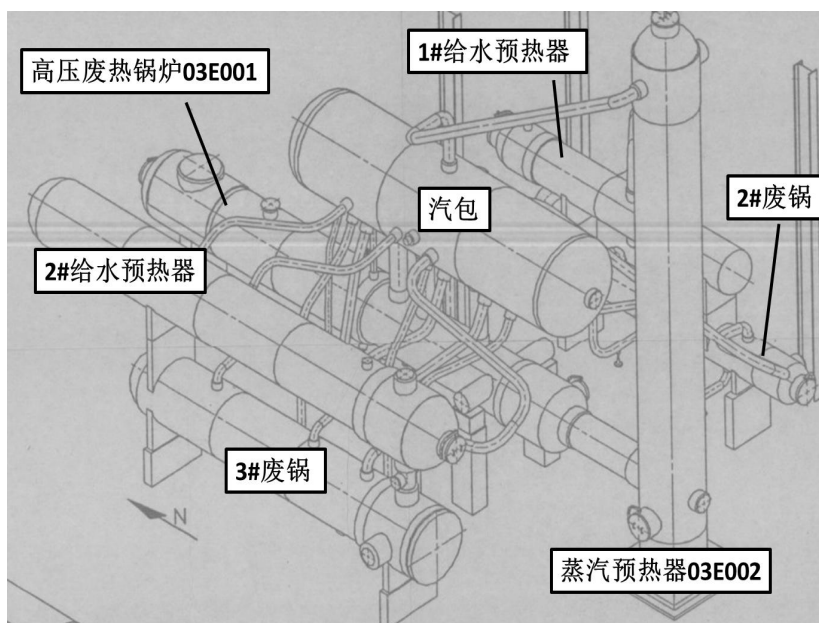


图 1 工艺气余热回收系统设备布置图

工艺气余热回收系统总设计蒸汽产量为 135t/h，其中 1 号高压废热锅炉 03E001 产生高压饱和蒸汽 76t/h 进入蒸汽预热器 03E002 内进行初步预热，再送至一段炉对流段蒸汽盘管进一步加热，最终形成高压过热蒸汽汇入高压蒸汽管网。2018 年 3 月，富岛一期

成功对 03E001 和 03E002 进行更新改造，两台设备的主要参数见表 1。

表 1 高压废热锅炉 03E001、高压蒸汽预热器 03E002 设计参数

项目	高压废热锅炉 03E001		高压蒸汽预热器 03E002	
	壳程	管程	壳程	管程
工艺介质	BFW/蒸汽	工艺气	工艺气	蒸汽
操作流量/kg·h ⁻¹	1036009	147602	149435	133089
设计压力/MPa	12.4	4.36	4.36	12.35
设计温度/°C	360	400/496	400	360/530
设备材质	15NiCuMoNb5	13CrMo44	13CrMo44	NiCr23Fe
换热管/根		208		456(U 型)
设备空重/t	91.8		87	

1 存在问题

1.1 给水系统跑酸

(1) 跑酸事故的发生。来自公用工程装置的脱盐水进入合成装置，经过两级换热后升温至 120°C 进入脱氧槽，经热力除氧和化学除氧，并在脱氧槽出口加入氨水调节 pH 值至 9.0~10.3 后作为锅炉给水。2001 年 1 月和 2002 年 5 月，因公用工程脱盐水装置集散控制系统不完善，引起排放出口阀故障，含有盐酸的再生液残液进入脱盐水储罐内，使送至合成装置的脱盐水 pH≤4，呈明显的酸性。2009 年 5 月，从二氧化碳压缩机一段分离器来的酸性冷凝液串入到合成脱盐水总管中，锅炉给水 pH 值由 8.6 逐渐下降到 4.97，锅炉给水跑酸。

(2) 跑酸事故的影响。经过化学清洗且工况正常的情况下，在设备表面都有一层带磁性的致密 Fe₃O₄ 氧化膜，对金属有良好的保护作用，只有当 Fe₃O₄ 氧化膜发生破坏设备才会被腐蚀；而使该氧化膜发生破坏的一个重要因素就是给水的 pH 值过高或过低，pH=10 左右腐蚀率最小，pH>13 或者 pH<8 都会加速腐蚀的发生。延性腐蚀原理显示，当金属表面有附着物时导热性下降，工艺气的热量无法被锅炉水迅速带走，导致附着物处金属温度急剧升高，使锅炉水急剧浓缩，酸碱浓度升高，当锅炉给水中混入氯离子时便容易发生酸腐蚀。脱盐水系统 3 次跑酸，pH 值都降至 5 以下，破坏了 Fe₃O₄ 氧化膜，特别是公用工程脱盐水系统两次跑酸中混入氯离子，且并没有立即采取停车并重新进行化学清洗的方式进行置换和修复，而工艺气温度高达 900°C，也加速了废热锅炉列管腐蚀的发生。

1.2 设备问题凸显

03E001 长期在高温、高氢、高氮含量环境下运行，随着设备腐蚀和运行年限增加，材质出现老化和裂化，两次出现爆管事故，设备运行安全性和经济性大幅下降，见表 2。

03E002 换热管（U 形）管束为全封闭结构，管口在管板上的分布无规律可循，检修难度大。该设备曾两次出现爆管，造成全系统停车共 12 天。设备存在材质老化、主要部件腐蚀减薄、爆管风险不可控的问题，见表 3。

表 2 废热锅炉 03E001 存在的问题

部位	存在问题
管热管	<p>(1) 2001 年 12 月，管子泄漏、入口管箱耐火衬里损坏、检修 10 天，堵管 4 根；</p> <p>(2) 2004 年 12 月，涡流检测发现换热管缺陷，堵管 2 根；</p> <p>(3) 2009 年 12 月，涡流检测发现换热管缺陷，堵管 2 根；</p> <p>(4) 2017 年 7 月，列管爆管、管板存在贯穿裂纹、耐火衬里损坏，堵管 2 根。</p>
低温侧管板	<p>(1) 2011 年 12 月、2014 年 7 月、2014 年 12 月、2015 年 1 月同一部位的 3 个堵头 4 次反复出现泄漏；</p> <p>(2) 管板内部存在缺陷，焊接性能越来越差，泄漏位置已无法彻底修复。</p>
高温侧管板	<p>(1) 氦渗漏检查发现 3 根管子角焊缝有砂眼；</p> <p>(2) PT 检查发现中心管与管板焊缝有裂纹；</p> <p>(3) 2014 年 12 月，对管板进行金相检测发现管板材料珠光体球化 2 级，存在倾向性球化，材料高温力学性能下降，存在极大的安全隐患。</p>
设备材料	<p>(1) 2012 年 3 月，高温侧的火嘴 80%以上出现高温烧蚀、穿孔问题；</p> <p>(2) 2014 年 12 月，低温侧的锅盖、烟道板冲刷腐蚀、多处穿孔。</p>
旁通阀	<p>(1) 旁通阀阀杆存在变形、冲刷、阀头下垂、关不严等问题；</p> <p>(2) 阀门内漏较大，蒸汽产量下降，工艺气热量后移，系统工况可调节性很差。</p>

表 3 蒸汽预热器 03E002 存在的问题

部位	存在问题
换热管	(1) 2014年7月, 换热管爆管1根, 缺陷管1根, 堵管2根, 抢修6天; (2) 2014年12月, 涡流检测发现有18根U形管有缺陷, 堵管18根; (3) 2015年2月, 换热管爆管1根, 缺陷管1根, 堵管2根, 抢修6天。
中心管	(1) 中心管底部严重减薄, 最薄处为1.6mm(设计10mm), 底部有多处穿孔, 无法在线修复。
旁通阀	(1) 2011年, 因该阀门损坏造成系统停车; (2) 卡涩、调节滞后, 造成出口工艺气管道超温, 引起蒸汽温度波动; (3) 阀门内漏较大, 工艺气出口管超温, 系统工况可调节性很差。

1.3 蒸汽产量下降

03E001 设计蒸汽产量占整个工艺气余热回收系统总产汽量的 56%，因堵管 10 根，造成的蒸汽产量损失约 4t/h。此外，03E001 前系统存在 3 炉催化剂和大量耐火衬里，其中含有的 SiO₂ 在高温下被气化流失，当温度降低后会重新凝结附在换热管内壁上，从而引起换热效率降低。近 10 年工艺气余热回收系统产汽量由 133t/h 下降至 118t/h，无法满足系统对蒸汽的需求，只能外购蒸汽，导致生产成本增加。因 03E001 换热能力下降，工艺气热量后移，使得装置存在出口工艺气管道超温、一段炉对流段盘管温度偏高等问题。2017 年 8 月，随着蒸汽产量下降，位于一段炉对流段的工艺气和蒸汽两组盘管回收热量不足，导致锅炉给水盘管温度高于设计值 30℃，装置只能限产。

03E002 换热能力下降。前系统催化剂粉尘、工艺杂质、耐火材料进入到管束外壁，沉积在 U 形管底部且无法清理，导致换热能力下降，换热后的出口蒸汽温度较设计值偏低 50℃。换热能力下降使得出口工艺气温度升高，影响高变炉催化剂使用寿命。

2 技改思路与实施

2.1 技改方案选择

2.1.1 03E001 技术选择

03E001 采用德国 BORSIG 的加强型薄管板结构以及气侧旁通阀专利技术（图 2）。该结构好处在于，操作时管板受到管子膨胀和废热锅炉的压力引起的外力可以通过指状加强杆传到加强板上，然后传递给壳体。这样当管子膨胀时壳体也跟着伸长，并使管板基本上不变形。由于使用薄管板，管板的温度接近于水温，使管板表面温度低于材质的

氮化温度。采用该技术的锅炉结构复杂，国内尚未掌握，无法制造，也不能对该结构的废锅采用现场换管、换管板的方式进行维修，因此本次改造继续选择 BORSIG 生产制造。

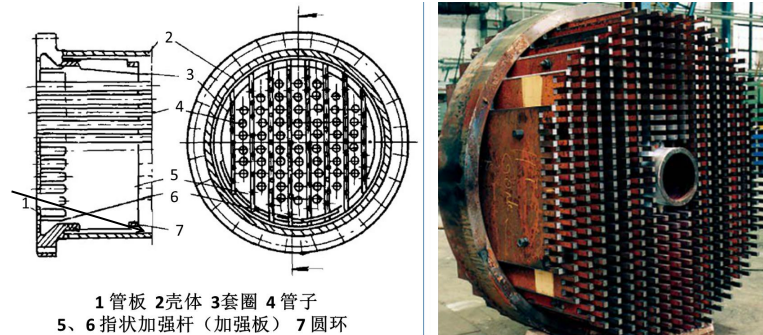


图 2 BORSIG 公司加强薄管板专利技术

03E001 位于工艺气余热回收系统 7 台设备的中心位置，焊口最多，施工难度最大。改造主要有两种方案（表 4）。经过评估对比优缺点，最终选择了方案（一）作为改造方向。

表 4 03E001 更换方案对比

方案	内容	优点	缺点
(一)	保留入口管线、更换中间管束、出口管箱及旁路阀	(1) 施工难度小 (2) 投资较少	(1) 需切割入口管箱 (2) 耐火材料现场修复
(二)	整体更换、只保留汽包	(1) 设备整制造 (2) 内部耐火材料在制造厂浇筑，无需修复内部耐火材料	(1) 需切割 03E001 与二段炉的两道焊口。 (2) 要吊开二段炉，难度大 (3) 投资较大

2.1.2 03E002 技术选择

03E002 与一台汽包、两台给水预热器、三台废热锅炉一起组成了工艺气余热回收系统，均由 BORSIG 整体设计制造。由于专有技术的原因，图纸资料有限，在国内还没有专业制造公司掌握该技术，无法采用现场更换管束及中心管的方法维修，因此本次改造选择 BORSIG 生产制造。

由于现场空间非常狭小，需将 03E002 吊装后才能腾出 03E001 平移与吊装的空间。改造主要有两种方案（表 5）。从合规性及检修质量方面考虑，最终选择了方案（一）作为改造方向。

表 5 03E002 更换方案对比

方案	内容	优点	缺点
----	----	----	----

(一)	整体更换、材料升级	1、设备整体制造 2、内部耐火材料在制造厂浇筑，质量有保证	1、投资相对较大
(二)	只更换管束及上管箱，保留壳体及底座	1、制造投资相对较少	1、无法水压试验，筒体的安全性无法保证 2、旁路阀组对精度难保证 3、现场施工量及难度较大

3 方案实施

(1) 施工步骤。专用钢结构固定汽包→支撑二段炉，切割 03E001、03E002 连接烟道管线→切割 03E002 工艺气、蒸汽管线及周围其他设备有阻碍吊装的管线→吊装 03E002→切割 03E001 高温侧→制作专用移动平台移出 03E001→吊出 03E001→吊装 03E001 新设备并移动就位→吊装 03E002 新设备固定就位→找正、焊接、消氢、RT、热处理、筑炉、电加热烘炉、加钢衬套→钢结构复位→设备保温、拆除架子，施工耗时 40 天。

(2) 化学清洗。主要步骤有：水冲洗试漏、碱洗、碱洗后水冲洗、酸洗、酸洗后水冲洗、漂洗、钝化、人工检查清洗、充氮保护。清洗耗时 3.5 天，测得碳钢试片酸洗腐蚀率为 $4.9\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{h})$ ，总腐蚀量为 $61.38\text{g}/\text{m}^2$ ，符合标准要求，清洗后检查钝化膜良好。

(3) 爆破吹扫。03E002 只有在装置开车接近正常时才有高压蒸汽，而此时无法将设备单独隔离，03E002 不具备蒸汽吹扫的条件。本次采用空气吹扫的方式，以汽包作为储气罐，在 03E002 蒸汽管出口焊接临时阀门，充压至 0.5MPa(G) 后进行爆破吹扫。

(4) 水压试验。由于工艺余热回收装置的 7 台设备作为一个整体，彼此之间没有阀门或盲板进行隔离，水压试验只能将所有设备涵盖在内。考虑到锅炉水系统曾几次发生跑酸，历年大修检测显示其他旧设备也存在一定程度的缺陷，加上 03E001 及 03E002 设备出厂前都进行过水压试验，因此本次不再进行安装后的水压试验，但所有焊口都要经过 RT 射线检测判定合格。

(5) 耐火材料。切割过程中将耐火材料打掉，设备焊接完成后需要在现场重新修复耐火材料。废热锅炉工艺气温度高达 940°C ，且工艺气中含有大量的还原性气体，所以对耐火材料的要求是非常严格的。一般来说，耐火材料中的 SiO_2 和 Fe_2O_3 的质量分数分别不能超过 0.5% 和 0.4%，以防止因 SiO_2 气化流失和 Fe_2O_3 反应流失，造成耐火衬里疏松形成空洞而失效。废锅耐火衬里由隔热层和工作层组成，用抓钉进行固定，其中隔热层选用保温性能好的 LWI-20# 材料，工作层选用抗冲刷腐蚀性能好的 PLICAST #40KK

材料。

(6) 升温烘炉。耐火材料养护和烘炉不当常常是造成耐火衬里失效的原因。养护和烘炉时间不足，会造成耐火衬里强度不足，开车后易出现裂纹等质量问题。烘炉温度控制过低会明显影响耐火衬里的强度趋势，温度控制过高会影响耐火衬里的凝结硬化和常温强度。本次烘炉分为电加热烘炉和开车烘炉两部分，电加热烘炉 72h 以上，然后在开车中随着一段炉、二段炉等转化系统一起升温。从室温不大于 20°C/h 的速度升温至 250°C 并恒温 24h，再以不大于 20°C/h 的速度升温至 600°C 并恒温 24h，最后转入正常开车阶段，开车烘炉耗时约 3 天。

4 改造难点

(1) 移动汽包改为固定汽包。03E001 与汽包相连的共有 4 条上升管和 6 条下降管。最初的方案是将汽包顶起，腾出 03E001 平移的空间。该方案焊口少，但施工难度较大，而且汽包移位时间太长可能会引起与汽包相连的其他设备管线的应力发生变化，存在一定风险。经过评估后，方案修改为将汽包固定，在 4 条上升管上分别多切 1 道焊口，并采取同时焊接的方式减小应力。新方案虽然多增加 4 道焊口，施工时间有所延长，但降低了设备平移和对中的难度，更为稳健。

(2) 设备找正与焊接。设备整体吊装到位后，考虑到热应力的影响，焊接顺序是：焊高温侧管箱焊口→再焊接 03E001 上升管→焊接 03E001 下降管→03E002 管道焊接→焊接 03E001/连接烟道管。03E001 找正时高温侧入口管箱焊缝需预留 3mm 的间隙，同时新 03E001 和上升管端下部焊口处形成一个 3 mm 的偏离。在高温侧管箱与新 03E001 的焊缝在焊接之后，会因为冷却而收缩，进而保证新 03E001 与上升管正确对中。所有焊口都要经过焊接工艺评定 PQR，严格控制焊口的焊接、消氢、RT 检测和热处理过程。

(3) 吊耳整改。原设计中 03E002 没有吊耳，无法吊装。在原有进出口蒸汽管线上用十字支撑加强管线并用盲板封堵，临时改造为吊耳。因 03E002 进出口管径相差 83mm，使用钢管加筋焊接在进口管底部，使进出口底部平齐。

5 设备优化

经过 20 年的运行，无论是在工艺操作或是设备检修方面均积累了丰富的经验。本次更新改造，两台设备都进行相应的优化改进，见表 6。

表 6 03E001、03E002 设备升级优化改造表

设备	改进之处
----	------

03E001	(1) 套管、热屏板、螺栓组件、旁路阀材质由 Alloy601 升级为 Alloy 602 CA
	(2) 设备滑动支撑结构升级
	(3) 增加两个热电偶，加强数据监控
	(4) 旁通阀座做成可拆卸结构，阀头、导轨可从人孔抽出
03E002	(1) 工艺气侧材质由 Alloy601 升级为 Alloy 602 CA
	(2) 将原蒸汽侧内部管箱缩小、内件可拆除，方便检修
	(3) 原工艺气侧内筒直径改小
	(4) 增设顶部平台、增设吊耳
	(5) 高温侧耐火材料升级，厚度由 150mm 改为 100mm

6 数据对比与评估

新设备投入运行后，由于设备性能恢复，二段炉出口工艺温度可以提高 20℃控制，带来的好处一方面是蒸汽产量的上涨，另一方面是二段甲烷转化率升高，改造前后关键参数的变化见表 7。性能考核结果显示，设备更新后蒸汽产量至少增加 10t/h，不仅增加了蒸汽管网的操作弹性，而且不再需要从外部引入蒸汽就能维持蒸汽平衡。蒸汽产量增加后，相当于降低的辅助锅炉 10%的负荷，可节省燃料气 750m³/h，年节约外购蒸汽和燃料天然气费用约 1100 万元。温度提高后，二段炉转化出口残余甲烷含量由 1.05%下降至 0.78%，相当于每天增产尿素 47t，理论年可增加效益 3107 万元。

表 7 改造前后参数对比

参数	改造前	改造后
系统负荷 (%)	94.6	94.5
蒸汽产量 (t·h ⁻¹)	120.5	131.7
空气量 (m ³ ·h ⁻¹)	37870	37490
二段炉出口温度 (°C)	899	909
废锅旁通阀开度 (%)	18	48
二段炉出口残余甲烷体积分数 (%)	1.05	0.78

7 结论

废热锅炉 03E001 和蒸汽预热器 03E002 均为高温高压设备，运行工况恶劣，采用 BORSIG 专利技术。两台设备位于 7 台余热回收设备的中心位置，改造焊口多达 41 道，施工难度极大。富岛一期从选定技术路线、缩小改造范围、攻克施工难点、推进方案实施、设备升级优化到最终一次开车成功共耗时两年多的时间，该过程中出现很多困难但都逐一解决，非常具有借鉴意义。设备投入运行至今工况良好，解决了装置瓶颈问题，已实现两个 100 天以上的长周期运行，取得了巨大的经济效益。