

TanDem 天然气换热转化炉热电偶的改造

周 程, 高兴平, 蒋福荣

(甘肃刘化(集团)有限责任公司)

摘要: 从选型、安装及使用环境等方面分析了甘肃刘化(集团)有限责任公司日产 600t 合成氨 TanDem 天然气换热转化炉内测温热电偶在使用中存在的问题, 并提出了相应的解决方案。

关键词: TanDem 换热转化技术; 转化炉; 热电偶; 热电偶套管变形

引 言

在能源日趋紧张, 天然气开采有限, 而化肥供需矛盾日趋尖锐的今天, 如何合理利用有限的天然气资源生产出更多的合成氨、化肥降低合成氨的成本, 促进化肥供需良性循环, 成为这一原料路线合成氨技术的关键问题。2008 年甘肃刘化(集团)有限责任公司(简称刘化)引进俄罗斯 TanDem 换热转化技术, 建设了日产 600t 合成氨 TanDem 换热式转化装置, 于 2009 年 4 月 26 日投入生产。TanDem 转化工艺投运后, 与直烧工艺比较, 吨氨合成气制取天然气消耗、氧气消耗、电耗均有明显的下降, 蒸汽消耗增加, 综合能耗降低 14 kg 标煤, 优势比较突出。

换热转化工艺的关键是强化炉管的传热。由于天然气蒸汽转化为强吸热反应, 过程需要从炉管外壁传入大量热, 以维持转化反应所需热量。因传热条件比外加热转化炉差, 由辐射传热变为对流传热, 因此, 传热系数大大降低。在此过程中, 炉内温度的控制就非常关键。

过程中, 炉内温度的测量和控制变得相当重要, 它是整个转化炉科学合理操作的基础。在转化炉反应控制系统中, 其作为反应控制和联锁的输入条件之一, 配合转化原料气的流量、氧气流量、出口甲烷等重要参数, 共同决定了转化炉反应系统的负荷。本文在简述 TanDem 转化工艺流程的基础上, 从选型、安装及使用环境等方面分析了 TanDem 天然气换热转化炉内测温热电偶在使用中存在的问题, 并提出了相应的解决方案。

1 TanDem 转化工艺流程简述

主要流程为:

来自空分车间天然气压缩机岗位压力为 3.8~4.0 MPa(G)、温度为 70~100 °C 的天然气, 与来自合成工段压力为 3.85 MPa(G)、温度为 30~40 °C 的富氢气体相混合, 加氢

天然气中氢含量为 4%，在天然气加热器（E1203）中被加热至 380 °C，进入钴钼加氢反应器（R1101），在钴钼触媒的作用下，天然气中的有机硫转化成无机硫，然后在氧化锌脱硫槽（R1102A/B）中被脱除，脱硫后，天然气中硫含量降至 0.2 mg/m³ 以下。

来自动力厂压力为 3.9~4.3 MPa(G)、温度为 360~380 °C 的中压过热蒸汽，首先用于预热富氧空气，蒸汽温度降至 270 °C，然后与来自二十万吨净化工段汽提塔的汽提气汇合，作为工艺蒸汽与脱硫后天然气相混合，并通过喷射混合器 C1 加入适量锅炉给水，经混合气加热器（E1204B/A）加热至 450 °C，进入一段转化炉（R1201），控制汽气比为 3.0: 1。在一段转化炉内，在镍触媒的作用下，天然气与水蒸汽发生转化反应，生成 H₂、CO 等，反应所需热量由二段转化炉反应气体提供，一段转化炉出口工艺气体温度为 710 °C 左右，甲烷含量约为 33% (VOL) (干基)，进入二段转化炉（R1202）进一步转化。

来自空分车间压力为 3.9 MPa(G)、温度为 210 °C 的氮气和压力为 3.7~4.0 MPa(G)、温度为 90 °C 的氧气混合形成富氧空气，富氧空气中氧含量约 32%，经富氧空气加热器（E1205）被压力为 3.9~4.3 MPa(G)、温度为 360~380 °C 的过热蒸汽加热至 335 °C，加入适量的保护蒸汽后进入二段转化炉氧混合器（BS-1203），充分混合后与来自一段转化炉的工艺气体发生燃烧反应，放出大量的热量供二段转化用。出二段转化炉的工艺气体温度在 980 °C 左右，甲烷含量为 0.3~0.45% (VOL) (干基)。

二段转化炉出口转化气由一、二段炉的底部连接管进入一段炉的触媒管与触媒管的外套管之间，为一段转化炉提供反应所需的热量，由一段炉出来的二段转化工艺气体依次经过混合气加热器（E1204A/B）、天然气加热器（E1203）温度降至 330~360 °C、压力 2.9 MPa (G)，出装置转化气去净化工段。

TanDem 转化工艺流程见图 1。

1—富氧空气加热器 E1205；2—天然气加热器 E1203；3—钴钼加氢反应器；4—氧化锌脱硫槽；5—混合气加热器 E1204B；6—混合气加热器 E1204A；7—二段转化炉；8—一段转化炉

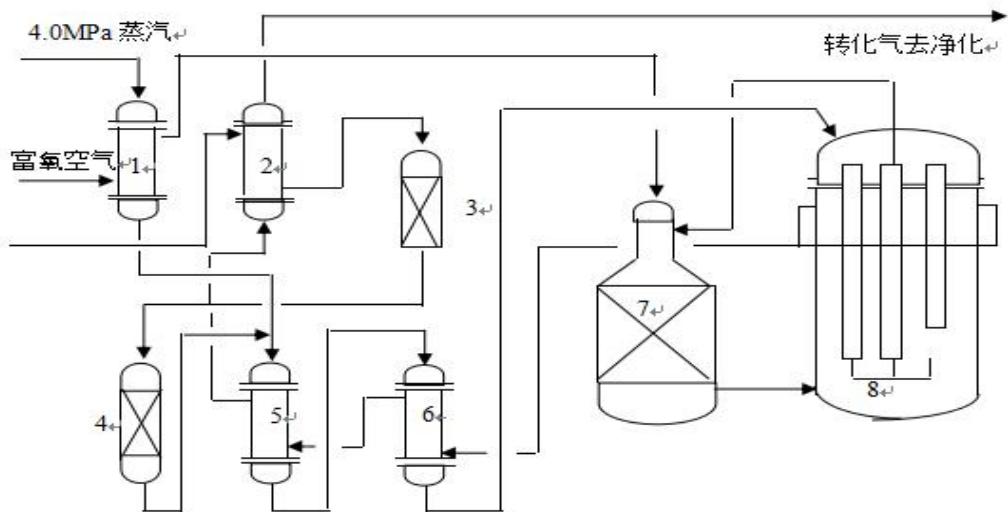


图 1 TanDem 转化工艺流程

2 转化炉热电偶布置和结构

2.1 一、二段转化炉热电偶布置

转化炉炉膛温度检测点对于转化炉运行操作十分重要，它是整个转化炉科学合理操作的基础。在转化炉反应控制系统中，其作为反应控制和联锁的输入条件之一，配合转化原料气的流量、氧气流量、出口甲烷等重要参数，共同决定了转化炉反应系统的负荷。转化炉温度指示为转化炉内不同位置的温度，工艺的操作温度控制工艺指标内，以保证出口合成气中的甲烷体积分数小于 0.5%。

图 2 为一、二段转化炉热偶分布图，一段转化炉底部设两只热偶，分别为 1A-1B，

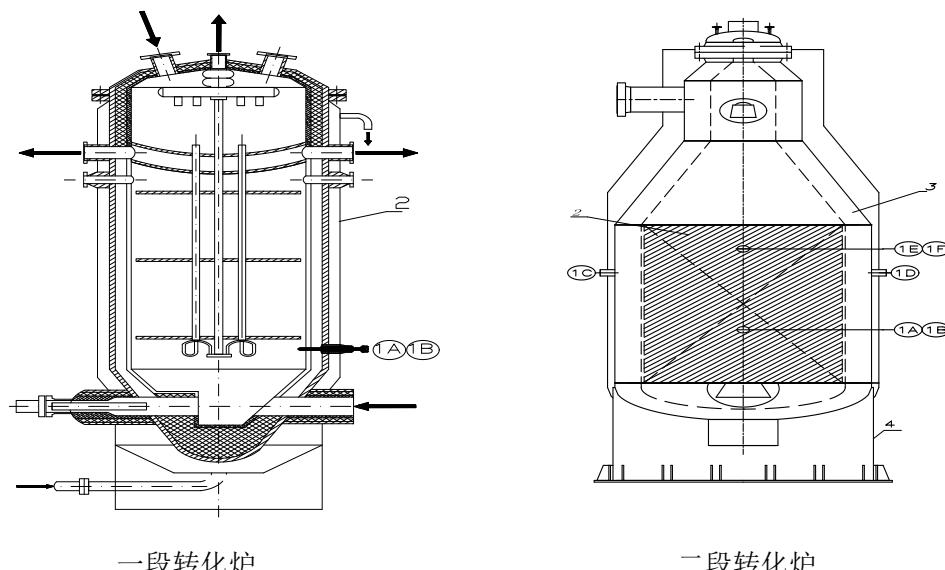


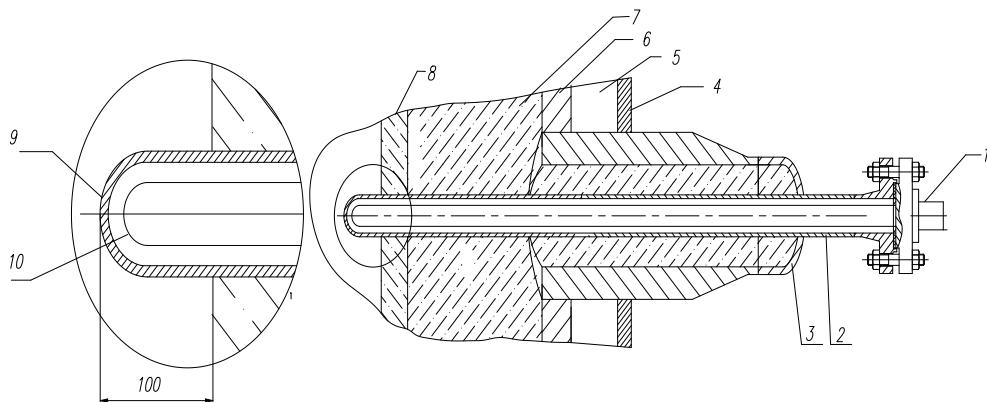
图 2 一、二段转化炉热偶分布图

两支对称分布，2 为转化炉炉体，阴影部分为耐火浇注料；二段转化炉在三个触媒层高度设六只热偶，分别为 1A-1F，每两支对称分布，二段转化炉中阴影部分为触媒层，3 为转化炉炉体。

2.2 转化炉热电偶结构

转化炉中气体的主要成分是氢气和一氧化碳，在 950°C 左右，3.0MPa 工况下，氢气在高温、高压下具有较高还原性，经过长期渗漏腐蚀，可以穿透普通的热电偶保护管，腐蚀检测元件，有时甚至反漏出管道，给生产带来危害。因此，安装在转化炉的温度测量必须采用特殊的热电偶。

一、二段转化炉热偶套管炉腔内部分均为 Incoloy-800 特殊耐高温高压合金材料，测温热偶为 B 型铠装防爆热电偶，热偶保护管由两部分组成，保护管炉膛部分由特种高温陶瓷管或金属陶瓷管结合而成，钢管部分是和过程连接管连接，陶瓷管部分是由内管和外保护管组成。图 3 为测温热偶套管局部结构放大示意图：



1-热偶；2-热偶套管；3-护管；4-转化炉外壳；5-水冷夹套；6-转化炉内壁
7-炉砖；8-耐火保护层浇筑层；9-热偶套；10-热偶

图 3 测温热偶套管局部结构放大示意图

3 转化炉热偶运行中存在的问题

原热偶保护管采用封闭式，保护套管内为常压，由于长期工作在 950°C 左右、3.0MPa 工况下，在炉膛内压力及高温作用下，该套管强度性能降低被挤压变形包裹在铠装热偶上，造成热偶受损变形，热偶温度假指示。若指示偏低，造成系统反应效果差，消耗增大；若指示偏高，此时设置在 ESD 中的温度高高限 (TSHHH) 将触发联锁跳车动作。联锁触发的结果将会造成整个天然气转化装置停车，从而导致后系统全面停车，经济损

失巨大，还存在次生的安全风险。

特别在系统停车后由于保护管材质与金属陶瓷热膨胀系数不同，加上金属陶瓷较脆，导致热偶损坏，每次停车检修时，旧的封闭热偶保护套管必须进行切除，需将触媒卸出并破坏部分浇注料层，更换完后再修复影响炉体浇注料层，一方面造成炉体损伤，触媒活性降低；另一方面检修过程繁琐、检修时间过长，造成人员及材料的极大浪费。特别是当热偶全部损坏，必须停车处理时，需降压降温后，拆开设备、卸掉触媒后才可进行，检修时间需一周左右，造成很大的经济的损失。

自 2009 年 5 月开车以来，2013 年及 2015 年两次更换二段炉触媒时对一、二段炉热偶保护管均进行了更换；2016 年及 2017 年对一段炉热偶保护管再次进行更换，但相同问题均在停车后拆开转化炉时发现（未改造前运行的热电偶状况见图 4）。



图 4 未改造前运行的热电偶形状

4 原因分析及改造方案

4.1 原因分析

正常开车过程中转化炉内压力是从常压到 2.9MPa 逐步上升的过程，温度从常温逐步升高至 950°C 工作温度。热偶套管内压力一直维持在常压状态，正常生产状况下热偶套管外压力要远远大于套管内压力，在高温情况和内外压力不平衡作用下，造成了热偶套管的变形，热偶的损坏。

4.2 改造方案的选择

在该工况下套管材质不能满足要求，在无可代替材料的情况下，必须解决此温度下热偶保护套管内压力平衡的问题，分析后提出两种解决方案：一是增加 8 套压力控制回

路，从系统中压氮引出氮气充至热偶保护管内，取炉膛压力与中压氮进行差压控制，确保热偶保护管内与炉膛压力达到平衡，并安装在线检漏分析仪检测热偶保护管内成份，监测套管无泄漏；二是热偶保护管进行敞口，消除热偶的挤压损坏，同时寻找既能满足高温高压腐蚀状态下工作又能承受高温刚玉合金破裂损坏后偶丝密封结构可承受高压的铠装防爆热电偶。第一种方案投资巨大，且出现泄漏后仍需要停车处理。最终确定采用第二种方案，为保证系统正常运行时热偶不受到挤压损伤，同时简化检修流程，缩短检修时间。通过分析论证，拟将保护管顶部开一Φ8mm 的通孔，使保护管在系统运行时内外压力保持一致，避免单向受压，达到热偶正常运行。

4.3 热电偶的选择

综合比较此种工况下各种热电偶的使用情况，选择 STL 高温、高压热电偶进行改造。STL 高温、高压系列热电偶产品是由辽宁大学苏铁力教授研发完成的具有完全自主知识产权的高新技术产品。针对不同炉型和工况分 GE（德士古）、多喷嘴水煤浆气化炉热电偶；壳牌（Shell）重油气化炉热电偶；天然气、焦炉气转化炉热电偶和航天、清华、晋华、东方（SE）、壳牌等煤粉、水煤浆气化炉热电偶及高温中低压腐蚀性气体炉热电偶等五大系列的产品。

4.3.1 STL 高温、高压系列热电偶的技术特点及设计结构

a、双重抗压密封结构更安全可靠：从测温点到电气接口中间有两道抗压密封装置，这两道抗压密封装置都是根据热电偶在炉里的不同部位和工况条件，做了不同的结构设计，并采用不同材料和工艺制作而成，大大增强了热电偶的安全可靠性，有效地避免了一道抗压密封装置，因偶然或意外因素造成的介质泄漏事故。事实证明，本系列产品投用十几年来从未发生任何的安全事故或事故征兆（国内采用一道抗压密封热电偶用户曾在多家发生过开车漏气甚至喷火事故，造成装置停车更换）。

b、卓越的金属陶瓷粘接技术：金属和陶瓷的膨胀系数不同，在常温下两者密封较好，但在升温时就会开裂。STL 高温、高压系列热电偶采用了具有自主知识产权的核心技术“热膨胀系数相差悬殊的不同材质粘接密封法”（又称软结合工艺），使热电偶上的金属管与特种陶瓷管牢固结合，避免了在高温时由于金属和陶瓷膨胀系数不同产生应力出现的裂境，防止炉内的腐蚀性气体进入热电偶内部对偶丝造成“氢脆”和“碳中毒”等致命伤害，从而大幅度提高了热电偶的使用寿命。

c、尖端的纳米复合陶装管隔离技术：研制的纳米复合陶瓷热电偶保护管 Al_2O_3 统密度达 99.97%（目前尚未查到国内外其他厂家有此技术），其孔隙率近于零。它不仅能隔离高温高压下还原腐蚀气体向热电偶内部的渗透，还能有效避免陶瓷管中的杂质（尤其是硅）对贵金属偶丝的腐蚀和污染，对热电偶丝形成严密的隔离保护。

d、STL 高温、高压系列热电偶固定结构形式：热电偶主要有六部分组成：1、测温热电偶；2、过程连整管；3、法兰；4、高压陶瓷密封件；5、压缩式密封组件；6、防爆接线盒（或高压防爆腔）；

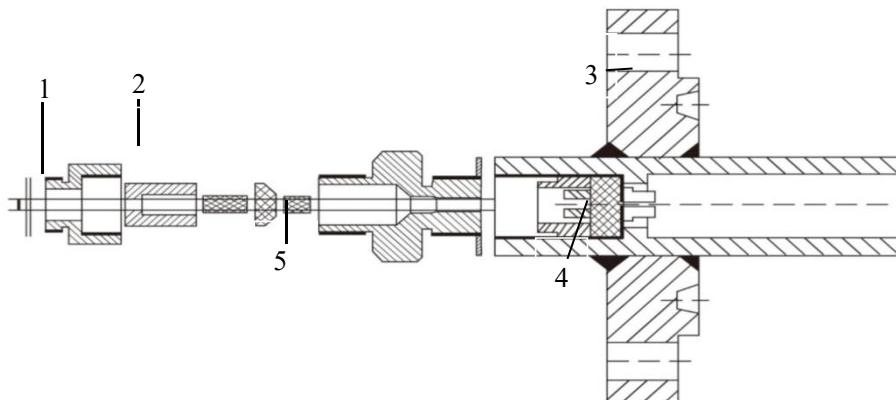
测温热电偶管：是由钢管和特种高温陶瓷管或金属陶瓷管结合而成，钢管部分是和过程连接管连接，陶瓷管部分是由内管和外保护管组成。

过程连接管：它对测温热电偶和法兰起到连接及调节热电偶插入深度的作用，并能使测温热电偶在安装孔直径范围内径向摆动。

高压陶瓷密封件：是热电偶的第一道抗压密封，采用特殊工艺烧制、焊接而成，在 15MPa 的气压试验下无泄露。

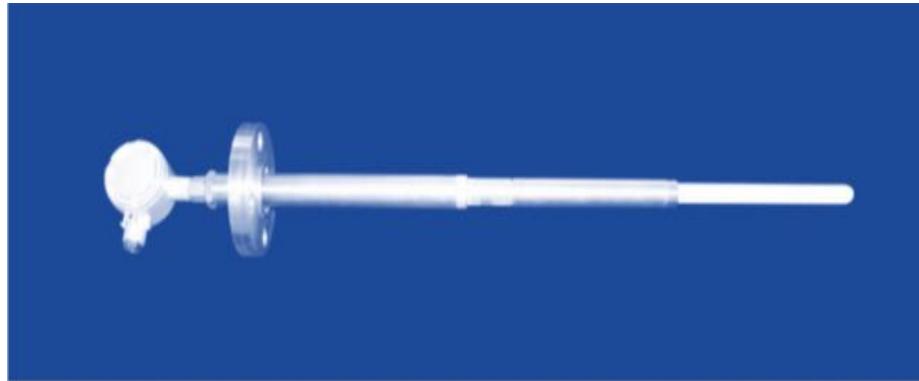
压缩式密封组件：是热电偶的第二道抗压密封，其中密封绝缘子是采用我国航天密封件加工处理技术制成，具有较高的耐温性和可靠的密封性。

防爆接线盒：防爆接线盒是国标配件（见下图）。



压缩式密封组件及高压陶瓷密封件配套结构图

其中高压防爆腔是另一防爆技术，安全可靠性非常高，承受 20MPa 的压力而无任何泄露。主要用于以煤粉、焦炉气、天然气等做为原料的高温、高压还原腐蚀氛围中，



Shell、密封组件式热电偶

图 6 热电偶实物图

4.4 方案的可行性分析

- a、我公司造气四台天然气部分氧化气化炉也采用这种敞口式安装方式，运行十多年未发现泄露现象。
- b、我公司使用的转化炉热偶厂家提供的多级密封，可以保证热偶损坏时气体不发生泄露，并在其他厂家成功应用。

4.5 改造效果

2018 年 12 月份对其一段炉进行改造,改造后投运已 8 个月之久，热电偶指示准确，无故障发生，保证了系统的安全可靠运行。延长热偶使用寿命，节约大量资金。同时降低了转化炉安全运行存在的风险。改造运行 8 个月之后的热电偶状况见图 7，每检修一次直接节约费用估计大约需 20 万元，当热偶出现故障危及安全生产时，只需系统泄压后即可更换，更换时间仅为 6 小时，大大减少间接损失。





图 7 改造运行 8 个月之后的热电偶状况图 2

5 结束语

天然气转化炉内温度的测量和控制是整个转化炉科学合理操作的基础。在转化炉反应控制系统中，其作为反应控制和联锁的输入条件之一，配合转化原料气的流量、氧气流量、出口甲烷等重要参数，共同决定了转化炉反应系统的负荷。针对我公司转化炉热偶的改造，达到了预期效果，为同类型企业特殊热电偶的选型、安装及注意事项提供了借鉴和参考。