

冷凝器管板失效分析

林萍¹ 俞强² 岳斌¹ 张敦良¹

(1. 化工机械研究院 兰州 730050; 2. 甘肃工业大学 兰州 730050)

摘要 对失效的冷凝器管板进行分析认为,其腐蚀原因为硫酸的露点腐蚀,并提出了改进措施.

关键词 冷凝器 管板 露点腐蚀 H₂SO₄

中图分类号 TG172.3 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)04-0247-03

FAILURE ANALYSIS OF A TUBE SHEET OF CONDENSER

LIN Ping¹, YU Qiang², YUE Bin¹, ZHANG Dungen¹

(1. Research Institute of Chemical Machinery, Lanzhou 730060;

2. Gansu University of Technology, Lanzhou 730050)

ABSTRACT Failure analysis has been made for a tube sheet of a condenser with X-ray diffractometer, scan electron microscope (SEM), optical microscope, and chemical analysis. Failure of the tube sheet was caused by sulphuric-acid dew corrosion. Measurements of improving are also proposed.

KEY WORDS condenser, tube sheet, dew corrosion, sulphuric-acid

某公司稀硝车间的2台低压反应水冷凝器为固定管板式换热器,其技术特性见表1,设备用材及规格见表2,换热管间距为32mm,按正三角形排列.管板中间有一非布管区,见图1,换热管与进气侧管板的连接是采用内孔焊接结构.

该设备1987年投入使用,1992年发现进气侧的管板有轻微的腐蚀,1998年发现腐蚀继续加重,如图2所示.为了保证设备的安全运行,防患于未然,对该设备的腐蚀原因进行了深入细致的调查研究.

1 检验及结果

1.1 宏观

进气侧管板的腐蚀情况见图1、2,腐蚀区域在直径约为970mm的圆内,其圆心O'比管板中心O下移约45mm,呈均匀腐蚀.管板上的非布管区腐蚀较浅,被波及到的管板管孔腐蚀较严重,同时管板的最外缘也被腐蚀,管板其它部位还很光亮仍保持金属的光泽.在靠近非布管区下边缘的管板管孔及非布管区面上沉积有红褐色的腐蚀产物,其质地比较疏松.截取试样的位置见图1,该试样上既包含腐蚀区又包含未腐蚀区,既有管板管孔腐蚀区又有非布管区的腐蚀区.

Table 1 Technical parameter of condenser

	壳程	管程
介质	冷却水	低压氧化氮气
操作温度(进/出)	32/42℃	163/40℃
设计温度(进/出)	72℃	193/90℃
操作压力	0.41MPaG	0.36MPaG
设计压力	0.46 MPaG	0.41 MPaG
规格	2100 × 11300	
换热面积	1798m ²	

Table 2 Materials used for condenser

名称	材质	规格
壳体	SM41B	δ=12
管箱	SUS304L	δ=7
固定管板	SUSF304L	δ=75
膨胀节	SB42	δ=12
换热管	SUS304L-TB	φ25.4 × 1.6
圆盘折流板	SS41	δ=10
圆环折流板	SS41	δ=10

1.2 化学成份

试样化学成份分析结果见表3,可见试样的Ni含量比JIS的标准值偏低,比最低限8.85%还低,这会影响管板的耐蚀性.

1.3 金相

试样的横截面(即管板的横截面)金相照片见图3,可见管板非布管区表面呈现均匀腐蚀,最大腐蚀深度为0.47 mm,平均腐蚀深度为0.28 mm;金相组织为正常的奥氏体组织.

收到初稿:2000-10-12;收到修改稿:2000-11-27

作者简介:林萍,女,1963年生,硕士,高工

Tel:0931-7352849 E-mail:quency@public.lz.gs.cn

1.4 扫描电镜分析

试样表面扫描电子显微分析照片见图 4. 可见未腐蚀区域的表面比较平坦, 且保留管板原始的加工痕迹, 表明确实未受到腐蚀. 而腐蚀区域表面凸凹不平, 晶粒已无棱角, 即晶粒主体与晶界都受到腐蚀溶解, 呈现出均匀腐蚀的形态, 且管板管孔的腐蚀比非布管区腐蚀严重.

1.5 X-ray 衍射分析

对靠近非布管区下边缘的管板管孔及非布管区面上沉积的腐蚀产物和试样腐蚀区的表面进行 X-ray 衍射分析, 结果为:

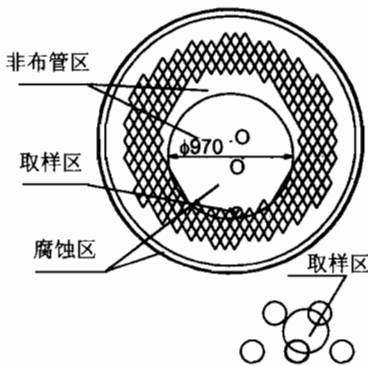


Fig. 1 Corrosion area sketch of the tube sheet



Fig. 2 The corroded tube sheet

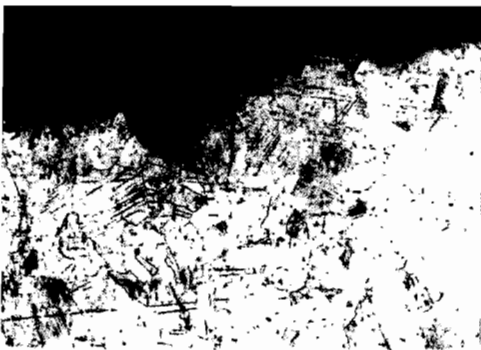


Fig. 3 Cross section microstructure of the tube sheet, 40X

管板管孔上沉积的腐蚀产物: 金黄色的 $(\text{H}_3\text{O})\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, 并有少量 CrO_2 和深红褐色的 Fe_2O_3 .

非布管区面上的腐蚀产物: $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, 并有少量深红褐色 Fe_2O_3 .

试样上腐蚀的表面: Fe Ni 合金, 并附有微量的 $\text{Fe}_{12}\text{O}_3(\text{SO}_4)_{15}$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 这微量是因停车后管板被水冲洗过所致.

分析认为, 该设备管板金相组织正常, 化学成份 Ni 含量偏低, 管板中间部位及其最外缘受到均匀腐蚀, 且为硫酸腐蚀.

2 腐蚀原因分析

2.1 H_2SO_4 的形成

该设备进口气体为低压氧化氮气体与燃烧完的空气, 其工艺设计的成份见表 4, 但实际运行过程中燃烧完的空气里还混有 SO_2 和 SO_3 气体(因该系统附近 100 多米处有一装置向大气排放硫化物气体, 而本系统燃烧所需的空气直接来自大气而未经任何净化处理), 这样进口气体不仅有氧化氮气体还有氧化硫气体.

从表 4 看出进口气体中水份的摩尔百分比为 17.37%, 再有该设备的进气侧在管板前方有一喷嘴, 该喷嘴的作用是定期冲洗该设备进气侧管板上的铵盐, 一般是开停车和每天每班对管板进行一次冲洗, 冲洗时间约为 10~15min. 这样会大大增加进口气体中水份的含量.

在进口气体为表 4 的正常成份情况下, 此环境的露点为 97°C . 当喷嘴喷水后, 湿度大大增加其露点就会提高^[1]; 同时气体中混入氧化硫气体也会使露点提高^[2].

众所周知, SO_3 最具特征的化学性质是对水的亲和力极大^[3], 与水能发生剧烈的化合反应, 生成

Table 3 Chemical analysis of tube sheet, mass%

	C	S	P	Si	Mn	Cr	Ni
标准值	≤ 0.03	≤ 0.03	≤ 0.04	≤ 1.00	≤ 2.00	18~20	9~13
提供值	0.020	0.009	0.032	0.39	1.49	18.15	9.04
测验值	0.025	0.017	0.035	0.41	1.49	19.28	7.12

Table 4 Composition of inlet gas, mol%

NO	NO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O	Dew Point
5.42	3.74	4.60	68.87	17.37	97 $^\circ\text{C}$

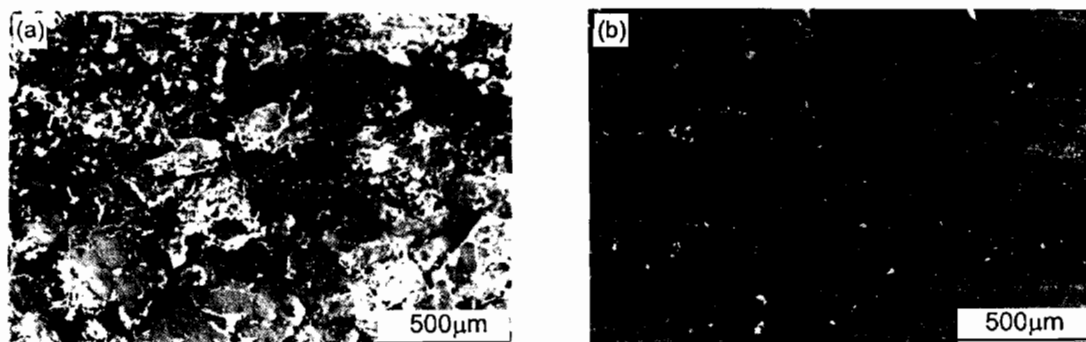
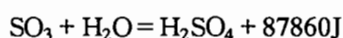
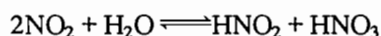


Fig.4 SEM micrograph of tube sheet surface, 40X
(a)corroded area, (b)uncorroded area.

H₂SO₄, 并放出大量的热量.



NO 难溶于水, NO₂、N₂O₄ 与水反应生成 HNO₃ 和 HNO₂^[4].



但 NO₂、N₂O₄ 没有 SO₃ 对水的亲和力那么大, 且此反应为可逆反应, 因此形成 H₂SO₄ 的几率远远大于形成 HNO₃ 的几率.

从表 1 看出, 管板进气侧气体温度为 163℃, 其冷却水侧水温度为 42℃, 因此管板的温度低于进口气体的温度, 并且非布管区和管板最外缘的温度明显低于管桥的温度, 由于露点提高使得非布管区及管板最外缘的温度低于露点, 这样反应生成的 H₂SO₄ 易在非布管区及管板最外缘凝结.

可见在此设备的运行环境中, 在管板的非布管区及管板最外缘上凝聚有 H₂SO₄^[2, 5, 6]; 由于重力的作用, 凝聚在非布管区的 H₂SO₄ 有一部分会往下流动, 聚积在靠近非布管区下边缘的管板管孔处.

2.2 304L 的耐蚀性^[7~9]

304L 在氧化性的 HNO₃ 和氧化性的浓 H₂SO₄ 中耐蚀性很好, 而在还原性的 H₂SO₄ 中耐蚀性变差. 所以在此环境中产生的 H₂SO₄ 会腐蚀 304L, 使得管板上非布管区和靠近非布管区下边缘的管板管孔及管板最外缘受到 H₂SO₄ 的腐蚀, 且沿管板径向非布管区表面温度逐渐升高, 腐蚀也逐渐加重.

2.3 材质的情况

不锈钢中 Ni 是奥氏体形成元素, 其主要作用是形成并稳定奥氏体. Ni 的提高使表面膜稳定性提高, 从而使钢具有更加优异的耐还原性介质腐蚀的性能^[10]. 管板 SUSF304L 的 Ni 含量比标准值偏低,

这会降低 SUSF304L 耐还原性介质腐蚀的性能.

综合以上分析及试验数据可认为, 该设备管板腐蚀的主要原因为, 氧化硫的混入和环境湿度太高形成 H₂SO₄ 的露点腐蚀.

3 改进措施

要从根本上解决 H₂SO₄ 的露点腐蚀, 必须严格控制进口气体中的氧化硫含量.

在保证设备安全运行情况下, 应尽可能减少喷水次数, 并及时排掉滞留在管箱内的水.

补焊管板管孔后, 应把焊肉磨至与管板管孔内表面平齐, 避免管板管孔比管内高, 使聚积在管板管孔的 H₂SO₄ 向管内聚积, 而导致管内也受到腐蚀.

参考文献:

- [1]《热处理设备及设计》编写组. 热处理设备及设计. 山东: 山东人民出版社, 1977. 283
- [2][日]小若正伦. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术. 北京: 化学工业出版社, 1988. 118
- [3]K M 马林等. 硫酸工学(上). 北京: 高等教育出版社, 1956. 8
- [4]吴鑫、汪河乡、邱方藩. 硝酸制造. 北京: 中国科学图书仪器公司, 1953. 29
- [5]化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册—腐蚀理论·试验及监测. 北京: 化学工业出版社, 1989. 146
- [6]叶康民. 金属腐蚀与防护概论. 北京: 人民教育出版社, 1980. 102
- [7]陆世英、张廷凯. 特殊钢丛书—不锈钢. 北京: 原子能出版社, 1995. 526
- [8]王正樵、吴幼林. 腐蚀与防护全书—不锈钢. 北京: 化学出版社, 1991. 217
- [9]化学工业部化工机械研究院. 腐蚀与防护手册—化工生产装置的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1991. 149
- [10]陆世英、张廷凯. 特殊钢丛书—不锈钢. 北京: 原子能出版社, 1995. 190