

重油催化氨精制塔塔底封头失效分析

杨力 王廷明 韩伟 王汉军 曹敏 曾宏 陈华

(锦西炼油化工总厂研究院 葫芦岛 125001)

刘素娥 朱自勇

(中国科学院金属腐蚀与防护研究所 沈阳 110015)

摘要 分析了重油催化装置的氨精制塔塔底封头开裂原因,发现母材 304 不锈钢由于冷加工(旋压)发生马氏体相变.在湿硫化氢的环境下,含形变马氏体的 304 不锈钢发生了湿硫化氢应力腐蚀开裂(SSCC).文中提出了防护措施.

关键词 重油催化 304 不锈钢 硫化氢 应力腐蚀开裂

中图分类号 TG172.9 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2000)03-0179-03

FAILURE ANALYSIS OF THE SEALING HEAD AT THE BOTTOM OF AMMONIA REFINING TOWER IN A HEAVY OIL CATALYSIS UNIT

YANG Li, WANG Yanming, HAN Wei, WANG Hanjun, CAO Min, ZENG Hong, CHEN Hua

(Research Institute, Jinxi Petrochemical Complex, Huludao 125001)

LIU Sù'e, ZHU Ziyong

(Institute of Corrosion and Protection of Metals, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015)

ABSTRACT A failure analysis of the sealing head at the bottom of the ammonia refining tower in a heavy oil catalysis unit has been made. It was found that martensite phase transformation occurred in the matrix of 304 stainless steel due to cold working (spinning). The 304 stainless steel containing deformation martensite was subjected to hydrogen sulphide stress corrosion cracking in the environment of wet hydrogen sulphide. Some protective measurements are proposed.

KEY WORDS heavy oil catalysis, 304 stainless steel, hydrogen sulfide, stress corrosion cracking

某炼油化工总厂 140 万吨/年重油催化装置,酸性汽提部分的氨精制塔 T3402,开车不到 3 个月上层塔的塔底封头与裙座焊接处发生开裂.本文对氨精制塔封头取样进行了分析,并对失效原因进行探讨.

1 氨精制塔工艺概况

从酸性水汽提塔侧线抽出的侧线气经三级分凝后的富氨气进入氨精制塔,氨精制塔温度由液氨贮罐来的液氨进行蒸发降温,维持操作温度.氨精制

塔为并联精程并进行切换操作,氨精制塔流程见图

1. 操作温度为 $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$,压力为 0.24 MPa,塔底介质为 H_2O 、 NH_3 、 H_2S ,其中 NH_3 、 H_2S 的分子比为 20:1. H_2S 含量至少达 3%.

2 氨精制塔用材检验

2.1 材质化学成分分析

氨精制塔的材质为 304 不锈钢,其化学成分见表 1.

2.2 材质的机械性能

用里氏硬度计测量了失效材质及新材料的强度、硬度,测量结果如表 2 所示.

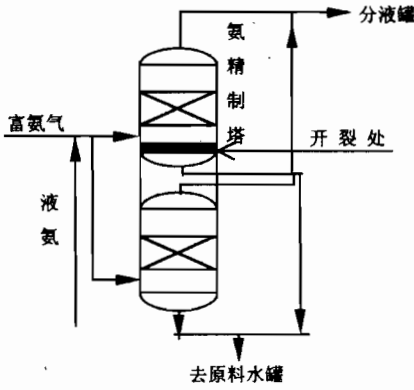


Fig. 1 Schematic flow diagram for ammonia refining tower

Table 1 Analysis result for the composition of failed 304 stainless steel

C/%	Cr/%	Ni/%	P/%	S/%
0.078	17.99	8.24	0.026	0.012

Table 2 Comparison of hardness between used and new materials

Point	σ_b (used) /MPa	σ_b (new) /MPa	HB(old)	HB(new)
1	1069	481	285	121
2	1081	496	288	126
3	1085	500	289	127
4	1090	510	296	130
5	1166	513	307	131
6	1293	519	334	133
	1129	506	298	129

从检测点 1 到检测点 6 的位置距焊缝越来越远. 测量结果表明, 越靠近焊缝处强度、硬度越高.

2.3 磁性检验

304 不锈钢是非磁性的不锈钢. 用磁铁分别检验失效的 304 不锈钢和新的 304 不锈钢的磁性, 检查结果表明失效的 304 不锈钢具有较强的磁性, 而新的 304 不锈钢材质没有磁性.

2.4 宏观特征

氨精制塔 T3402A 塔底封头与裙座焊接的环焊缝的基体出现大量纵向裂纹, 最长裂纹长达 80 毫米, 每个裂纹的间距大约在 100 毫米左右, 并且多为穿透性裂纹.

2.5 金相检查

对失效件进行金相分析, 304 不锈钢的金相组织为奥氏体组织, 而失效件的组织在奥氏体相中有少量条状马氏体(如图 2). 图 3 为穿晶裂纹形貌.



Fig. 2 Optical micrograph of failed 304 stainless steel. 200×

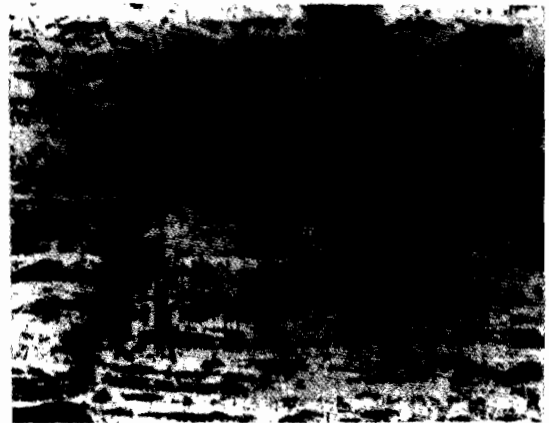


Fig. 3 Morphology of cracks. 200×

2.6 断口分析

裂纹断口为黑色. 扫描电镜观察表明, 超声波清洗断口表层的腐蚀产物后微观形貌表现为穿晶准解理开裂形貌(见图 4).

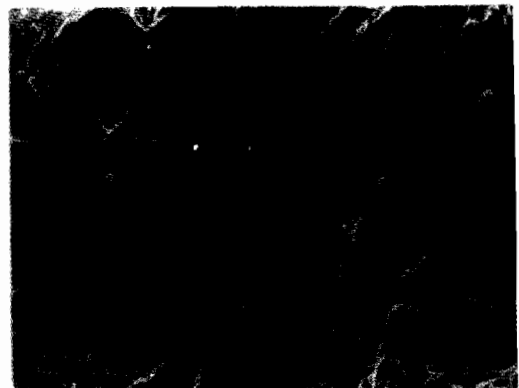


Fig. 4 Quasi-cleavage morphology of the fracture surface

对断口表面腐蚀产物进行扫描,分析结果表明在腐蚀产物中含有大量的硫、铁及氧,表明裂纹内的腐蚀产物主要是铁的硫化物和氧化物。

3 分析与讨论

3.1 环境因素

氨精制塔发生开裂的部位在液相,介质为: NH_3 、 H_2S 的水溶液,当 NH_3 和 H_2S 同时存在在水中时,反应生成硫化铵, NH_4HS 是弱酸弱碱盐,在水中被大量水解又重新生成游离的 NH_3 和 H_2S ,构成了通常所说的湿硫化氢环境。

3.2 材料因素

3.2.1 封头的冷加工过程 图 5 为立式旋压机工作简图,封头通过上、下转筒固定在上轴上,内滚轮的外形与封头内壁形状一致,旋压过程中内滚轮位置固定不动,旋压是靠外滚轮的作用。

在旋压过程中,旋压外滚轮与坯料之间基本上是点接触。由于接触面积小,所以产生较大形变,应力集中也较大。坯料经过多次反复旋压会引起严重的冷作硬化。

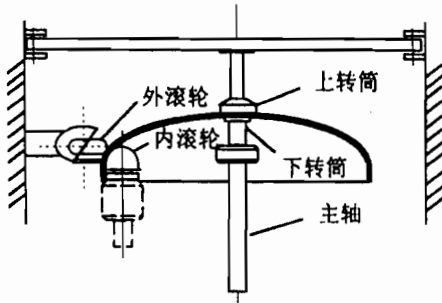


Fig. 5 Schematic diagram for spinning the sealing head by a spinning machine

3.2.2 组织及性能变化 304 不锈钢的奥氏体组织是亚稳定的,在冷变形时会发生马氏体相变。据报道在 304 不锈钢中形变马氏体量随冷变形量加大而增多。在冷轧变形量为 30% 时,累积形变马氏体量可达 20% 左右。在 22°C 真塑性应变达 0.60 时,形变马氏体量可达 30% 左右。形变马氏体有铁磁性,硬而脆,所以随其含量增加,钢的强度、硬度提高,塑性降低^[4,5]。

从失效的 304 不锈钢的金相组织可以看出,失效的 304 不锈钢确实有形变马氏体存在。磁性检验证明失效的 304 不锈钢也确实具有较强的磁性。

钢材的硬度是引起湿硫化氢应力腐蚀开裂

(SSCC) 的重要条件。硬度越高,抗 SSCC 的阻力越低。从表 2 新旧材质强度、硬度对比可以看出失效 304 不锈钢的强度、硬度高出新 304 不锈钢 1 倍多。愈接近焊缝处,强度和硬度越高。防止 SSCC 的规定材质的硬度 $\text{HB} \leq 200$ 。失效的 304 不锈钢的硬度 $\text{HB} = 298$,远远超过了 SSCC 的临界硬度^[1]。

3.3 应力因素

3.3.1 冷加工应力 氨精制塔的封头是旋压冷加工成型,成型后未进行退火处理。其冷加工的残余应力非常大,随着冷变形量的增加,SSCC 的敏感性增大。

3.3.2 焊接应力 SSCC 多发生在焊接熔合线和热影响区。本次氨精制塔封头的开裂也是发生在焊接处。焊接时引起的残余应力往往会造成应力腐蚀开裂。

3.3.3 其他应力 其他应力包括安装应力及集中应力等,为 SSCC 提供了条件。

3.4 腐蚀开裂机理^[1,2,3,4]

湿硫化氢腐蚀过程如下: $\text{H}_2\text{S} = \text{HS}^- + \text{H}^+$

阳极反应: $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e$

二次过程: $\text{Fe}^{2+} + \text{HS}^- \rightarrow \text{FeS} + \text{H}^+$

阴极反应: $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow 2\text{H}$ (渗透到钢材中) $\rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

氢扩散速度在奥氏体不锈钢中很慢,而在铁素体或马氏体中要快几个数量级。氢在应力梯度作用下向高的三向拉应力区富集。当偏聚的氢浓度达到临界值时便会在应力场的作用下导致材料开裂。

4 结论

1 304 奥氏体不锈钢由于冷加工而发生了组织转变,产生少量高强度、高硬度的形变马氏体组织。这些马氏体组织促成并加速开裂。

2 在湿硫化氢腐蚀环境下,产生形变马氏体的 304 不锈钢发生了穿晶湿硫化氢应力腐蚀开裂。

3 冷加工及焊后要进行退火热处理,同时限制焊缝布氏硬度值 ≤ 200 。

参考文献

- [1] [日]小若正伦著,袁宝林等译. 金属的腐蚀破坏与防蚀技术. 北京:化学工业出版社,1988
- [2] 许适群. 石油化工腐蚀与防护, 1998, 15(1):
- [3] 陆世英,张德康. 不锈钢应力腐蚀破裂. 北京:科学出版社, 1977
- [4] [苏联]A. C. 札依莫夫斯基, M. n. 别尔恩什杰因著. 北京:中国工业出版社, 1965
- [5] 陆世英. 不锈钢. 北京:原子能出版社, 1995