

PTA 装置高压蒸汽降温罐进气管断裂失效分析

张伟明

扬子石油化工股份有限公司化工厂 南京 210048

摘要 通过对 PTA 装置高压蒸汽降温罐进气管断裂失效分析,提出改进与防护措施.

关键词 降温罐 进气管 断裂分析 对策

中图分类号 O346.2, TG172.9 文献标识码 A 文章编号 1002-6495(2003)03-0184-03

扬子石油化工股份有限公司化工厂 PTA 装置(以美国 AMOCO 公司工艺为设计基础德国 LURGI 公司成套引进),系设计年产量为 45 万吨、开工时间以 7884 小时计算的精对苯二甲酸生产装置.装置从界外输入高压蒸汽(压力 98 bar ~ 108 bar;温度 480 ~ 520).进料预热器 JE-101D/E 使用的 77 bar、294 饱和蒸汽是从输入的高压蒸汽经降温减压而获得.为防止热交换器受高温穿损,确保装置安全运行,设置了一个充加冷凝液的高压蒸汽降温罐 HD-918.为了获得饱和蒸汽,所需的凝液是由 30 bar 凝液罐 HD-917 经 HG-917 泵以 LRC-8918 控制调节,送往 HD-918.高压蒸汽降温罐投用一段时间后,发现其进气管已断裂,通过对其断裂失效原因的分析,提出切实可行的防护措施,使这一问题及类似情况得以解决.

1 高压蒸汽降温罐(HD-918)进气管工况

高压蒸汽降温罐的轮廓尺寸为 7200 mm × 1718 mm,其进气管(代分布器)轮廓尺寸为 $\phi 219$ mm × 12.6 mm × 2350 mm.进气管右端用法兰与罐体连接,左端用盲板封焊.该进气管原材料为 X10CrNiTi189(相当于我国牌号 1Cr18Ni9Ti).在进气管左右两端中分线的上部管体上有两列进气槽,槽口尺寸为 325 mm × 14 mm × 12.6 mm,列间相距 90°,每列四只槽,两列共 8 只槽,槽间桥宽 30 mm.进气管因左端与罐体托空,故呈悬臂状态.在正常工作情况下,罐内凝液液面高度略大于 1/2 罐体高度.进气管在服役过程中,界外输入高压蒸汽的压力和温度经常会有波动,从进气管经进气槽进入罐内的高压蒸汽,通过鼓泡反应(因进气管及进气槽均埋在罐内凝液中),传热传质,使凝液处于不断搅动状态,

从而给进气管一个不断变动的负荷,进气管是在含有微量氧的高温高压纯水中,在受变动负荷的条件下,长期工作.

HD-918 于 1989 年 6 月试车,投入运转.1990 年 7 月大检修时,未发现问题.1991 年 7 月大检修时,发现法兰根部与管子连接处有裂纹,准备打磨后补焊使用.但愈经打磨,发现裂纹愈多,且在管子的其他部位也多处发现裂纹.这时,工厂正好有相近尺寸材质为 316H 的管子,遂按图纸及实物加工成 HD-918 进气管,经组装运行,情况正常.1993 年 2 月出现蒸汽系统不正常,由于铁锈等下落,堵塞罐的底部,冷凝液进不去,使低压、高压均不正常.加之,当时人孔法兰泄漏,遂于 1993 年 4 月打开人孔检查,发现进气管已经断裂.遂用 12CrMoV 材料加工第三只进气管,于 1993 年 7 月大检修时换上使用.

2 分析

化学成份、热处理状态与机械性能分析所得数据见表 1 和表 2.

表 1 进气管材料的化学成份(mass %)

元素	元素									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Ti
进气管										
第一根	0.06	0.80	1.50	0.030	0.025	18.2	9.3	/	/	0.43
第二根	0.07	0.80	1.50	0.030	0.025	17.3	12.2	2.40	/	/
第三根	0.12	0.30	0.55	0.035	0.030	/	/	0.40	0.20	/

注:第一、二、三根进气管材料的牌号分别为 X10 CrNiTi 189、316H、12CrMoV

表 2 进气管材料的热处理与机械性能

钢号	热处理	机械性能			
		b	s	s	
		MN/m ²	MN/m ²	%	%
X10 CrNiTi189	固溶处理	560	210	47	58
316H	固容处理	550	205	38	54
12CrMoV	调质处理	510	226	26	50

外观检查.对第一根和第二根进气管分别进行外观检查,可看到进气管裂纹呈枯树枝状,有主裂纹,有分枝裂纹;沿进气槽口的垂直方向,成群地出现小裂纹,其特点是呈一定的方向分布,裂纹宽而浅,裂纹尖端较钝.

金相分析.取第一根和第二根进气管的基体金属进行金相分析,均可观察到如图 1 所示的金相组织.从图 1 可观察到基体为奥氏体组织,有孪晶线,晶粒度约为 4 级,在晶粒边界有少量不连续的 Cr_{23}C_6 碳化物析出.

对进气管裂纹尖端区进行金相分析,可观察到裂纹垂直于拉应力方向,沿晶向金属基体纵深扩展,有主裂纹,有分枝裂纹,呈枯树枝状,如图 2 所示.属典型的沿晶型应力腐蚀裂纹.

扫描电子显微镜(SEM)分析.在进气管裂纹分枝部位取样,进行断口扫描电镜观察,如图 3 所示.整个视场呈脆断形态,有主裂纹,有分枝裂纹,断口呈解理状,属河川花样断口.

在进气管裂纹尖端附近部位取样,进行断口扫描电镜观察,如图 4 所示.可观察到裂纹呈沿晶型向基体金属内部扩展.



图 1 进气管实物金相组织草酸电解浸蚀 500 ×

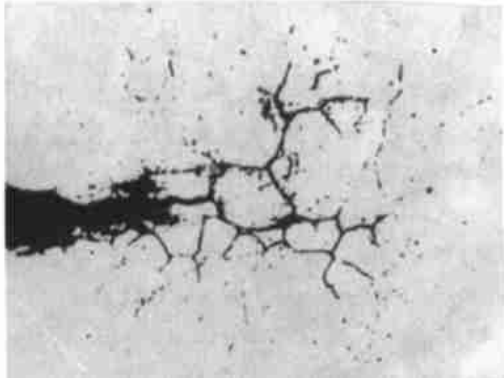


图 2 进气管裂纹尖端区金相形貌 300 ×

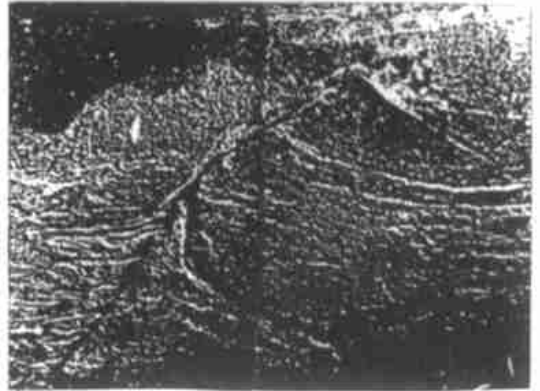


图 3 进气管裂纹分枝部位扫描电镜(SEM)形貌 600 ×

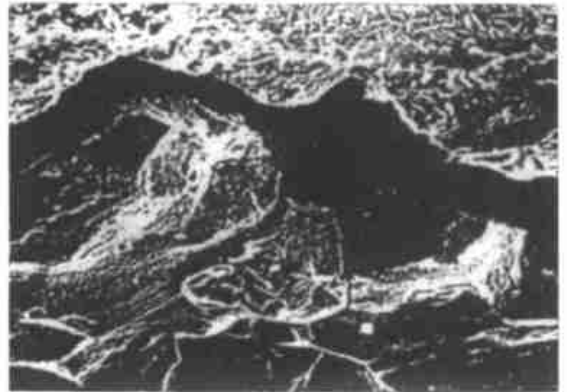


图 4 进气管裂纹尖端附近部位扫描电镜(SEM)形貌 1500 ×

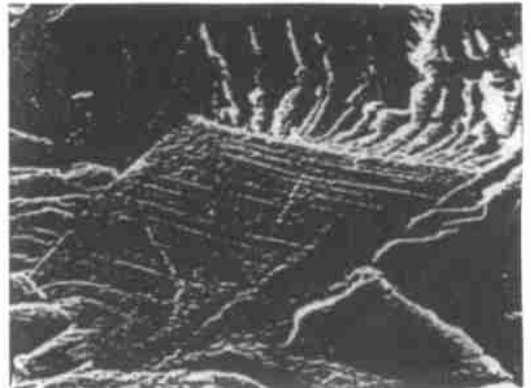


图 5 进气管进气槽槽口处成群出现小裂纹的扫描电镜(SEM)形貌 1500 ×

图 5 所示为进气管进气槽槽口处成群出现小裂纹断口扫描电镜形貌,此处属腐蚀疲劳裂纹的亚临界扩展区,此区是判别腐蚀疲劳破坏性质最重要的区域.这区的典型特征是呈现疲劳辉纹.这些疲劳辉纹的内侧方向是腐蚀疲劳源的所在位置,而向外的凸出侧为腐蚀疲劳裂纹的扩展方向.对具有面心立方晶格的奥氏体不锈钢,腐蚀疲劳辉纹较明显,而且比较规则.根据一次应力循环一条辉纹的原则,可以

近似统计疲劳破坏的寿命。

凝液 Cl^- 检测. 对现场采集的 HD - 918 凝液水样采用二苯卡巴肼和溴酚蓝混合指示剂进行 Cl^- 测定, 与标样属同一数量级, 测不出, 表明凝液中 Cl^- 含量很低很低, 可忽略不计。

3 讨论

送往 HD - 918 的凝液, 是经过脱离子水生产装置, 严格地经过四个基本步骤处理生产的, 即: 1) 用酸再生的强酸性阳离子交换树脂处理; 2) 用物理方法去除二氧化碳; 3) 用碱再生的强碱性多孔的阴离子交换树脂处理; 4) 用强酸性阳离子交换树脂和强碱性多孔阴离子交换树脂组成的混合树脂处理. 这样, 可以获得高质量的脱离子水, 供应蒸汽和凝液系统. 经现场取凝液检测 Cl^- 含量, 与标样属同一数量级, 故可以排除 Cl^- 的影响。

从图 1 可见, 第一根 (X10CrNiTi189) 和第二根 (316H) 进气管在服役条件下的金相组织均为奥氏体组织, 在晶界上均有少量不连续的碳化物 Cr_{23}C_6 析出, 说明这两根进气管的材质是在敏化状态下运行的. 是这两种奥氏体不锈钢的含碳量均相对较高, 在一定条件下, 有可能与钢中的铬结合, 优先在奥氏体晶界上形成少量不连续的 Cr_{23}C_6 碳化物^[1], 从而在晶界形成了贫铬区, 使进气管材质处于敏化状态. 而直接导致进气管材质敏化的原因, 主要是制造时的焊接、热处理和高温高压状态下长时间服役^[2]以及低温敏化效应^[3~5]等所造成。

在不含 Cl^- 离子的高温高压纯水中, 溶解氧对敏化不锈钢的开裂行为影响很大. 如果溶解氧的含量达 0.2×10^6 以上, 敏化奥氏体不锈钢也会发生沿晶型应力腐蚀开裂^[6]. 而 0.2×10^6 含溶解氧的量, 从数量级上相当于原子反应堆高温高压纯水凝液中所含溶解氧的数量^[7,8], 这些溶解氧的含量与实验室测得的发生开裂的临界溶解氧含量是一致的^[2]. 虽然溶解氧加速应力腐蚀开裂的原因尚不清楚, 但可以肯定的是氧对缝隙内的影响很大, 使氧浓差电池形成, 缝隙内的 PH 值下降, 从而加速了沿晶型应力腐蚀的进程^[9].

构件发生应力腐蚀开裂需要的条件为应力、敏化和溶解氧^[2]. 应力包括焊接残余应力、加工引起的应力、运行中的热应力、振动应力等. 从图 2、图 3 和图 4, 可清晰看出进气管沿晶型应力腐蚀开裂的情况, 裂纹垂直于拉应力方向, 呈枯树枝状. 裂纹由表面引发, 向金属基体内部扩展, 有主裂纹, 有分枝裂纹. 断口呈河川花样, 属脆性解理断口。

界外 98 bar ~ 108 bar; 480 ~ 520 的高压蒸汽通过进气管进气槽进入 HD - 918 与罐体下部凝液接触, 通过鼓泡反应, 传热传质, 使凝液处于不断搅动的状态, 从而给进气管, 特别是其进气槽部位一个不断变动的负荷. 由于进气管右端法兰与罐体连接固定, 左端托空, 在罐体内呈悬臂状态, 从而更加剧了变动负荷的影响程度。

在含有微量溶解氧的高温高压纯水凝液介质中, 处于敏化状态的进气管, 尤其是进气槽部位, 是在承受变动应力的状态下长期工作, 因而出现腐蚀疲劳裂纹, 如图 5 所示。

分析认为, HD - 918 高压蒸汽降温罐进气管断裂失效的主要原因是由于应力腐蚀和腐蚀疲劳裂纹失稳扩展所致。

4 防护对策

1 固溶热处理. 在 1000 ~ 1100 进行固溶热处理, 既消除敏化, 又消除焊接引起的残留应力。

2 除氧运行. 采取除氧措施, 在含溶解氧量大大降低的状态下运行。

3 改进工艺操作. 尽量减少开、停车次数, 减少高压蒸汽压力、温度的变化, 减少气流通过进气槽进入罐体内与周围凝液间的冲击、喘流、振动等. 开、停车时升温升压及降温降压过程要缓慢进行。

4 改进设计. 酌情增加进气槽槽间桥宽, 并确保槽两端圆弧半径实现均匀、平滑的过渡; 酌情在进气槽的边缘, 加工成圆滑的过渡 (倒角). 酌情将进气管左端与罐体连接固定, 以免去左端托空, 尽量防止进气管在罐体内呈悬臂状态。

5 选材. 理论计算表明, 若不锈钢中含碳量 0.03%, 即可防止材料在焊接、加工、热处理及服役过程中的敏化. 为此, 建议采用含碳量 0.02% 的 316L 或 347L 不锈钢。

参考文献:

- [1] 朱日彰编. 金属腐蚀学. 北京: 冶金工业出版社, 1989. 122
- [2] [日] 小若正伦著, 袁宝林译. 金属的腐蚀破坏与防锈技术. 北京: 化学工业出版社, 1988. 404
- [3] M J Povich. Corrosion, 1978, 34: 60
- [4] M J Povich, P Rao. Corrosion, 1978, 34: 269
- [5] J P Chung, S S Smialowska. Corrosion, 1981, 37: 39
- [6] W L Clarke, G M Gordon. Proc. International Congress on Metallic Corrosion. Tokyo, 1974. 884
- [7] S H Bush. 原子 フラント安全保証 シンポジウム, 1975.
- [8] GE Study Group Report, April 23, 1975.
- [9] 藤原和雄, 泊里治夫, 下群一利等. 防食技术, 1981, 30: 270