

氯离子对高温过热器的影响及对策

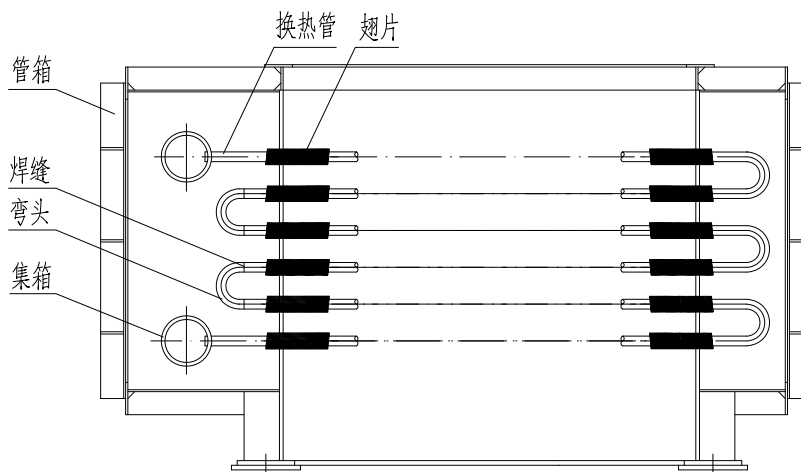
朱美昌 李冬产 严海

(上海海陆昆仑高科技工程有限公司 上海 200081)

摘要 介绍了高温过热器管内蒸汽中氯离子对高温过热器的影响及相应对策

关键词 高温过热器 氯离子 腐蚀 泄漏

国内某硫酸厂的硫磺制酸装置,开车两个月后在系统停车检修完成进行锅炉水压试验过程中发现高温过热器泄漏。打开过热器集箱侧的管箱,发现一根换热管在翅片管末端距翅片管与弯头焊缝约 100mm 处有一条与轴向约成 40° 的裂纹,长 40mm 左右,中部有一 $\phi 1\sim 2\text{mm}$ 的小孔,并且由于蒸汽的冲刷,将斜对面的一根换热管冲出一小孔,所以共有两处泄漏,并形成对射。



高温过热器简图

当时从现场的情况分析,怀疑是换热管管材质量有问题,便将制造厂高温过热器的原材料质保书、入厂复试报告调出,重新核实,材料的各项指标均符合国家相应标准要求;又将仓库中剩余的钢管重新做了涡流探伤、超声波探伤和化学分析,均未发现任何材质上的缺陷。所以推断是管材局部有缺陷,经过一段时间的运行后暴露出来,导致了泄漏,属于极意外的现象。

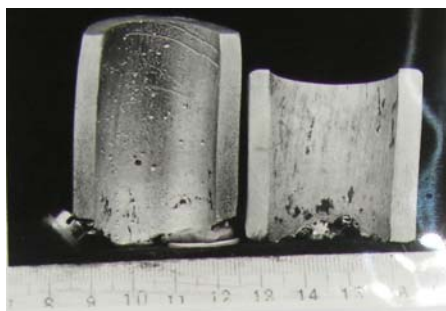
由于两处泄漏原因不同,对有裂纹和泄漏孔的那排换热管采取了封堵,对另外一处因冲刷产生泄漏孔的换热管采取了修补。虽然减少了一排换热管的换热面积,但由于过热器在设计时考虑了 10% 的富裕量,所以水压试验合格重新开车,并未影响过热器的性能。

高温过热器正常运行 40 天左右,因为系统故障再次停车检修,检修完毕后水压试验过程中发现高温过热器泄漏,打开管箱检查发现有两根换热管在靠近与集箱的角焊缝处分别有

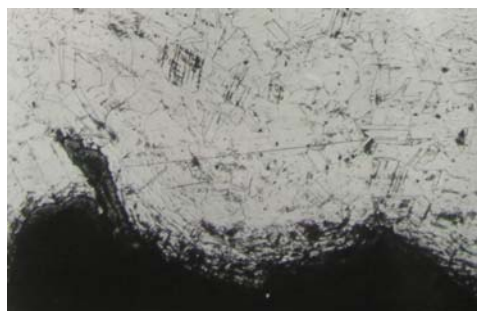
一条宽 1.5mm 长 10mm 的裂纹和一个直径约 2mm 的小孔，当时采取了修补焊接，后重新水压试验时，一而再地又发现泄漏，又有两根换热管的端部翅片向下滴水，由于无法修补，对翅片滴水的两排换热管采取了封堵，即盲掉了两排换热管。

对于第二次泄漏的原因，让人感到费解，此类情况(过热器换热管多处发生泄漏)以前从未遇到过，况且每根换热管都经过 100%的涡流探伤和超声波探伤，不可能有那么多处隐患缺陷未被查出。为了彻底找到泄漏的原因，在发生泄漏处和未泄漏处分别割下了一段管子，用来作为进一步分析的试样。

两段试样通过金相实验发现：管子内壁有程度不均的腐蚀现象，多处有裂纹和腐蚀坑，并且腐蚀坑伴有裂纹(详见图示)。表明管子运行过程中受到介质的腐蚀，从而产生了局部腐蚀，出现了腐蚀坑，随着应力和腐蚀介质的不断作用，最终产生了小孔和裂纹。



图一 1-A (左)、1-B (右) 试样



图二 1-A 试样 200X

为此，我们查阅了大量的相关文献、资料。据报导：虽然不锈钢有很强的抗腐蚀性，但在实际工业生产条件下，不锈钢设备被腐蚀破坏的事故却十分频繁。例如：我国新建的十几套大型化肥厂（年产 30 万吨合成氨，48 万吨尿素）在生产运行 1 ~2 年后，众多厂家的不锈钢水冷却器相继出现腐蚀破坏，目前已更换数十台，并且破坏仍在继续发生，造成了巨大的经济损失。所有这些腐蚀破坏都是由局部腐蚀（主要是孔蚀和应力腐蚀破裂）造成的。¹⁾

“孔蚀”是一种极端的局部腐蚀形态。“蚀点”从金属表面发生后，向纵深发展的速度大于或等于横向发展的速度，腐蚀的结果是在金属表面上形成蚀点或小孔。蚀点有时是彼此孤立的，有时则彼此靠得很近，好像是一个粗糙表面。蚀点的直径可大可小，但大多数情况下是比较小的，有的只有几十个微米。上面常常覆盖着腐蚀产物，因此不易检查出来。很难由实验室的实验来预估其腐蚀速率。有时形成蚀点需要较长时间，约几个月或几年。一旦形成，发展又较快，常常突然出现腐蚀损坏（穿孔）。因此，孔蚀是一种危害很大的、剧烈的局部腐蚀形态。

奥氏体不锈钢的应力腐蚀是由孔蚀诱发的，随着孔蚀的加深和应力腐蚀的不断作用，最

终出现了穿孔和裂纹。两者的影响参数相同，往往是氯离子浓度和温度的联合作用。²⁾

高温过热器布置在硫磺制酸装置转化器一段的后面，通过加热过热蒸汽达到冷却烟气的目的。管程内为 3.82MPa、450° C 的过热蒸汽，管程外为 600° C 的制酸烟气（烟气成分 SO₂: 3.43%; SO₃ : 6.65%; O₂ : 8.28%; N₂ : 81.64%）。因工艺的特殊要求，管程和壳程材质全部采用奥氏体不锈钢，其中管材是 1Cr18Ni9Ti，抗氯离子腐蚀是极其脆弱的。第一次出现泄漏极可能是孔蚀和应力腐蚀先后作用而导致，其外观（一条长约 40mm 裂纹，中部有一 φ1~2mm 的小孔）与孔蚀和应力腐蚀先后作用的结果比较吻合；对于第二次为何发生多处泄漏，是因为换热管内壁已多处局部腐蚀，并且日益加剧，随着系统的开停车，在压力变化和温度变化的共同作用下，最终导致换热管局部腐蚀严重的地方先后都发生了泄漏。可以推断过热器换热管内壁已多处局部腐蚀，并且比较严重，随时可能再次、多处泄漏。

据此判断：高温过热器两次发生泄漏，是因为蒸汽中氯离子腐蚀所致。

为进一步证实上述论点，我们在现场测量了炉水的氯离子浓度，结果发现炉水的氯离子含量达到 8mg/L 左右，有时高达 24mg/L，超出了国家相应的法规和标准的规定：

- GB12145-1989《火力发电机组及蒸汽动力设备水汽质量标准》第 6.2.1 条：“对用除盐水作为补给水的锅炉（5.9MPa~15.6 MPa），其炉水氯离子的含量应≤4mg/L”；
- 《蒸汽锅炉安全技术监察规程》（1996 年版）第 208 条：“奥氏体受压元件水压试验时，应控制水中的氯离子含量不超过 25mg/L，如不能满足这一要求时，水压试验后应立即将水渍去除干净”。

查找出了过热器泄漏的根本原因后，马上采取措施降低了锅炉炉水的氯离子浓度，控制炉水氯离子浓度≤3mg/L，相应的过热蒸汽的氯离子浓度在 0.1 mg/L 左右。自 2005 年 7 月中旬开车至今未再发生过泄漏。

针对此次出现的事故，为保证硫磺制酸装置中高温过热器长期、安全、稳定地运行，我们建议：

- 1、在煮炉、水压试验期间严格控制用水的氯离子含量，不要超过 25mg/L；
- 2、在锅炉炉水水质监测报告中增加炉水氯离子含量这一指标，并严格控制在 3mg/L 以下；
- 3、保证锅炉的连续排污和定期排污，排污率要达到锅炉蒸发量的 2%，防止炉水氯离子含量短时间超标。