

# 某台循环水换热器管束腐蚀分析与防护\*

陈丽娟<sup>1,2</sup>, 魏博<sup>1,2</sup>, 徐向红<sup>1</sup>

(1. 新疆大学 化工学院, 新疆 乌鲁木齐 830046; 2. 新疆大学 煤炭清洁转化与化工过程自治区重点实验室, 新疆 乌鲁木齐 830046)

**摘要:** 采用宏观形貌观察、X衍射分析、红外光谱分析和热重分析, 对某化工厂运行约半年即泄漏的20#钢换热管进行了腐蚀过程分析. 结果表明: 管内壁结垢严重, 发生了垢下腐蚀; 同时, Cl在垢下闭塞区中富集并引发“自催化”效应, 加速了垢下腐蚀的进程, 导致换热管半年内就发生泄漏.

**关键词:** 换热管; 20#钢; 垢下腐蚀; 点蚀

**DOI:** 10.13568/j.cnki.651094.651316.2020.09.01.0001

**中图分类号:** TK224.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 2096-7675(2021)02-0163-05

**引文格式:** 陈丽娟, 魏博, 徐向红. 某台循环水换热器管束腐蚀分析与防护[J]. 新疆大学学报(自然科学版)(中英文), 2021, 38(2): 163-167.

**英文引文格式:** CHEN L J, WEI B, XU X H. Failure analysis and suggestions for heat exchanger tube of circulating water heat exchanger[J]. Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition in Chinese and English), 2021, 38(2): 163-167.

## Failure Analysis and Suggestions for Heat Exchanger Tube of Circulating Water Heat Exchanger

CHEN Lijuan<sup>1,2</sup>, WEI Bo<sup>1,2</sup>, XU Xianghong<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830046, China; 2. Xinjiang Key Laboratory of Cleaner Transition of Coal & Chemical Process, Xinjiang University, Urumqi Xinjiang 830046, China)

**Abstract:** The corrosion process of heat exchange tube made by 20 steel, which has been leaking for about half a year in a chemical plant, was analyzed by means of macroscopic morphology observation, X-ray diffraction analysis, infrared spectrum analysis and thermogravimetric analysis. The results show that the scale on the inner wall of the tube is serious, and the corrosion under the scale occurs. At the same time, Cl accumulates in the occluded area under the scale and causes the autocatalytic effect, which further accelerates the process of the corrosion, and causes the leakage of the heat exchange tube within half a year.

**Key words:** heat exchange tube; 20# steel; under-deposit corrosion; pitting corrosion

## 0 引言

换热设备是化工、炼油、动力等工业部门广泛使用的一种通用设备. 据相关统计资料显示, 各种类型换热器的数量占石油化工企业设备总量的40%左右<sup>[1]</sup>, 投资成本约占总投资的10%~20%, 可见其所占的重要地位.

虽然现在出现了众多结构各异的换热设备, 如喷淋式蛇管换热器、螺旋板式换热器、缠绕管式换热器等, 但管壳式换热器仍占据设备主导地位, 其具有结构紧凑坚固、可靠性高、适用性广、易于制造、处理能力大、选用材料范围广(碳钢、低合金钢、高合金钢、铝材、钢材、钛材等)、清洗方便、能承受较高操作压力和温度等特点, 可以满足工艺过程高温、高压对设备的要求.

某化工厂采用管壳式循环水换热器, 基本结构如图1所示, 主要由换热管、壳体、管箱、支座、分程隔板等组成. 但该设备仅运行约半年即发生了换热效率降低, 换热管泄漏等问题. 换热管材料为19 mm × 2 mm的20#钢管, 管程入口温度为52 °C, 出口温度为172 °C, 压力为0.8 MPa, 介质为循环水. 宏观检查发现换热管内壁发生了严重腐蚀泄漏, 从而影响了设备正常运行, 因此需要针对换热管腐蚀泄漏的原因提出对策, 进而避免大面积换热管泄漏情况的出现, 保证换热器的长期、安全稳定运行.

\* 收稿日期: 2020-09-01

基金项目: 国家自然科学基金(51966017); 新疆维吾尔自治区2019教学改革项目(XJJG201911).

作者简介: 陈丽娟(1973-), 硕士, 讲师, 主要从事过程装备设计与服役安全的研究, E-mail: ljchenxju@163.com.

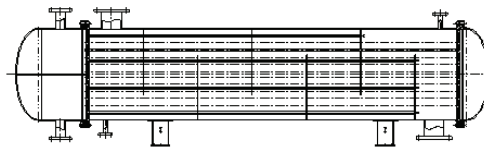


图 1 管壳式换热器

Fig 1 Shell and Tube heat exchanger

## 1 理化检验

### 1.1 材料

对换热管取样进行化学成分分析,表1列出了具体的化学元素含量.根据GB/T 699—2015对20#钢的成分规定<sup>[2]</sup>,各元素标准含量(wt.%)应为:C 0.17~0.23, Si 0.17~0.37, Mn 0.35~0.65, P<0.035, S<0.035, Cr<0.025, Ni<0.3, Cu<0.25.由标准数据对比可知,材料的化学成分符合国家标准要求.

表 1 20#钢化学成分(wt.%)  
Tab 1 Chemical composition of 20 steel (wt.%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Fe
Content	0.18	0.18	0.39	0.014	0.005	0.01	0.01	0.01	Bal.

### 1.2 宏观形貌

图2为换热管内壁宏观形貌图.为了进一步观察换热管内壁腐蚀形貌,在去除管内壁腐蚀产物后可以观察到,管道内表面凹凸不平,呈黑色,有明显的腐蚀痕迹.

### 1.3 截面形貌

换热管横截面如图3所示.可见,换热管内表面生成了一层较厚的腐蚀产物层,最大厚度达到53.92  $\mu\text{m}$ .管内表面受到严重腐蚀,腐蚀从管内壁发生,呈现凹坑特征,并向外壁方向发展,直至泄漏.

### 1.4 产物分析

宏观检验发现管内壁的产物主要分为两层,对其内外层产物进行分离,分别在干净无水无油的坩埚内进行研磨.对研磨好的固体粉末通过X射线衍射仪(XRD, D8 Advance, German)进行物相分析,结果如图4和图5所示.换热器管束内表面外层的产物大部分是 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{CaO}$ ,说明换热器发生了结垢.如图5所示,换热器管束内表面内层提取物的主要成分为 $\text{FeOOH}$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,说明铁氧化物是换热器管束主要腐蚀产物.

为进一步研究腐蚀产物成分,对换热管束提取腐蚀产物进行了红外吸收光谱(IR, VERTEX 70, German)分析,结果如图6所示.可以观察到多个红外吸收峰位置,3 290  $\text{cm}^{-1}$ 处出现较强峰位,为N-H衍射峰,在1 040  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰位则为C-O-C衍射峰,

在1 629  $\text{cm}^{-1}$ 观察到的峰位属于C=O伸缩振动峰,证明提取物中还含有少量有机物质成分,这是由于循环水中添加了缓蚀剂.此外,467  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的特征峰,605  $\text{cm}^{-1}$ 和1 406  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 $\alpha\text{-FeOOH}$ 和 $\gamma\text{-FeOOH}$ 的特征峰<sup>[3]</sup>,证明提取物主要以铁的氧化物为主.

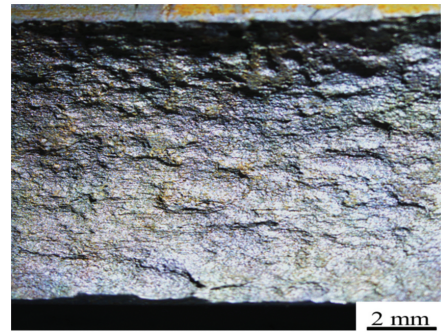


图 2 传热管内壁腐蚀宏观形貌

Fig 2 Macro-morphologies of exchange tube

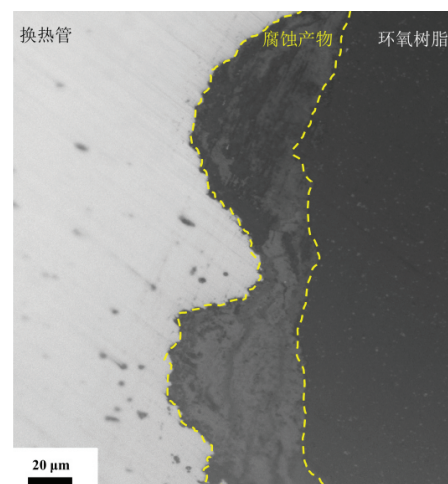


图 3 传热管内壁截面形貌

Fig 3 Cross-sectional morphologies of exchange tube

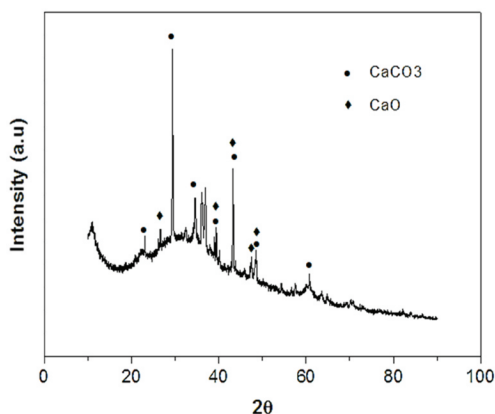


图 4 换热管内壁表层产物的XRD

Fig 4 XRD pattern of outer products formed on

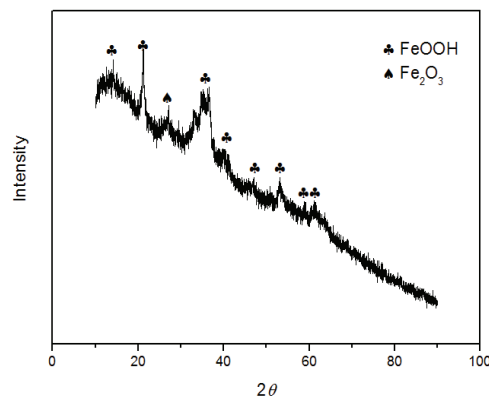


图 5 换热管内壁内层腐蚀产物的XRD

Fig 5 XRD pattern of inner corrosion products

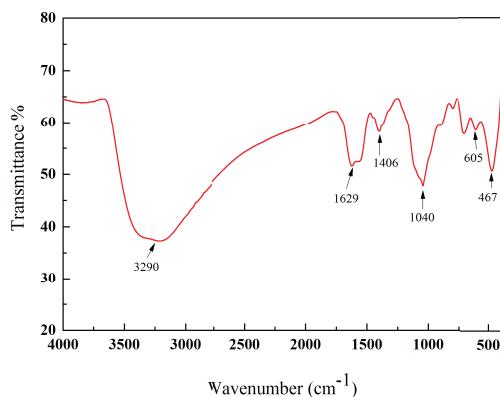


图 6 换热管内壁内层腐蚀产物的FT-IR

Fig 6 FT-IR spectras of the inner corrosion products formed on the inner wall of heat exchange tube

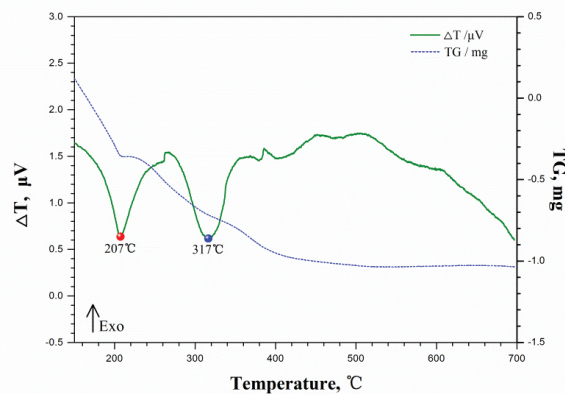
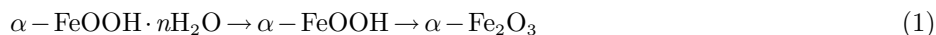


图 7 换热管内壁内层腐蚀产物的DSC和TG曲线

Fig 7 DSC and TG curves of the inner corrosion products formed on the inner wall of heat exchange tube

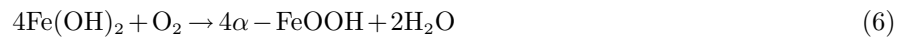
换热管内壁腐蚀产物的差热 (DSC) 及热重 (TG) 分析结果如图7所示. 由热重和差热分析曲线显示, 约在200 °C左右开始出现第一个强吸收峰, 峰值207 °C, 第二个强吸收峰在317 °C, 442 °C达到平衡, 总失重近7%, 失重温度跨跃较宽的温区. 而在700 °C时, TG值为负值, 这是由于产物脱水和脱氢反应造成的. 图中, 两个吸热峰对应着由2种不同物质引起的失重. 第一个吸热峰由于 $\alpha$ -FeOOH·nH<sub>2</sub>O脱去粒子吸附水引起的, 接着因脱烃作用生成 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 因此产生了第2个吸热峰. 由此可以推断 $\alpha$ -FeOOH的加热相变过程为<sup>[4]</sup>:



## 2 腐蚀机理

循环水换热器换热管采用的是20#钢, 显微组织为珠光体和铁素体组织, 且含有少量夹杂物. 腐蚀产物分析结果显示腐蚀产物的主要成分为Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和FeOOH. 对循环水监测结果显示, 该厂间冷循环水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>和Cl<sup>-</sup>质量浓度较高, 均大于350 μg/L. 氯离子含有较强的活性和吸附性, 很容易吸附在金属表面与阳离子反应, 形成一个闭塞的氧浓差电池, 导致自催化腐蚀. 反应式如下<sup>[5-9]</sup>:





另一方面,夹杂物作为一种缺陷,会降低钢的耐 $\text{Cl}^-$ 腐蚀性能.夹杂与钢基体间的电化学异质性存在差异,从而引起微电偶腐蚀<sup>[10]</sup>.由于夹杂与基体界面处形成微缝隙导致缝隙区的闭塞效应使基体溶解速率加快.在腐蚀过程中,金属开始溶解并产生阳极离子,进一步导致腐蚀离子(如 $\text{Cl}^-$ )从溶液向阳极位置迁移<sup>[11]</sup>.因此,在浓度梯度下,有一部分离子沿水平方向扩散,导致坑的水平扩展和蚀坑的形成.这可以解释腐蚀坑在早期的发生.但是,足够长的时间后,试样表面会覆盖一层产物膜,产物分析结果显示腐蚀产物的主要成分为 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{FeOOH}$ ,产物膜疏松不具有保护性,因此腐蚀坑沿垂直和水平方向进一步扩展,甚至穿孔泄露.此外,点蚀由于其隐蔽性很难被发现,当设备受到载荷作用时,裂纹从蚀坑底部萌生扩展,发生应力腐蚀开裂(SCC)<sup>[12]</sup>.

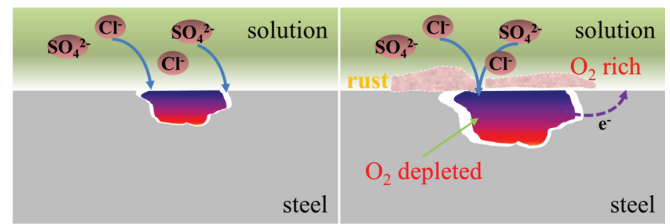


图 8 蚀坑萌生与扩展过程

Fig 8 Schematic representation of the micro-pit initiation and propagation process

### 3 结论与建议

造成设备腐蚀的原因是多方面的,有材质、结构、制造工艺、介质等,综合以上分析结果,可以给出如下的结论:

- (1) 换热管内壁发生了严重的点蚀,蚀坑逐渐向外壁方向扩展,导致腐蚀穿孔;
- (2) 换热管内壁产生了以碳酸钙为主要成分的垢层,因此造成了换热器换热效率降低;
- (3) 换热管发生了垢下腐蚀,同时介质中的侵蚀性离子(如 $\text{Cl}^-$ )等在垢下聚集,发生了闭塞的自催化酸化反应,进一步加速了垢下腐蚀.

根据腐蚀机理与设备运行情况,给出如下建议:

- (1) 在冷却水系统添加以铬酸盐为主要成分的缓蚀剂,铬酸根离子是一种阳极(过程)抑制剂,当与合适的阴极抑制剂组合时,能达到良好的效果;
- (2) 加强循环冷却水水处理,严格控制水中有害离子(如 $\text{Cl}^-$ )含量,同时要避免污垢等引起的腐蚀;
- (3) 加强设备的维修管理,避免设备因偏离设计工况而造成腐蚀的加剧.

换热器检查过程中,采用电涡流的检测手段对管束壁厚进行测量和跟踪,同时对已发生腐蚀泄漏的换热器管束进行抽管取样做测厚及金相检测;

- (4) 在该工况下,20#钢明显不能满足使用要求.建议升级换热管的材质,如Q235钢、不锈钢等.选用奥氏体不锈钢时,应该考察环境中奥氏体不锈钢发生点蚀和氯化物应力腐蚀开裂的氯离子浓度临界值;

- (5) 可采用牺牲阳极保护技术,选用电位较负的锌或者镁合金向被保护的钢提供阴极电流,从而使得管束得到保护.

### 参考文献:

- [1] 李连涛. 带有分液结构的管壳式冷凝器的设计与实验研究[M]. 天津: 天津商业大学出版社, 2016.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 优质碳素结构钢 GB/T699—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.  
General Administration of Quality Supervision, Spectation and Uarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Quality carbon structural steels GB/T699—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015. (in Chinese)
- [3] TOMIĆ Z, MAKRESKI P, GAJIĆ B. Identification and spectra-structure determination of soil minerals: Raman study supported by IR spectroscopy and X-ray powder diffraction[J]. J Raman Spectrosc, 2010, 41(5): 582-586.
- [4] 巩志坚, 田原宇, 李文华, 等. 铁氧化物的热特性研究[J]. 洁净煤技术, 2006(3): 95-97.  
GONG Z J, TIAN Y Y, LI W H et al. Research on the character of iron oxides after being heated[J]. Clean Coal Technology, 2006(3): 95-97.(in Chinese)

- [5] WEI B X, QIN Q Y, BAI Y L, et al. Short-period corrosion of X80 pipeline steel induced by AC current in acidic red soil[J]. *Engineering Failure Analysis*, 2019, 105: 156-175.
- [6] WEI B X, QIN Q Y, FU Q, et al. X80 Steel corrosion induced by alternating current in water-saturated acidic soil[J]. *Corrosion*, 2020, 76(3): 248-267.
- [7] WANG S, LIU D, DU N, et al. Relationship between dissolved oxygen and corrosion characterization of X80 steel in acidic soil simulated solution[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2015, 10(5): 393-404.
- [8] 张本朋, 商潇, 黄永娜, 等. 重催装置换热器管束失效分析[J]. *材料保护*, 2019, 52(4): 164-167.  
ZHANG B P, SHANG X, HUANG Y N, et al. Failure analysis of heat-exchanger tube of residue fluid catalytic cracking unit[J]. *Materials Protection*, 2019, 52(4): 164-167.(in Chinese)
- [9] 甄换成, 张亚新, 甄卫军. ESA-AA共聚物的合成、阻垢缓蚀性能及缓蚀机理研究[J]. *新疆大学学报(自然科学版)(中英文)*, 2020, 37(4): 371-382.  
ZHEN H C, ZHANG Y X, ZHEN W J. Synthesis, scale and corrosion inhibition performance and corrosion inhibition mechanism of ESA-AA copolymer[J]. *Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition in Chinese and English)*, 2020, 37(4): 371-382.(in Chinese)
- [10] 王永利, 马利, 熊良银, 等. 夹杂对自来水环境下304不锈钢腐蚀及金属离子溶出的影响[J]. *中国腐蚀与防护学报*, 2016, 36 (4): 328-334.  
WANG Y L, MA L, XIONG L Y, et al. Effect of inclusions on corrosion and dissolution of metallic ions of stainless steel 304 in simulated tap water[J]. *Journal of Chinese Society for Corrosion and Protection*, 2016, 36(4): 328-334.(in Chinese)
- [11] KUANG D, CHENG Y F. Understand the AC induced pitting corrosion on pipelines in both high pH and neutral pH carbonate/bicarbonate solutions[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 304-310.
- [12] ZHU M, DU C, LI X, et al. Effect of AC current density on stress corrosion cracking behavior of X80 pipeline steel in high pH carbonate/bicarbonate solution[J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 117: 351-359.

责任编辑: 闫新云

(上接第 162 页)

- [6] JIAO Y, KOTYSH D S, PHAMBU N, et al. Dual-mode sensing platform based on colloidal gold functionalized porous silicon[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(15): 153125.
- [7] MA C W, LI P, JIA Z H, et al. A novel method for biological detection based on porous silicon multi-layers bragg mirror[J]. *Journal of Xinjiang University(Natural Science Edition)*, 2018, 35(2): 172-176.
- [8] KHAJEHPOUR K J, WILLIAMS T, BOURGEOIS L, et al. Gold nanothorns-macroporous silicon hybrid structure: a simple and ultrasensitive platform for SERS[J]. *Chemical Communications*, 2012, 48(43): 5349-5351.
- [9] WANG H, AN Z, REN Q, et al. Localized-surface-plasmon enhanced luminescence from porous silicon by gold nanoparticles[J]. *Journal of Nanoscience & Nanotechnology*, 2011, 11(12): 10886-10894.
- [10] MARQUES L, HERNANDEZ F U, KORPOSH S, et al. Sensitive protein detection using an optical fibre long period grating sensor anchored with silica core gold shell nanoparticles [J]. *International Society for Optics and Photonics*, 2014, 12(2): 165-175.
- [11] ZHANG H, JIA Z H, LV X Y. Surface layer reflective index changes of Au nanoparticle functionalized porous silicon microcavity for DNA detection[J]. *Current Applied Physics*, 2015, 15(8):870-876.
- [12] WU Q, CHEN L. Quantum dots decorated gold nanorod as fluorescent-plasmonic dual-modal contrasts agent for cancer imaging[J]. *Biosensors and Bioelectronics*, 2015, 74:16-23.
- [13] GIREL K, YANTCEVICH E, ARZUMANYAN G, et al. Detection of DNA molecules by SERS spectroscopy with silvered porous silicon as an active substrate[J]. *Physica Status Solidi (a)*, 2016,11(213): 2911-2915.
- [14] ZHANG M R, JIANG Q M, WANG Z G, et al. Three-dimensional gallium nitride nanoflowers supports decorated by gold or silver nanoparticles to fabricate surface-enhanced Raman scattering substrates[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 253: 652-659.
- [15] SHI F, JIA Z H, LV X Y, et al. Enhancement of the R6G fluorescence by gold nanoparticle depositions in porous silicon Bragg reflectors[J]. *Physica Status Solidi*, 2015, 212(3): 662-665.
- [16] LI Y, JIA Z H, LV G, et al. Detection of *Echinococcus granulosus* antigen by a quantum dot/porous silicon optical biosensor[J]. *Biomedical Optics Express*. 2017, 8(7): 3458-3469.
- [17] QU Y, LIAO L, LI Y, et al. Electrically conductive and optically active porous silicon nanowires[J]. *Nano Letters*, 2009, 9(12): 4539.

责任编辑: 闫新云