

工艺烧嘴喷口面开裂原因分析

谢泽宇 王欣 (江苏索普化工股份有限公司, 江苏 镇江 212006)

摘要: 利用宏观形貌分析、金相显微分析、扫描电镜和能谱分析等方法, 对多喷嘴水煤浆气化装置工艺烧嘴喷口面开裂问题进行了比较分析, 认为喷口面开裂的原因主要是烧嘴存在未处理彻底的旧伤, 缩短了运行时间。烧嘴喷口面部位的材质主要为 Haynes 188, 属于含 Ni 较高的合金, 同时工艺介质和工艺环境中含硫较多, Ni+NiS 共晶温度为 645℃, 高温下高含 Ni 的合金不适用于含硫的环境, 材质与工艺介质之间不相容是烧嘴喷口面开裂的根源。建议烧嘴喷口面的堆焊材料应该选用低 Ni 或无 Ni 焊丝。

关键词: 多喷嘴水煤浆气化装置; 工艺烧嘴; 含镍合金

0 引言

江苏索普(集团)有限公司多喷嘴水煤浆气化装置于 2009 年 9 月建成投产, 气化炉操作压力为 6.5MPa (2 开 1 备), 单台投煤量为 1500t/d。工艺烧嘴是多喷嘴水煤浆加压气化技术的关键设备, 主要材质为 Inconel625 和 Haynes188, 使用寿命一般在 70 天左右, 烧嘴退出运行后, 对其喷口面在运行过程中产生的裂纹损伤进行打磨、堆焊、修补, 以便进入下一运行周期。运行过程中多次发生修补后的烧嘴使用寿命未到喷口面就开裂损坏, 导致合成气泄露、窜入烧嘴冷却水系统, 造成系统停车, 给气化装置的正常运行带来重大隐患。

本文针对气化装置运行过程中发生的烧嘴泄漏事故, 分析引起烧嘴喷口面短周期内开裂损坏的原因, 探寻相应的改进措施, 这对于延长烧嘴运行时间、实现装置长周期运行具有重要意义。

1 问题描述

工艺烧嘴在运行时, 其头部位于气化炉内, 主要介质煤浆和氧气从烧嘴头部端面混合喷出, 在气化炉内发生剧烈化学反应, 产生合成气(主要成分为 CO 和 H₂, 还有一定量 H₂S、CO₂ 等), 由于其头部暴露在 1200℃、6.5MPa 左右高温高压环境下, 加上介质的冲刷、合成气流流的冲击、气化炉内化学物质的腐蚀等, 运行工况非常恶劣^[1], 因此, 工艺烧嘴经常产生不同形式的损坏, 使用寿命一般到 60-70 天就要退出运行, 采用打磨、堆焊等手段对损坏部分进行修补。在实际运行过程中, 多次发生烧嘴使用寿命未到, 合成气就泄露窜入烧嘴冷却水系统、触发报警联锁系统导致停车的事故, 经检查发现, 泄漏位置在头部喷口面开裂裂纹的缝隙之中。

烧嘴正常运行一段时间后, 在长时间处于高温高压、气流和介质冲刷环境下, 沿着外喷头孔口的边缘, 烧嘴喷口面会产生大量的花瓣式射线状裂纹和一些不规则的龟裂。烧嘴喷口面厚度约 5mm, 通过车削加工后的着色检查、比对, 当车削深度为 3mm 时, 正常周期退出的烧嘴已无裂纹显示(图 1), 而当车削深度为 4mm 时, 短周期损坏开裂的烧嘴仍有较为明显的裂纹痕迹(图

2), 说明短周期损坏烧嘴的裂纹深度更深, 损伤更重, 某些位置开裂形成了贯穿型裂纹, 导致气化炉内介质泄漏进入烧嘴冷却水系统。本文就烧嘴短周期内开裂损坏的原因进行探析。



图 1 正常周期退出的烧嘴(车削深度 3mm)



图 2 短周期损坏的烧嘴(车削深度 4mm)

2 原因分析

本次分析选短周期服役出现损坏开裂的烧嘴(1 个)、正常服役周期后退出的烧嘴(1 个), 分别制作损伤部位断口, 通过断口宏观形貌分析、显微金相分析、扫描电镜分析、X-RAY 能谱分析和化学元素分布线扫描等方法, 进行分析比较, 寻找损坏开裂的原因。

2.1 断口的宏观形貌分析

为进一步弄清烧嘴损坏开裂导致泄漏的原因, 分别制作短周期损坏烧嘴和正常周期退出烧嘴的喷口面裂纹处断口。

断口的宏观形貌可以看到: 在短周期服役就损坏的

烧嘴喷口面断口上(图3),同时存在两种不同时期造成的损伤裂纹,一种是本次服役时产生的裂纹,另一种是前次服役时产生的旧伤,即在上一周期服役过程中烧嘴喷口面产生损伤裂纹,烧嘴退出运行后对损伤部分进行了打磨、修补、堆焊,但原有的裂纹没有完全处理掉,在后来的服役过程中,新产生的裂纹逐渐沿横向和纵向发展,最终与残存的旧伤裂纹贯通,导致工艺环境中的高温合成气窜入烧嘴冷却水系统,造成停车。

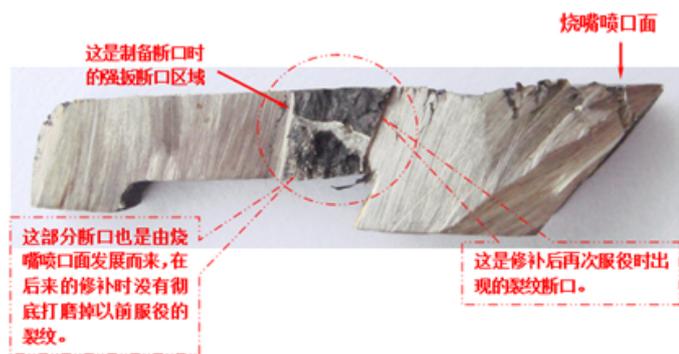


图3 短周期损坏烧嘴喷口面断口的宏观形貌

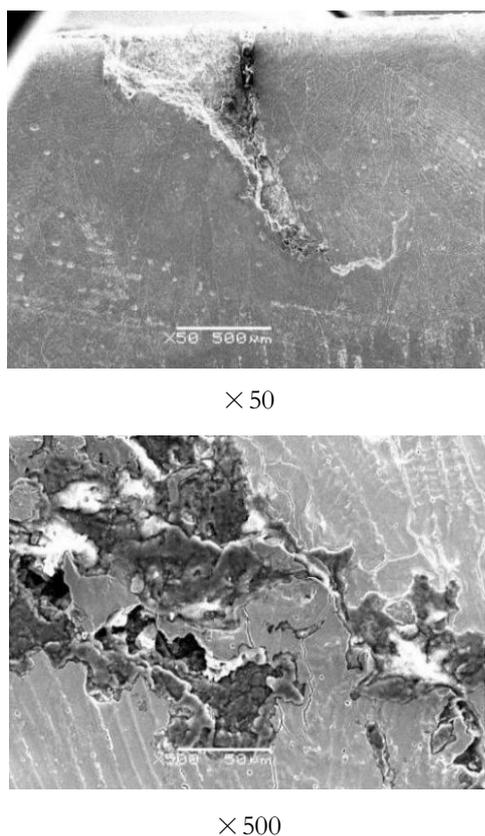


图4 正常周期退出烧嘴裂纹的扫描电镜分析

2.2 显微金相分析

金属的微观组织结构直接影响金属材料的各项性能,因此,可以通过观察、对比短周期损坏烧嘴和正常周期退出烧嘴喷口面裂纹的金属微观组织结构,来分析 and 判断烧嘴喷口面开裂的原因。

正常周期损坏的烧嘴其由烧嘴喷口面发展的裂纹完全沿晶界发展,属于沿堆焊层的柱晶结合面发生和发展

的沿晶裂纹;短周期服役烧嘴由喷口面发展的裂纹也是沿晶界发展,同样属于沿堆焊层的柱晶结合面发生和发展的沿晶裂纹,而且正常周期损坏烧嘴和短周期损坏烧嘴都是越早开裂的裂纹段高温氧化越严重,腐蚀产物也越厚。

2.3 扫描电镜分析

在对烧嘴喷口面裂纹显微金相分析的基础上,利用扫描电镜分析技术,进一步对烧嘴喷口面裂纹的微观结构进行分析。扫描电镜结果(图4和图5)显示:正常周期退出的烧嘴和短周期损坏的烧嘴,其喷口面裂纹都是沿柱晶结合面的枝晶间发展,然后在高温环境下氧化,产生腐蚀堆积,两者的损伤机理是一致的。

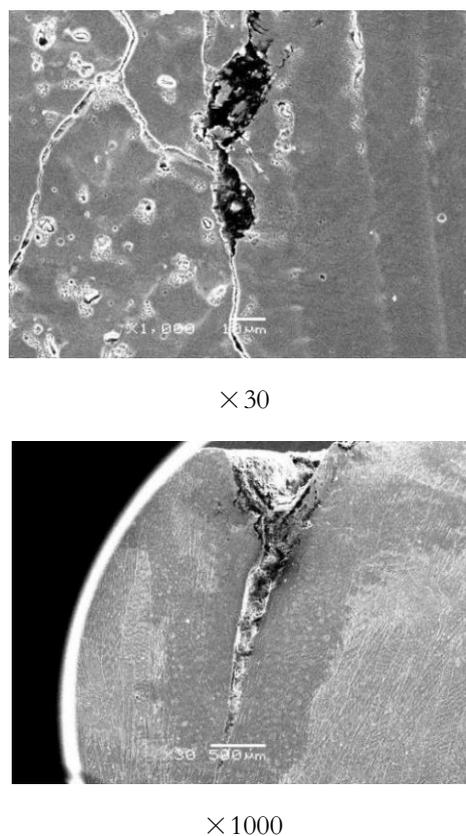


图5 短周期损坏烧嘴裂纹的扫描电镜分析

2.4 X-RAY 能谱分析和化学元素分布线扫描

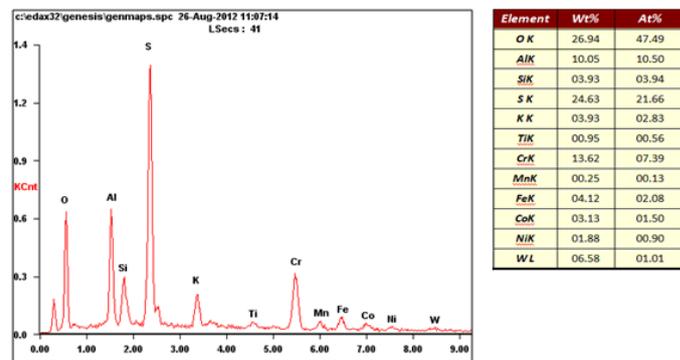


图6 短周期损坏烧嘴裂纹表面腐蚀产物 X-RAY 能谱分析结果

对正常周期退出和短周期损坏的2个烧嘴,利用扫描X-RAY能谱分析和化学元素分布线扫描,来分析扫描电镜拍摄下的裂纹损伤晶界。结果显示正常周期损坏的烧嘴和短周期损坏的烧嘴,其损伤晶界上的Ni元素在晶界区均出现一个贫乏区,表明损伤的晶界区内材料中的Ni元素发生腐蚀现象。

为探究Ni元素发生腐蚀的原因,对短周期损坏烧嘴的断口进行了扫描电镜分析,并对其表面腐蚀产物进行X-RAY能谱分析。结果显示:短周期损坏烧嘴沿枝晶间开裂,并在裂纹前端保留有枝晶凝固时的自然形貌,表明短周期损坏烧嘴的裂纹属于高温沿晶液化开裂;烧嘴裂纹表面腐蚀产物中含有高达24.63%(wt%)的硫(图6),说明烧嘴工艺介质、工艺环境中含有较多的硫元素。

在硫元素含量较多的高温环境下,合金内金属元素会发生硫化现象。据已有研究显示表明^[2,3],在高含H₂S/CO₂的酸性腐蚀环境中,会存在大量的S²⁻、HS⁻,随着温度的升高,S²⁻含量和活性不断增加,逐渐会在含Ni合金表层形成金属硫化物,同时合金表层中的S²⁻可以借助空位迁移扩散到合金晶体内层,造成合金表层的硫化和疏松。随着温度的进一步升高,金属硫化物不断增加,并逐步团聚形成点蚀源在拉伸应力的作用下发生了垂直于应力方向的扩展,形成了具有方向性的沟槽状点蚀坑,该点蚀坑极易在后续发展过程中成为裂纹源,导致含Ni基合金的断裂。另外,硫化腐蚀产生的NiS和Ni会在高温下生成共晶体,这种共晶体的熔点只有645℃^[4],在高温下发生熔化,熔融的共晶体会渗透于晶粒之间,发生晶间腐蚀,使合金遭到破坏^[5]。因此,高温下Ni元素含量较高的合金不适用于含硫的环境。气化炉内温度在1200℃左右,含有大量硫化氢并与烧嘴喷口面直接接触;同时,工艺烧嘴喷口面部位的材质为Haynes 188,属于Ni含量较高的合金。因此,烧嘴喷口面材质与工艺介质、工作环境并不相容。

2.5 小结

①短周期开裂损坏的烧嘴在前次服役时产生损伤裂纹,打磨修补后有裂纹残留,在随后的服役中与新裂纹直接贯通,缩短了使用寿命,这是造成烧嘴短周期内开裂损坏的直接原因;

②烧嘴喷口面材质为含镍较多的Haynes188合金,烧嘴喷口面工作环境即气化炉内含有大量硫化氢,温度约1200℃,合金表层会发生硫化腐蚀,产生金属硫化物,而硫化腐蚀产生的点蚀源容易发展为裂纹,另外NiS和Ni的共晶温度只有625℃,高温下会融化渗透,破坏金属的晶体结构。所以Haynes188合金并不适用于高温、高含硫的工艺介质和工作环境,这是烧嘴喷口面短期内开裂损坏的根本原因。

3 建议与改进措施

①要进一步加强烧嘴维修的管理,制定详细完备的烧嘴检修计划,把控好烧嘴打磨、修补的质量,确保喷口面的裂纹处理彻底,若裂纹较深,则不宜再进行修补,应及时更换喷头;

②烧嘴喷口面采用的Haynes188材料性能优越,暂不可替,而运行时气化炉内的硫含量也难以控制,因此建议,烧嘴堆焊修补时,尽量选用无Ni或低Ni焊丝;

③运行过程中要及时根据炉况调整工艺参数和操作条件,防止烧嘴温度局部偏高、过热,加剧烧嘴损伤,如对煤浆流量、氧气流量、炉温、炉压的变化、波动需及时做出调整;尽量避免低负荷操作,防止反应高温区离烧嘴喷口面太近造成烧蚀;在设备和炉况条件允许下,尽量加大烧嘴冷却水流量。

4 结语

综上所述,短周期开裂损坏的烧嘴在前次服役时产生损伤裂纹,后续修补过程中裂纹没有完全打磨掉,在随后的服役中与新裂纹直接贯通,缩短了服役时间,这是造成烧嘴短周期内开裂损坏的直接原因;而烧嘴喷口面材质为镍含量较多的合金,表面Ni层高温下会发生硫化腐蚀,而Ni+NiS共晶温度为只有645℃,熔融后会进一步破坏合金晶体结构,所以烧嘴喷口面不适用于高温、高含硫的工艺介质和工作环境,这是烧嘴喷口面短期内开裂损坏的根本原因。

因此建议,后续要把控好烧嘴打磨、修补的质量,确保喷口面的裂纹打磨干净,若难以打磨彻底应立即更换喷头,同时堆焊修补过程尽量选用无Ni或低Ni焊丝,另外运行过程中要及时根据炉况调整工艺参数和操作条件,防止烧嘴温度局部偏高、过热。

参考文献:

- [1] 李波,潘荣,吕传磊.新型烧嘴的开发及在水煤浆气装置中的应用[J].大氮肥,2007,30(5):355-357.
- [2] 张春霞,张忠铎.G3镍基合金钝化膜的耐蚀性研究[J].宝钢技术,2008(5):35-38.
- [3] 陈长风,范成武,郑树启,等.高温高压H₂S/CO₂G3镍基合金表面的XPS分析[J].中国有色金属学报,2008,18(11):2050-2055.
- [4] 孙珍宝,朱谱藩,林慧国,等.合金钢手册(上册)[M].北京:冶金工业出版社,1984.
- [5] 《有色金属冶炼设备》编委会.有色金属冶炼设备[J].冶金工业,1994.

作者简介:

谢泽宇(1973-),男,汉族,重庆人,本科,江苏索普股份有限公司,高级工程师(副高),研究方向:化工设备。