

氯气冷凝器腐蚀的 ICT 研究

向 斌, 邢少华, 黎学明, 陶长元, 张胜涛

重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044

摘要:应用工业计算机断层扫描成像(CT)技术研究了某厂氯气冷凝器管板、列管以及焊接处的腐蚀情况。ICT 用于腐蚀研究, 不仅可以探测出材料中腐蚀裂纹、孔隙等缺陷的有无, 还能对它们的大小、形状以及空间位置作出定量的评价。ICT 扫描分析结果表明, 在列管、管板和焊材的结合区域腐蚀最为严重, 盐水侧的管板腐蚀呈蜂窝状, 而液氯侧的孔蚀较盐水侧严重。ICT 技术可有效地评价材料的腐蚀。

关键词:氯气; 冷凝器; 工业计算机断层扫描成像(CT); 腐蚀

中图分类号: TG174.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2005)05-0352-03

CORROSION OF CHLORINE CONDENSER STUDIED BY ICT

XIANG Bin, XING Shao-hua, LI Xue-ming, TAO Chang-yuan, ZHANG Sheng-tao

College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044

ABSTRACT: The corrosion of tubes and tube sheets for a chlorine gas condenser in a chemical plant was studied using industrial computer tomography(CT). ICT can not only detect whether are there gaps or interstices, but also quantitatively describe their size, shape and position. The ICT scan results indicated that the joint zone of the condenser baffle, condenser tubes and the welds are the sites suffered from serious corrosion damage. The condenser baffle in the side of brine presents a honeycombed surface and the pitting corrosion in the side of chlorine is much serious than that in the side of brine. ICT can effectively evaluate the corrosion of materials.

KEY WORDS: chlorine; condenser; industrial computer tomography(CT); corrosion

2004 年曾发生多起严重的氯气泄漏事件, 造成 9 人死亡和严重的经济损失。这是自 1964 年以来, 我国氯碱行业发生的最大事故。其原因是氯气冷凝器腐蚀穿孔, 氯气与盐水中的氨反应生成易爆物 NCl_3 , 造成液氯储罐中 NCl_3 含量超标, 发生爆炸。

氯碱行业中液氯生产的传统工艺是低温低压法, 其装置由制冷系统、盐水系统和氯气系统三部分组成。制冷系统以氨作为制冷剂, 氨在蒸发器内蒸发吸热, 使盐水降温, 完成第一次换热。降温后的盐水通过氯气冷凝器将氯气冷却并使其液化, 完成第二次换热。冷冻盐水所含氯离子浓度很高, 很容易引起应力腐蚀、点蚀以及缝隙腐蚀, 特别是冷凝器管板、列管和焊接结合区^[1,2]。目前, 大多数学者采用扫描电镜和金相实验来研究冷凝器的腐蚀程度, 而采用 ICT 研究工程设备腐蚀的情况鲜见报道。ICT 的优点是能在不破坏试样的整体紧密结构的情况下, 准确地再现试样内部的三维立体结构, 能够定量地提供物体内部的物理、力学等特性, 如孔蚀的

位置及尺寸、密度的变化等; 与一般透射照相法相比, 不存在影像重叠与模糊, 图像对比灵敏度较透射照相要高出 2 个数量级。为此, 本文应用 ICT 技术给出管板的几个断层扫描图像^[3], 研究了某厂的氯气冷凝器上、下管板以及与列管的焊接处的腐蚀情况。结果表明, 应用 ICT 技术并结合其它手段能更好地对设备的腐蚀状态进行分析。

1 ICT 检测的基本原理和方法

1.1 ICT 的检测原理

工业计算机层析照相或称工业计算机断层扫描成像, 简称“工业 CT”(或“ICT”), 而在工业中广泛应用的是透射层析成像技术。以 X 射线和 γ 射线作为辐射源的 ICT, 其工作原理仍是熟知的射线检测原理。现以 γ 射线为例, 说明其扫描成像基本原理。有一束单能的 γ 射线透射过物质后的减弱情况遵从比尔定律。射线穿过均匀物质时, 射线强度为:

$$I = I_0 \exp(-\mu_1 l) \quad (1)$$

射线穿过非均匀介质时:

$$I = I_0 \exp[-l(\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_n)] \quad (2)$$

式中, I_0 —射线入射端的初始强度, I —射线穿过被检物衰减后的强度, l —射线穿过被检物各体积单元的长度, μ_i —射线

收稿日期: 2004-11-28 初稿; 2005-01-27 修改稿

作者简介: 向斌(1976-), 男, 博士, 主要从事金属腐蚀、新型涂料及失效机制研究。

Tel: 023-65102531 E-mail: bbxiang2001@yahoo.com.cn

穿过不同物质的线衰减系数,与被检物质的密度和原子序数以及使用辐射源的能量有关.由式(2)可知

$$\ln(I_0/I)/l = (\mu_1 + \mu_2 + \dots + \mu_i) \quad (3)$$

式中的 l , I_0 以及测得的 I 值为已知量,未知量是 μ_i .

欲得到一幅 $M \times N$ 个像素组成的图像,显然必须有 $M \times N$ 个独立的方程式才有可能解出这样一个衰减系数矩阵内的每一点的 μ 值.对于被检物质的断层,实际上是一个有一定厚度的薄片体,在射线透射时,将该薄片认为是由 $M \times N$ 个像素组成的物体,每一像素则对应着一个衰减系数 μ 值. ICT 机通过扫描探测可得到 $M \times N$ 个射线计数和 I 值,只有当射线从各个方向透射被检物得到必须的计数和之后,经过计算机按照一定的图像重建算法,即可重建出具有 $M \times N$ 个 μ 值组成的二维灰度图像,完成 CT 的基本功能^[4,5].

1.2 实验方法

实验设备为 CD-300BG 型工业 CT 机,其组成:射线源、机械扫描系统、探测器系统、计算机系统、屏蔽设施等.

对取自某厂报废的氯气冷凝器的上管板和下管板(包含列管和焊接区)腐蚀严重部分进行电火花线切割,切割后样品(图 1)采用 CD-300BG 型工业 CT 机进行检测,扫描方式为 γ 射线单源扇形角全包容扫描方式,扫描电压 400 kV,扫描电流 2mA,扫描时间 2 min,重建矩阵 512×512 ^[5].

2 结果与讨论

冷凝器上管板和下管板的取样如图 1 所示.从图中可以看出,管板与列管的焊接处发生严重的腐蚀,并已由焊点逐渐向列管内部发展;上、下管板的表面已经凹凸不平.

图 2 为冷凝器下管板不同截面的 ICT 扫描结果,图 3 为冷凝器上管板不同截面的 ICT 扫描结果.图中标明的距离是所示检测断面到盐水(冷冻氯化钙溶液)侧管板表面的垂直距离.与图 1 相比,从图 2 和图 3 可以更清楚地看到管板与列管焊接区域和整个管板的腐蚀程度,以及管板纵向腐蚀的变化:

1. 列管和管板之间存在不同程度的缝隙,即使在图 1 中看似“完好”的焊点,也都存在缺陷;可以断定冷凝器整个管板的焊接区由于腐蚀破坏,均有不同程度的缺陷;同时还可看出,上、下管板都发生穿孔,使盐水与 Cl_2 混合, Cl_2 与盐水中的 NH_4^+ 反应产生大量的易爆物 NCl_3 . 焊接区域的腐蚀最严重,电化学测试表明,在 CaCl_2 盐水中焊接材料(J507 电焊条)的自腐蚀电位较管板(16MnR 钢)和管子材料($10^\#$ 钢)自腐蚀电位负,说明列管和管板焊接区最脆弱.

2. 由图 3 可以看出,列管和管板连接区域存在较大空隙.由于管板和列管不可能 100% 焊接,二者之间必然存在缝隙.起初,腐蚀在整个金属表面上均匀出现,但当缝隙内的氧消耗完毕时,就形成了小阳极、大阴极的浓差电池,久而久之,使管板与列管焊接区产生缺陷.

3. 纵向比较发现,盐水侧金属相比于氯气侧金属密度发生较大变化,呈现蜂窝状,特别是管板,如图 2 和图 3 中 a 图所示.根据电化学原理分析,这是由氯化钙孔蚀引起的.盐水侧的金属在 Cl^- 和溶解氧的共同作用下,管板表面上发生

阳极反应为: $\text{Fe} - 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ 和阴极反应为: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightarrow 4\text{OH}^-$ 的孔蚀反应;而正常情况下,管板另一侧是干燥的氯气,只会使管板表面形成一薄层 FeCl_3 ,当氯气的流速和压力都比较小时,因而不会对管板形成较严重腐蚀.

4. 氯气侧的孔蚀程度要比盐水侧的孔蚀严重得多,腐蚀穿孔大多发生在焊面区,并向列管和管板延伸,如图 2 和图 3 中 b 图所示.在正常的情况下,干氯气引起钢的腐蚀很小.但据前面的分析,管板与列管间存在缺陷、缝隙,致使盐水由焊接处向氯气泄漏,氯气与水反应生成腐蚀性很强的盐

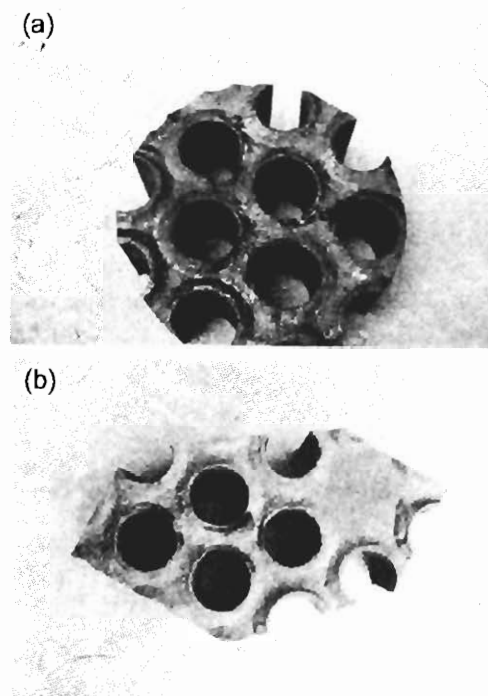


Fig. 1 Samples of tube sheet (a)lower, (b)upper

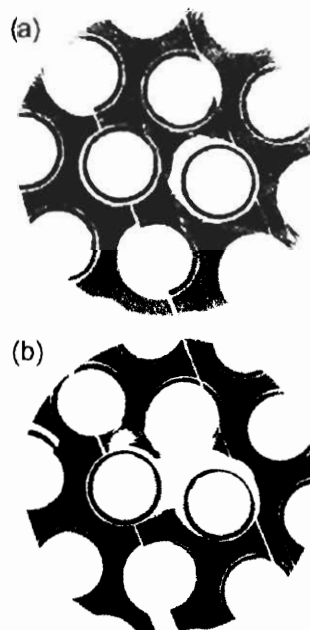


Fig. 2 ICT photos of different sections of the lower tube sheet

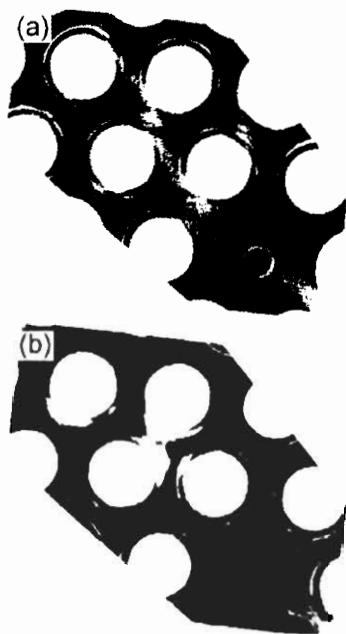


Fig.3 ICT photos of different sections of the upper tube sheet

酸和次氯酸,从而使焊接区发生严重的孔蚀。

3 结论

根据 ICT 扫描结果可推断腐蚀破坏是从管板与列管焊

接区开始的.焊接处由于存在残余应力和缺陷,易发生应力腐蚀、缝隙腐蚀和电偶腐蚀等,这与张胜涛等电化学研究结果一致,即与管板、列管在盐水中的腐蚀电位相比,焊接材料在盐水中的自腐蚀电位最低,从盐水侧向氯气侧破坏焊接区域(见图 2)。

与金相法和扫描电镜法相比较,ICT 能更清楚地反应设备的孔蚀位置、大小及密度的变化情况,并且能展现待测试样品内部的三维立体结构,有助于研究腐蚀在纵向上的变化情况.目前,ICT 目前主要应用于机械设备等无损检测,而在腐蚀研究方面很少,但 ICT 有其它方法无可比拟的优势,因此随着 ICT 技术的进一步发展,在腐蚀与防腐领域 ICT 将会得到更广泛地应用。

参考文献:

- [1]胡东升.氯气液化器腐蚀穿孔的原因分析及其防范措施[J].苏州大学学报,2002,22(5):100.
- [2]张远声.腐蚀破坏事故 100 例[M].北京:化学工业出版社,2000.116.
- [3]丁厚本,杜平安.工业计算机断层扫描成像[J].机械工程,1991,2(5):43.
- [4]王仲生.无损检测诊断现场实用技术[M].北京:机械工业出版社,2002.254.
- [5]张平,徐问之.CD-300BG 工业 CT 数采系统的设计与实现[J].CT 理论与应用研究,2000,9(1):1.