DOI:10.11973/lhjy-wl202405015

气化炉激冷室堆焊层开裂原因

蒋作文[1]，崔倩倩[2]，沈冬奎[1]，孙振西[1]，李 敞[1]，惠进财[1]
(1.山东省安泰化工压力容器检验中心 检验部，济南 250014；2.山东省产品质量检验研究院，济南 250102)

摘 要：在对某气化炉进行定期检验过程中，发现气化炉激冷室内壁堆焊层存在大量树枝状裂纹，激冷水进口接管处出现穿透性裂纹。采用宏观观察、水质分析、金相检验、扫描电镜及能谱分析等方法对气化炉开裂原因进行分析。结果表明：气化炉底部黑水中含有大量氯离子，激冷室不锈钢堆焊层中镍元素含量较少，且气化炉长期在高温及应力条件下服役，最终导致堆焊层发生应力腐蚀开裂。

关键词：气化炉；氯离子；堆焊层；应力腐蚀开裂；点腐蚀
中图分类号：TB31；TG115.2 **文献标志码**：B **文章编号**：1001-4012(2024)05-0057-04

Reasons for cracking of the welding layer in the quenching chamber of the gasifier

JIANG Zuowen[1], CUI Qianqian[2], SHEN Dongkui[1], SUN Zhenxi[1], LI Chang[1], HUI Jincai[1]
(1. Inspection Department, Shandong Antai Chemical Pressure Vessel Inspection Center, Ji'nan 250014, China;
2. Shandong Institute for Porduct Quality Inspection, Ji'nan 250102, China)

Abstract: During the regular inspection of a certain gasifier, it was found that there were a large number of dendritic cracks in the welding layer of the quenching chamber wall of the gasifier, and penetrating cracks appeared at the inlet connection of the quenching water. The causes of cracking in the gasifier were analyzed using methods such as macroscopic observation, water quality analysis, metallographic examination, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis. The results show that the black water at the bottom of the gasifier contained a large amount of chloride ions, and the nickel element content in the stainless steel cladding layer of the quenching chamber was relatively low. Moreover, the gasifier had been in service under high temperature and stress conditions for a long time, ultimately led to stress corrosion cracking of the cladding layer.

Keywords: gasifier; chlorine ion; welding layer; stress corrosion cracking; pitting corrosion

我国能源结构具有多煤、贫油、少气的特点，因此必须充分利用煤炭资源的优势。随着碳中和、碳达峰任务目标的提出，国家对清洁能源的需求不断加大，煤炭的清洁化利用技术也越来越得到重视，其中最为关键的技术是煤的气化技术，即将煤炭洁净、高效的气化为气体($CO+H_2$)[1]。目前国内运用最为广泛是水煤浆气化和粉煤气化工艺[2]。

水煤浆气化炉是以水煤浆为原料、氧气为气化剂的加压气化技术，具有可适应多煤种、气化转化率高、废渣可作为建筑材料再利用等优点[3]，其气化工艺过程为：将水煤浆与高纯度氧气混合，经气化炉顶部的气化烧嘴输送到气化炉燃烧室中，在 6.5 MPa、1 320 ℃工况下进行氧化反应，生产出含有 CO、H_2、CO_2、H_2O 等的粗合成气体；将粗合成气体、熔渣与来自灰水循环泵的黑水混合，混合物沿下降管旋转下降，进入气化炉激冷室完成粗合成气水浴；气体进入炭洗塔，熔渣冷却固化，进入锁斗的排渣系统中，激冷室的工作温度约为 250 ℃。

依据《固定式压力容器安全技术监察规程》对某煤化工企业气化炉开展定期检验，设备在 2012 年 6 月投入运行，其燃烧室的工作压力为 6.5 MPa，工作温度为 1 320 ℃，介质为高温煤气、熔渣；激冷室工

收稿日期：2023-12-14
基金项目：山东能源集团有限公司安泰检验科研项目(AT-2023-001)
作者简介：蒋作文(1971—)，男，本科，高级工程师，主要从事压力容器、压力管道定期检验工作
通信作者：孙振西，szx6678@126.com

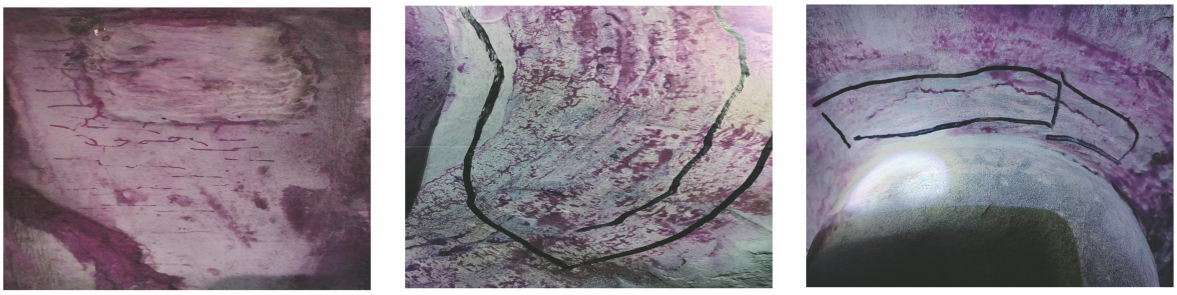
作压力为 6.5 MPa，工作温度为 253 ℃，介质为 CO、H_2、CO_2、H_2O、H_2S、熔渣等。在对激冷室内表面接管及筒体进行渗透检测时，发现在激冷室液相部分的接管和筒体堆焊层存在裂纹。笔者对裂纹产生的原因进行一系列理化检验，以避免该类问题再次发生。

1　理化检验

1.1　宏观观察

激冷室液相部分接管处裂纹的宏观形貌如图 1 所示。由图 1 可知：裂纹呈网状及树枝状形貌，长度为 10～300 mm，裂纹主要分布在上次检验时的裂纹修补区、焊缝熔合线和热影响区，将裂纹打磨掉约 2 mm，裂纹仍清晰可见，呈应力腐蚀开裂特征；在激冷水进口接管处发现一条环向、穿透性裂纹，长度约为 200 mm。

激冷室筒体堆焊层的宏观形貌如图 2 所示。由图 2 可知：筒体表面发现大量点蚀坑微裂纹及腐蚀坑，裂纹由点蚀坑向外扩展，呈密集的树枝状。



a) 修补区附近裂纹　　b) 熔合线及热影响区　　c) 激冷水进口

图 1　激冷室液相部分接管处裂纹的宏观形貌



a) 点蚀坑　　b) 腐蚀坑

图 2　激冷室筒体堆焊层的宏观形貌

1.2　水质分析

对气化炉底部的黑水取样并进行分析，检测试样中氯化物的含量。依据 GB/T 11896—1989《水质氯化物的测定 硝酸银滴定法》对试样的氯离子浓度进行分析，结果显示氯离子浓度为 216 mg/L，表明气化炉液相介质中存在大量的氯离子，材料易发生氯化物应力腐蚀开裂。

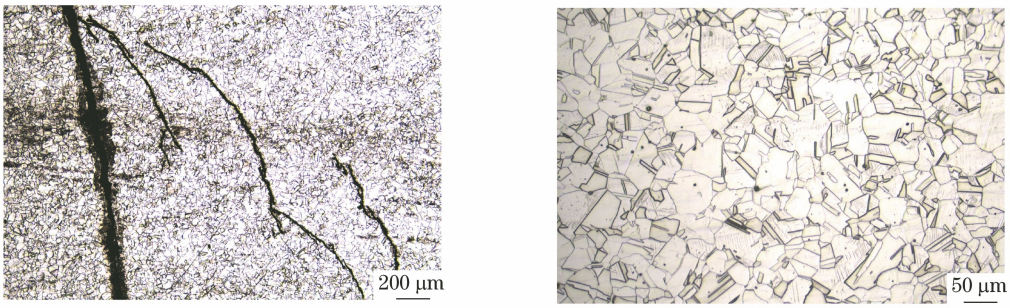
按照 GB/T 6920—1986《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》对黑水进行检测，结果显示黑水呈酸性。

1.3　金相检验

利用砂轮机在气化炉堆焊层裂纹处取样，按照 GB/T 13298—2015《金属显微组织检验方法》对试样进行金相检验，结果如图 3 所示。由图 3 可知：气化炉堆焊层材料组织为典型的奥氏体[4]，晶粒较粗大，存在裂纹源；裂纹扩展后呈树枝状分布，有分叉，呈穿晶特征，为典型的氯化物应力腐蚀开裂裂纹[5]。

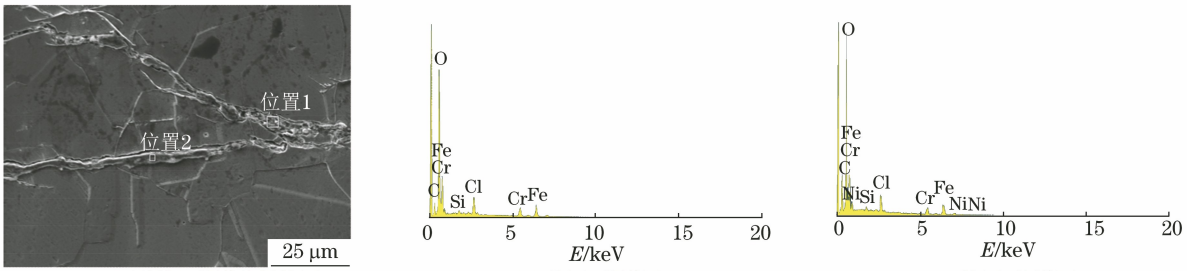
1.4　扫描电镜(SEM)及能谱分析

在气化炉堆焊层裂纹处取样，对试样进行 SEM 及能谱分析，结果如图 4 所示。由图 4 可知：裂纹呈穿晶扩展特征，裂纹末端有分叉，未发现沿晶开裂特征；裂纹内腐蚀产物元素组成较复杂，位置 1，2 处氯元素质量分数分别为 5.1%和 4.4%，铬元素质量分数分别为 15.8%和 11.0%，低于 GB/T 20878—2009《不锈钢和耐热钢 牌号及化学成分》的要求(16.0%～18.0%)，接近不锈钢具有耐腐蚀性要求的最低铬元素含量(质量分数为 10.5%)，位置 1，2 处镍元素含量较少。在对气化炉进行停工检修时，用高压水枪对其内壁进行冲洗，大量的氯化物会被溶解冲走，因此试样中实际氯元素含量更高。



a) 低倍　　b) 高倍

图 3　气化炉堆焊层裂纹处显微组织形貌



a) SEM形貌及能谱分析位置　　b) 位置1能谱图　　c) 位置2能谱图

图 4　堆焊层裂纹处 SEM 形貌及能谱分析结果

2　综合分析

2.1　点腐蚀

激冷室筒体堆焊层中同时存在点蚀坑微裂纹和腐蚀坑，且点蚀坑微裂纹连接成片。气化炉激冷室底部黑水呈酸性，因为粗合成气水浴中含有大量 H_2S。激冷室内部氧气含量较高，满足奥氏体不锈钢发生点蚀的必要条件。裂纹处 Cr 元素含量较低，因此在点蚀发生后 Cr 原子被排挤，使材料难以形成致密的保护膜，钝化膜的修复能力显著降低。不锈钢堆焊层表面可能存在金属夹杂物、表面相组织以及成分不均匀等缺陷，进而诱发金属发生点腐蚀。

不锈钢表面具有一层致密的保护膜，氯离子半径较小，极易从不锈钢表面的钝化膜孔隙中穿透至金属表面，并与金属原子形成可溶性氯化物，使不锈钢表面钝化膜失效。在氯离子含量较高的环境下，点腐蚀形成的内孔金属不断溶解，且酸性环境会使金属溶解进一步加快，因此点腐蚀坑不断加深扩展。

2.2　应力腐蚀开裂

应力腐蚀是金属材料在应力与特定环境下的综合作用。气化炉运行时，内部处于富氧状态，燃烧室气化产生的合成气中含有大量氯离子，随着气体流动，氯离子扩散至激冷室内壁，使材料具备了应力腐蚀开裂发生的外部环境条件[6-7]。

吴义党等[8]提出，当氯离子浓度大于 50 mg/L 时，材料在温度为 270 ℃溶液中会发生较深的点腐蚀，且点腐蚀周围伴有裂纹，原因是堆焊层焊接存在残余应力。气化炉堆焊层主要受到工作应力和焊接残余应力的作用。激冷室工作温度约为 250 ℃，气化炉运行时，堆焊层内壁同时承受工作应力和热应力，并且处于高温环境中，导致材料的应力腐蚀开裂敏感性增强。堆焊层在与基体焊接后，堆焊层堆叠残余应力并未完全消除，其中焊接方向的应力最大，轴向方向次之，壁厚方向最小。此外，燃烧室内表面接管焊缝的修补方式多为手工焊，焊接质量较差，焊接处拘束力大，焊接残余应力较高，而且接管表面堆焊层凹凸不平，液体流动性差，氯离子易在此处聚集，因此在接管修补区附近、熔合线和热影响区的裂纹较多。

堆焊层裂纹腐蚀产物中氧元素含量较高，黑水溶液中的溶解氧会加速应力腐蚀开裂[9]。镍元素在奥氏体不锈钢中的主要作用是强化并稳定奥氏体，当镍元素的质量分数未达到 8%～12%时，奥氏体不锈钢发生氯化物应力腐蚀开裂的敏感性较高，该气化炉内壁堆焊层中的镍元素质量分数约为 6.9%，说明其腐蚀开裂敏感性较高。裂纹区未检测到硫元素，因此可以排除连多硫酸应力腐蚀开裂的可能。综上所述，激冷室内部不锈钢堆焊层及接管在拉应力、焊接残余应力、氧元素和氯离子浓度较高、温度较高的环境下工作，最终导致其发

生应力腐蚀开裂。

2.3　激冷水进口接管裂纹

在气化炉运行时，激冷水进口非常容易堵塞，使激冷水流量减小，进口接管壁温逐渐高于气化炉激冷室壁温（253 ℃），两者存在的温度差会产生轴向热应力，使激冷水进口接管焊接接头发生环向开裂[10]。

3　结论与建议

3.1　结论

（1）该气化炉存在点腐蚀、应力腐蚀开裂和热应力裂纹，激冷室内壁不锈钢堆焊层中Cr元素含量偏少、黑水介质中存在氯离子，以及气化炉长期在酸性环境下服役，最终导致气化炉发生点腐蚀。

（2）气化炉激冷室不锈钢堆焊层镍元素含量较少，液相中含有较高浓度的溶解氧和氯离子，在高温环境、应力作用等多种因素的影响下，堆焊层发生应力腐蚀开裂。

3.2　建议

建议将材料中的镍元素质量分数提高至大于35%，增加硅元素的添加量，并添加少量合金元素，以提高内壁的耐腐蚀性和抗破裂能力。利用超音速电弧在气化炉激冷室内表面喷涂防护涂层，以对未检部位的微裂纹进行有效封闭处理，且耐腐蚀性能优良的喷涂涂层可以隔离激冷室内介质和堆焊层，以延长气化炉安全运行的周期。在炭洗塔后增加对液相的洗涤净化环节，采用净化后的水源作为激冷水，有效降低激冷水的腐蚀性，减少激冷水中杂质含量，避免气化炉激冷水进口堵塞，避免氯离子对不锈钢堆焊层造成应力腐蚀损伤。

参考文献：

[1] 于加花，周斌. 新型水煤浆气化炉激冷环与下降管损坏原因分析[J]. 山东化工，2013，42(11)：194.

[2] 于光元，李亚东. 煤气化工艺技术分析[J]. 洁净煤技术，2005，11(4)：39-43.

[3] 许振宝. 德士古水煤浆气化工艺及长周期运行因素分析[J]. 齐鲁石油化工，2020，48(2)：132-135.

[4] 李炯辉. 金属材料金相图谱[M]. 北京：机械工业出版社，2006.

[5] 邹忠林，闫家树. 气化炉内壳体裂纹产生原因分析和焊接修复[J]. 焊接，2007(8)：56-57.

[6] HERBSLEB G. The stress corrosion cracking of sensitized austenitic stainless steels and nickel-base alloys[J]. Corrosion Science，1980，20(2)：243-268.

[7] 高志娟，王建业. 德士古煤气化技术激冷室带水问题研究[J]. 河南科技，2016(11)：140-141.

[8] 吴义党，杨志鹏，刘鸣宇，等. 核岛主设备带极埋弧堆焊层残余应力研究[J]. 南昌航空大学学报（自然科学版），2016，30(3)：103-108.

[9] 周宝瑜. 00Cr17Ni14Mo2钢法兰裂纹的产生原因[J]. 理化检验（物理分册），2022，58(11)：69-71.

[10] 李家兴，成雷，白学刚，等. 不锈钢波纹管膨胀节开裂原因[J]. 理化检验（物理分册），2023，59(6)：19-21.

（上接第56页）

3　结论及建议

Q355B钢板的原始裂纹形成于连铸坯环节，其产生原因为：连铸坯中残余的砷、铜元素在氧化铁皮与基体之间形成了低熔点的富集相，从而弱化了晶界，破坏了基体的连续性，在拉应力的作用下，导致钢板表面发生开裂现象。

建议严格控制原材料中砷、铜等有害元素的含量。必要时应采用回归方法进行相关统计，调研铁水、钢水中残余元素含量对铸坯质量的影响，确定相关量化关系。对铸坯氧化铁皮进行清理，避免轧制过程中产生裂纹。在加热过程中加快升温速率，减少在炉加热时间。

参考文献：

[1] 孙雪娇. 36Mn2V钢板表面裂纹成因分析及控制[J]. 山东冶金，2019，41(5)：28-30.

[2] 赵鹏，潘清红，邹宗树. Q235钢板表面裂纹形成原因分析[J]. 理化检验（物理分册），2016，52(3)：210-212.

[3] 许庆太，魏伯，赵晓飞，等. 钢板表面纵向裂纹的金相检验和分析[J]. 理化检验（物理分册），2006，42(12)：634-636.

[4] 童云峰. 钢板表面星形裂纹的形成原因[J]. 理化检验（物理分册），2022，58(8)：36-38.