

餘熱回收單元熱交換管管壁減薄原因分析

劉正章*、程子萍

Investigation of Wall Thinning for Heat Exchange Tubes in a Waste Heat Recovery Unit

Cheng-Chang Liu*, Tzu-Ping Cheng

Received 30 July 2013; received in revised form 27 October 2013; accepted 18 April 2014

摘 要

本文針對石化工廠一座餘熱回收單元，在燃氣與煤油兩種流體對熱交換管材料皆無明顯腐蝕行為下，探討管壁仍發生減薄的原因。分析檢測項目包括：背景資料蒐集、目視觀察、顯微鏡微觀觀察、X-ray 繞射分析及硬度量測。分析結果顯示：餘熱回收單元的熱交換管於進行熱交換時，管壁發生煤油結焦現象，而結焦物質逐漸增多時，將降低熱煤油的流動性，嚴重阻礙熱能的移除，當管內溫度超過熱煤油之自燃點，將引發燃燒產生更高溫的環境，進而使管壁表面發生局部熔解而減薄。此外，結焦的物質因管內熱煤油汽化或是流經管件形狀不規則處時發生嚴重擾流，將造成熱煤油伴隨結焦物質與石墨不斷沖蝕管壁，進而導致管壁發生減薄現象。

關鍵詞：餘熱回收；熱交換管；結焦；熔解；沖蝕。

ABSTRACT

A waste heat recovery unit of petrochemical plant was utilized to heat up the heat transfer oil by hot flue gas. A significant wall thinning of the heat exchanger tubes was observed even though there is no obvious corrosion caused by heat transfer oil and flue gas. To comprehend the thinning causes of the tubes, the investigation works including collection of background information, visual inspection, microscopic analysis, X-ray diffraction and hardness measurement was performed. The analysis results revealed the heat transfer oil was thermally decomposed and changed into coke deposits on the internal surface of the heat exchange tubes. As a large amount of the coking particles formed and deposited on interior surface of tubes, the flowability of heat transfer oil was greatly diminished and the heat transfer efficiency was consequently deteriorated. The heat transfer oil would be ignited if tube temperature exceeded its ignition temperature. As a result, an overheating and even partial melting and wall thinning of tube material might occur. In addition, the countless tiny particles of coking substance and graphite would flow with vaporized heat transfer oil at high velocity and led to erosion and wall thinning at turbulent flow locations.

Keywords: Waste Heat Recovery Unit; Heat Exchanger Tubes; Coking; Melting; Erosion.



1. 前言

熱交換單元(Heat Exchange Unit)為石化工廠中最為常見的設備之一，其熱傳效率對於製程穩定性扮演舉足輕重之角色^[1]。熱交換原理主要是不同溫度的流體透過熱傳性良好之導體進行熱能交換，也因此選用導體材質時，須考慮接觸流體的腐蝕性、導體材料之耐熱性及機械強度^[2]；一般常採用之熱交換材料為金屬材質，熱傳界面多為管件與板片兩種型式。然而導致熱交換單元效率降低的原因很多，但主要皆與熱傳有效面積減少有關，其中最為常見的原因即為材料發生腐蝕破損或者因材料熱傳性質發生改變所致。本文將探討某石化工廠一座利用燃氣與煤油進行餘熱回收之單元(Waste Heat Recovery Unit)，在兩種流體對於熱交換管皆無明顯的腐蝕行為下，其內管壁仍然發生嚴重減薄的原因。分析檢測項目包括：背景資料蒐集、目視觀察、顯微鏡微觀察、X-ray 繞射分析及硬度量測等項目。

2. 分析方法

以目視(visual)觀察熱交換管內壁損傷處之表面與截面形貌。於制定分析計畫後，使用無虞損傷破

損特徵的適當切割工具和方式進行細部取樣工作，並製備後續分析項目所需之試樣。利用光學顯微鏡(Optical Microscope, OM)觀察截面金相顯微組織形貌，並以維克氏微硬度試驗機(Vicker's Microhardness Tester)量測內外管壁之硬度分布趨勢。此外，使用掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)搭配能量分析光譜(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)，針對管壁薄處之表面沉積物質進行化學組成分析，並以 X-ray 繞射分析(X-ray Diffraction, XRD)鑑別沉積物種類。

3. 分析結果

3.1 背景描述

該餘熱回收設備多數時間處於待機狀態，惟有當高溫燃燒室之燃氣溫度超出設定值 830 °C 時，系統將依據超溫的程度，將部份燃氣排放至該餘熱回收設備中，以加熱熱交換管內之熱煤油；相關設備流程示意圖如圖 1。熱交換管內之熱煤油係以滿管狀態保持持續流動，流速約為 1 m/s，其進口和出口溫度於待機狀態下皆維持在約 210 °C；而在餘熱回收操作狀態下，經過熱交換作用後出口溫度則升高至 235 °C。

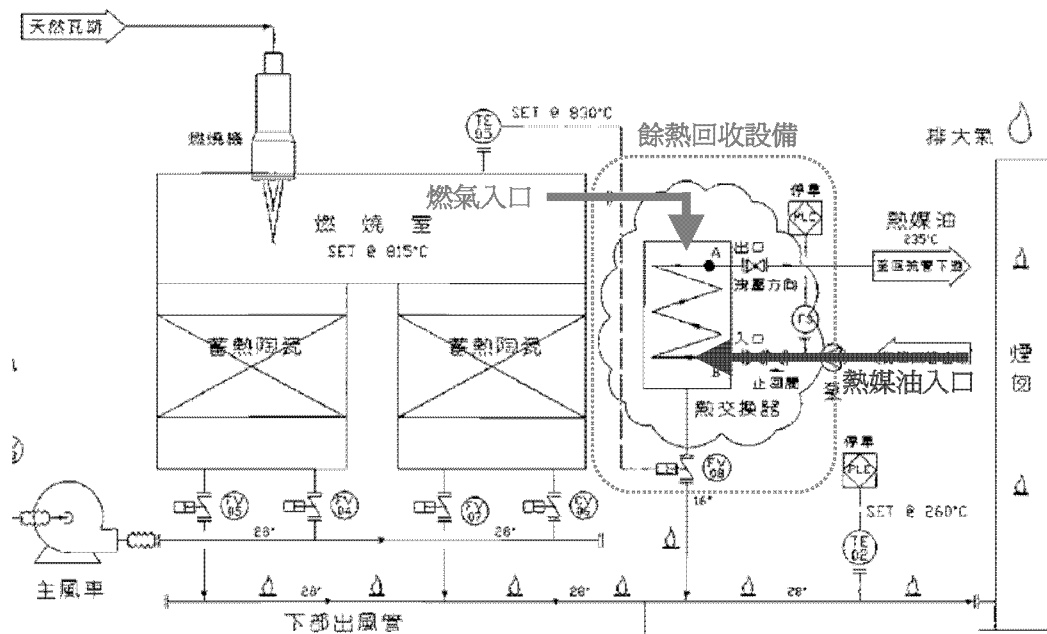


圖 1 餘熱回收設備之製程示意圖。

Figure 1 Schematic diagram showing process control and flow path of Waste Heat Recovery Unit.

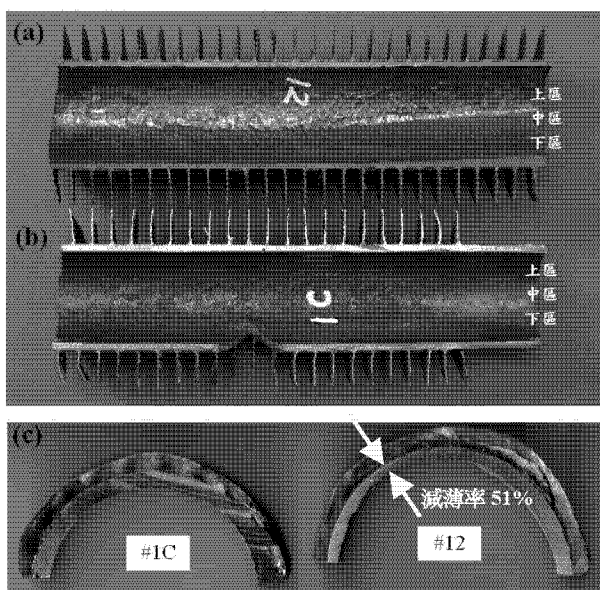


圖 2 直管樣品外觀形貌。
Figure 2 Overall and cross-sectional morphology of the failed heat exchanger tube.

熱交換管為散熱鰭片與管件所構成，材質分別為 JIS G 3101:2004 Grade SS400^[3] 碳鋼與 ASTM A 106-08 Grade B^[4] 碳鋼，尺寸分別為 $\phi 80 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm T} \times 3 \text{ F/IN}$ 與 $\phi 48.3 \text{ mm} \times 3.5 \text{ mm T}$ 。三件送檢樣品分別為熱媒油入口端編號 12 之直管(以下簡稱#12 管件)，熱媒油出口端編號 1C 之直管(以下簡稱#1C 管件)，以及於熱媒油入口端的彎管(以下簡稱彎管)。

3.2 目視觀察

目視觀察三件樣品之外觀形貌，可發現圖 2(a) 之#12 管件內壁下半部表面為黑褐色沉積物所覆蓋，而上半部則呈現凹凸不平且為金屬色澤之表面形貌。進一步觀察該樣品之截面形貌，可發現具有金屬色澤特徵之內壁為發生減薄區域，最大減薄率約為 51%。反觀#1C 管件之內壁，雖然局部位置具有少量黑褐色物質附著，但其截面並未觀察到明顯的減薄現象，如圖 2(b)與圖 2(c)所示。圖 3 為彎管內壁之表面形貌，可發現於曲率較大的外徑處發生嚴重減薄，最大減薄率約為 66%，且表面亦具有黑褐色沉積物顆粒附著；進一步觀察其截面，可發現具有沉積物顆粒之截面所呈現的色澤與管件本身相同，故研判應為金屬物質。由於管內壁並非全面性

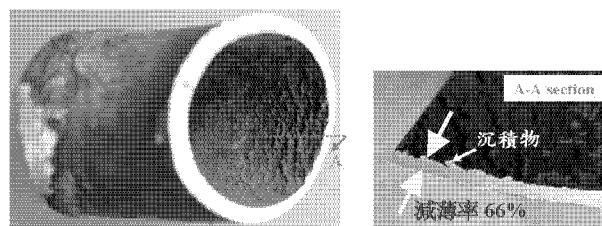


圖 3 彎管樣品外觀形貌。
Figure 3 Overall and cross-sectional morphology of the heat exchanger elbow pipe.

的減薄，顯示煤油對於管件材料應不具有腐蝕性。

另一方面，將設有散熱鰭片的#12、#1C 管件樣品，以適當之方式切除散熱鰭片後，連同彎管樣品，進一步觀察三件樣品之管外壁表面形貌，可確認三者皆無明顯沖蝕、高溫腐蝕或減薄等現象，因此可排除高溫燃氣對於材料損傷之影響。

3.3 微觀組織分析

碳鋼材質於高溫使用後，其表面理應形成黑色氧化銹皮，不過#12 管件部份內壁卻呈現金屬色澤；此外，#12 與#1C 內壁之沉積物散佈位置並不相同。為了探討管件表面具有金屬色澤之原因，以及沉積物形成肇因，故將#12 與#1C 管件之內壁，個別截取為上、中、下三件截面試樣(見圖 2(a)(b)所示)進行顯微組織觀察與沉積物化學組成分析；另外將彎管樣品納入比較。

3.3.1 顯微組織觀察

熱交換管係選用 ASTM A106 Grade B 碳鋼材質，其正常顯微組織理應為肥粒鐵(ferrite)與層狀波來鐵(pearlite)之形貌，但觀察所有試樣從外壁至內壁之顯微組織，皆可發現不同形態之組織；以#12 管件中區試樣為例，其即呈現四種不同之顯微組織形貌，如圖 4 所示：

- A 區：近管件外表面；該區波來鐵組織較少；
- B 區：肥粒鐵與波來鐵組織所構成；
- C 區：原肥粒鐵相消失，取而代之為波來鐵組織與雪明碳鐵(cementite, Fe_3C)；
- D 區：近管內壁；有別於上述其他區域的顯微組織形貌，該區的波來鐵組織已由原先塊狀形貌轉

變為樹枝狀(dendritic)，並分布於肥粒鐵相中；此外，該區組織中可發現片狀與塊狀之黑色物質；

然而觀察其他試樣時，可發現唯獨#12 管件上區(即具有金屬色澤之管壁處)僅具有 A、B、C 區之顯微組織，如圖 5 所示，其餘試樣皆具有上述之四種顯微組織，唯 D 區之厚度不同。

3.3.2 微觀形貌觀察

針對 D 區顯微組織中之黑色物質進行組成元素分布分析(mapping)，其結果發現黑色物質之碳含量遠超過鄰近組織，顯示應為高碳含量的物質，如圖 6 所示。然而碳含量如此高之物質，並非為一般碳鋼材質所有，故進一步以 X 光繞射分析確認，除了碳鋼本身具有之肥粒鐵相與雪明碳鐵相外，另可發現石墨(graphite)之特徵波峰，如圖 7 所示。

3.4 硬度量測分析

#12、#1C 管件中區與彎管試樣之截面硬度分布趨勢結果分別如圖 8 至圖 10 所示，可發現各試件

前 10 個分析點(即對應顯微組織 A、B 區之位置)，其硬度分布較為平均且量測值較低，平均約為 159 Hv₁₀₀，而後 10 個分析點(即顯微組織 C、D 區)之硬度值將隨著接近內壁而增加，平均硬度值約為 293 Hv₁₀₀。

4. 討論

4.1 鐵碳合金系統

藉由圖 11 之鐵碳平衡相圖^[5]可知，一般碳鋼材料若處在沃斯田鐵相溫度範圍時，鋼材中的鐵原子與碳原子將形成單一固溶相(即沃斯田鐵相， γ 相)；然而當緩慢冷卻至室溫時，原 γ 相將轉變成為碳原子溶解度極低之 α 相(即肥粒鐵相)，而未溶解於 α 相中的碳原子，將與鐵原子結合形成硬度較高之碳化物(即雪明碳鐵相)，並同時與部份肥粒鐵相共同構成層狀形貌之波來鐵組織。也因此可知當碳鋼含碳量越高時，形成波來鐵組織的數量也就越多，材料之硬度也會相對提高。

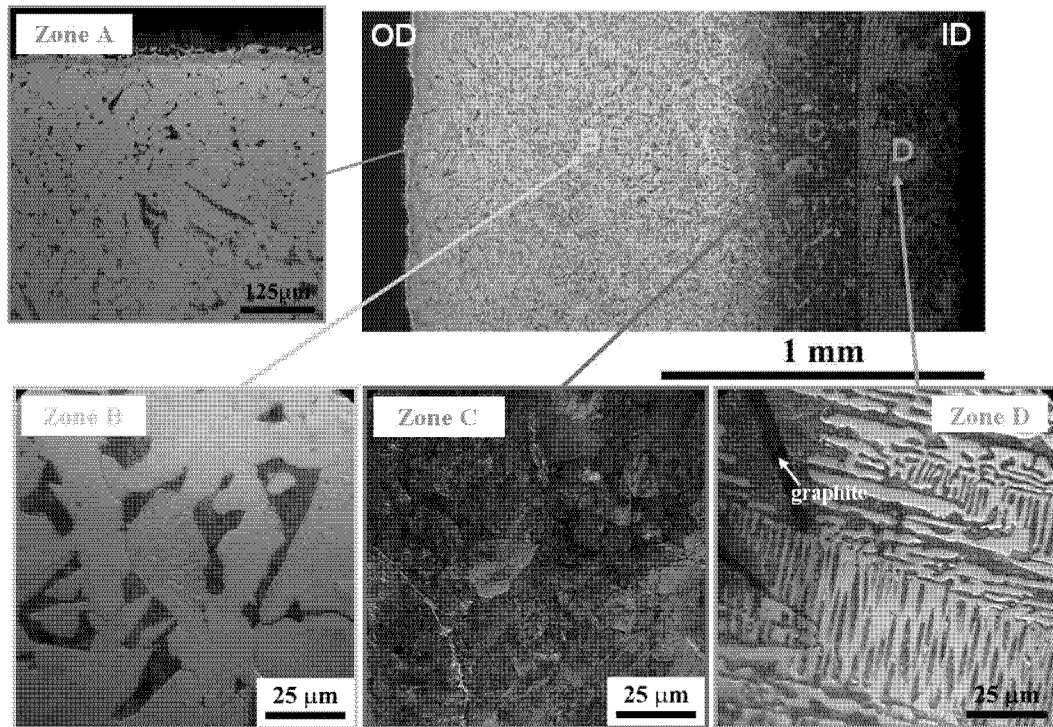


圖 4 #12 管件中區試件顯微組織形貌分布。

Figure 4 The metallographic examination across the grey-colored tube wall zone of #12 tube sample.

4.2 顯微組織差異

4.2.1 A、B 區顯微組織

觀察 A 區之顯微組織，可發現原先波來鐵組織已幾乎消失，僅存留肥粒鐵相，故研判管件外壁長時間與外在高溫燃氣接觸，燃氣中的氧將擷取碳鋼表層正在擴散移動之碳原子，進而造成表層脫碳現象(decarburization)。不過脫碳程度僅為表層約 100 μm

之深度，此對於壁厚為 3.5 mm 之管件尚不致於發生強度降低之問題。另一方面，由於脫碳層深度取決於外部高溫環境中的氧濃度，以及碳原子擴散遷移之距離，因而脫碳深度具有臨界值，故使得管壁內部的顯微組織，仍維持原先肥粒鐵相與波來鐵組織所構成之形貌，即為 B 區之顯微組織形貌。

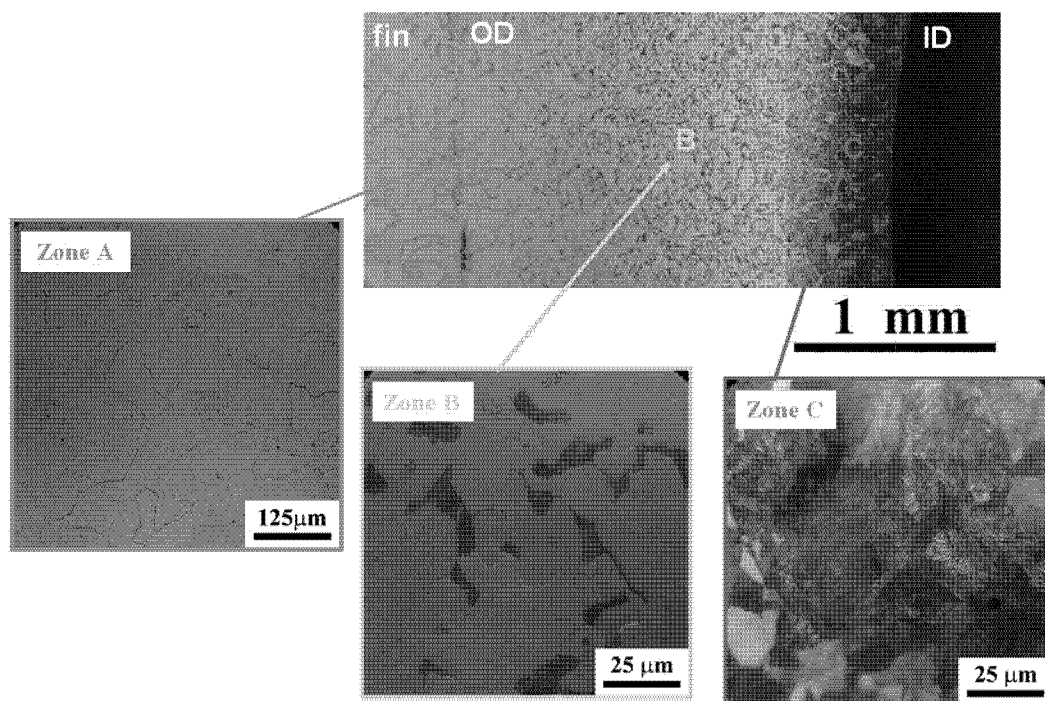


圖 5 #12 管件上區試件顯微組織形貌分布。

Figure 5 The metallographic examination of the microstructural features across the metallic-colored tube wall zone of #12 tube sample.

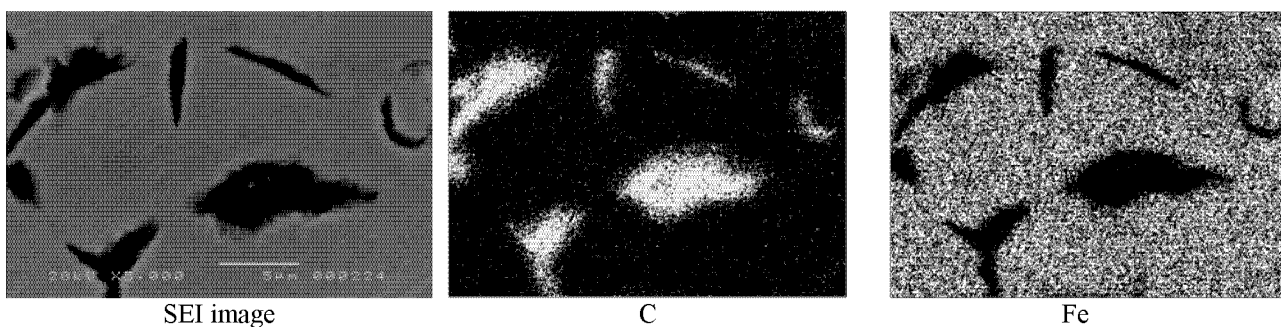


圖 6 D 區顯微組織中黑色物質之組成元素分佈。

Figure 6 Elemental mapping of the black particles in zone D of #12 tube sample.

4.2.2 C 區顯微組織

由於熱交換管係屬於中碳鋼材質，其正常顯微組織中應無石墨的存在，故研判石墨之成因應係進

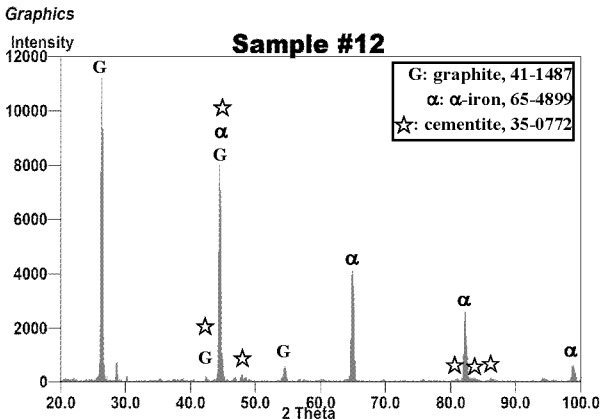


圖 7 D 區顯微組織中黑色物質之 XRD 繞射圖譜(以#12 管件之內管壁為例)。

Figure 7 The X-ray diffraction pattern of the black particles in zone D of #12 tube sample.

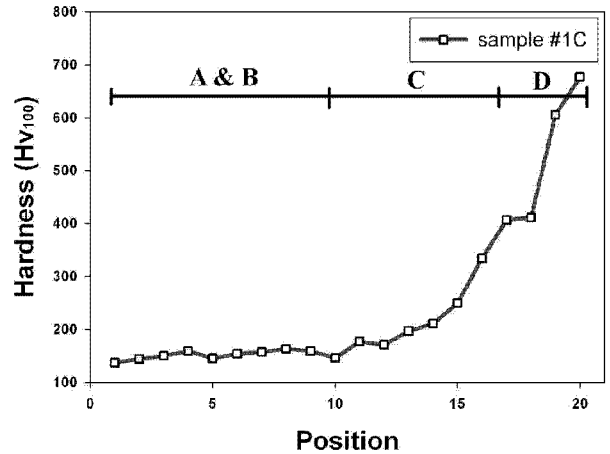
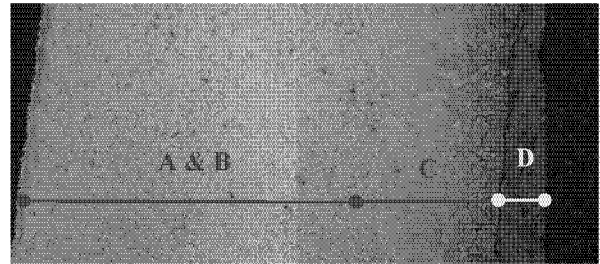


圖 9 #1C 管件截面硬度分佈。

Figure 9 The hardness distribution of the cross-section of #1C tube sample.

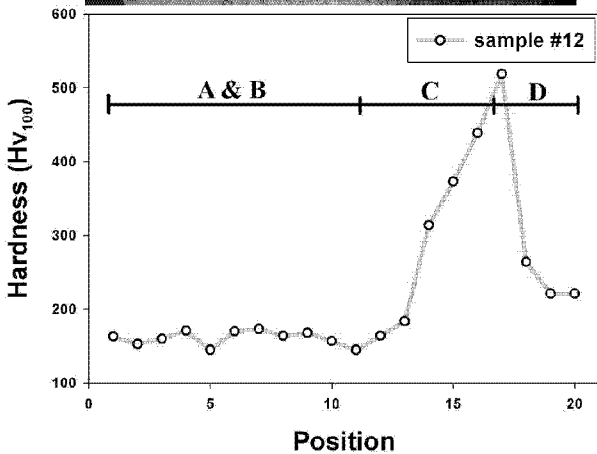
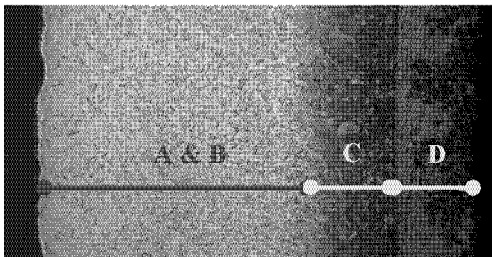


圖 8 #12 管件截面硬度分佈。

Figure 8 The hardness distribution of the cross-section of #12 tube sample.

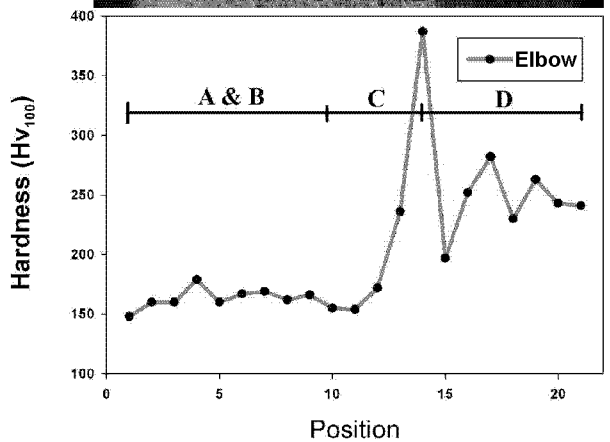
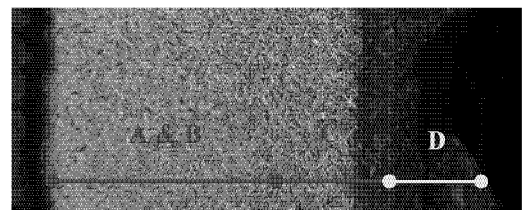


圖 10 彎管管件截面硬度分佈。

Figure 10 The hardness distribution of the cross-section of elbow sample.

行熱交換時，內壁溫度足以造成接觸之熱媒油發生局部結焦(coking)的現象，而結焦物附著於管壁時，將使得熱傳效果降低，進而產生高溫的環境，於長時間下將令結焦物進一步碳化而形成石墨。然而內壁長時間與石墨或結焦物質接觸，將發生滲碳反應(carburization)，導致大量碳化物形成。倘若此時，結焦物質越多或是造成熱媒油流動性不佳，這都將嚴重阻礙熱能的傳遞，使得局部內壁溫度極有可能超過沃斯田鐵化之溫度而再度形成單一 γ 相；因此，當管壁溫度開始降低冷卻時，滲碳反應所獲得額外碳原子，將形成更多波來鐵組織與雪明鐵相於顯微組織中，進而提高該區域之硬度值，此即解釋 C 區顯微組織形成之主因。

然而欲形成此種顯微組織，若僅依靠原子的高溫擴散反應係無法達到此種結果；唯一可能的機理係必需將金屬重新溶解成液態後，熔融金屬將隨著溫度梯度的差異而逐漸凝固，進而造成顯微組織具有方向性不一之樹枝狀形貌，故研判管內壁應曾經歷過該材質熔點以上的溫度環境。

4.3 內壁減薄之原因討論

平日熱交換管之熱能來源為燃燒室超出 830 °C 時所排放之部份燃氣，不過此溫度與碳鋼熔點溫度差異甚大，即使燃燒室嚴重超溫也無法達至熔點溫度，故推測熱媒油溫度應早已超過自燃點，一旦鋼管破損後，氧氣侵入即造成煤油於管內燃燒，進一步升溫至碳鋼之熔點而造成管內壁表面發生溶解的現象。

4.2.3 D 區顯微組織

D 區顯微組織中可發現樹枝狀顯微組織形貌，

然而#12、#1C 管件與彎管部份內壁表面皆可

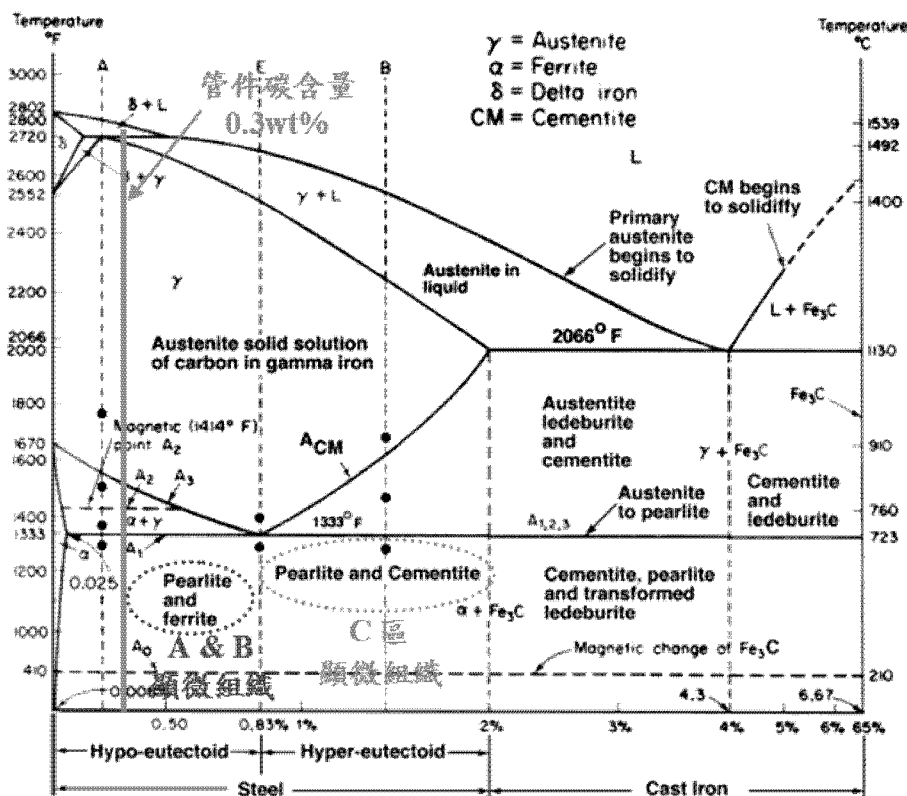


圖 11 鐵碳平衡相圖^[5]。

Figure 11 Fe-Fe₃C Phase diagram.



發現金屬熔融的現象，但其中僅於#12 與彎管之管壁具有嚴重減薄，而#1C 之管壁並無減薄現象的發生，顯示管內壁因熔解而肇致減薄之貢獻度較低。故綜合研判導致管件內壁減薄之主因可歸咎於管內壁所具有之石墨或結焦物質，於管內之流體發生汽化或是流經管件形狀不規則處時，將伴隨著流體不斷撞擊沖刷已熔融軟化之管壁，造成表面具有凹凸不平的特徵(見圖 2(a))，最終逐漸導致材料發生減薄。

5. 結論

餘熱回收單元的熱交換管管件發生減薄之主要原因可歸咎於內壁結焦物質，於脫落後伴隨著熱媒油流動，不斷對管內壁產生沖蝕作用，其中又以彎管處最為嚴重。此外，管件內壁表面發生熔解，以及顯微組織具有明顯改變係因管壁受到高溫和結焦兩大作用之結果。

參考文獻

1. 陳國銘、翁德富、余坤城，防蝕工程，第21卷第1期，2007年，第27~37頁。
2. John Layer, etc., in: ASM Metals Handbook Vol. 11 - Failure Analysis and Prevention (ASM International, OH, USA, 2007).
3. JIS G 3101-2004: Rolled steels for general structure.
4. ASTM A106-08: Standard Specification for Seamless Carbon Steel Pipe for High-Temperature Service.
5. Herman W. Pollack, in: Materials Science and Metallurgy, 4th ed., Pollack, Prentice-Hall, 1988.

收到日期：2013年7月30日
修訂日期：2013年10月27日
接受日期：2014年4月18日

