

# PTA 氧化反应冷凝器用钛焊管国产化分析

李长江, 范江腾, 胡成龙, 侯裕隆, 张继丰, 许小强

(湖州宝钛久立钛焊管科技有限公司, 浙江 湖州 313012)

**摘要:** 大宗有机原料——精对苯二甲酸(PTA)装置中, 目前设备厂仍被要求首先选择钛无缝管和进口钛焊管作为 PTA 氧化反应冷凝器的换热管。分析了中国 PTA 市场需求及新投装置的规模, 认为 PTA 氧化反应冷凝器用钛管将会有较大的市场需求, 需要加快推进国产钛焊管的应用。重点分析了钛焊管与钛无缝管在加工工艺和产品质量等方面存在的差异, 认为钛焊管比钛无缝管更适于用作 PTA 氧化反应冷凝器的换热管。经过十多年的发展, 我国钛焊管的加工技术与产品质量都已与进口产品相当, 国产钛焊管取代钛无缝管应用于 PTA 氧化反应冷凝器已成为必然趋势。

**关键词:** 钛焊管; 钛无缝管; PTA 氧化反应冷凝器; 国产化

中图分类号: TG457.19; TG146.23

文献标识码: A

文章编号: 1009-9964(2021)04-038-05

## Analysis of Localization of Titanium Welded Tube for PTA Oxidation Reaction Condenser

Li Changjiang, Fan Jiangteng, Hu Chenglong, Hou Yulong, Zhang Jifeng, Xu Xiaoqiang

(Huzhou Baoti-Jiuli Titanium Welded Tube Co., Ltd., Huzhou 313012, China)

**Abstract:** Purified terephthalic acid (PTA) is an important bulk organic raw material. The equipment factory of PTA unit is still required to use titanium seamless tube and imported titanium welded tube as the heat exchange tube of PTA oxidation reaction condenser. The market demand of PTA in China and the scale expectation of new equipment were analyzed. It is believed that there will be a large demand for titanium tubes used in PTA oxidation reaction condenser, so it is necessary to accelerate the application of domestic titanium welded tubes. The differences between titanium welded tube and titanium seamless tube in processing technology and product quality were also analyzed. It shows that titanium welded tube is more suitable for making heat exchange tube of PTA oxidation reactor condenser than titanium seamless tube. Domestic titanium welded tube has been more than 10 years of development, processing technology and product quality are equal to imported products. The domestic titanium welded tube instead of titanium seamless tube has become an inevitable trend in PTA oxidation reaction condenser.

**Key words:** titanium welded tube; titanium seamless tube; PTA oxidation reactor condenser; localization

钛及钛合金具有强度高、耐腐蚀性好等优点, 适用于制作薄壁传热件<sup>[1]</sup>。当其用作换热元件时, 由于表面光洁, 黏附力较小, 可以有效防止结垢, 能够长时间保证稳定的热导率<sup>[2]</sup>。我国现已形成较为完整的钛及钛合金体系, 其中 TA1、TA2、TA10 等牌号的钛合金强度适中、塑性较好、冷加工工艺性能良好, 被加工成各类换热管, 广泛应用于核电、海水淡化、石油化工、制冷、环保等领域的冷凝器

和热交换器中<sup>[3]</sup>。

精对苯二甲酸(PTA)是重要的大宗有机原料之一, 广泛用于轻工、电子、建筑等国民经济的各个方面<sup>[4]</sup>。2020 年我国 PTA 产能进入扩张期。截至 2021 年初, 在建 PTA 项目以仪征化纤、逸盛海南、逸盛石化、恒力石化、桐昆嘉兴、独山能源等 PTA 龙头企业为主。从装置规模来看, 2021 年新增装置单套产能达到  $2.5 \times 10^6 \sim 3.0 \times 10^6$  t/a, 均属于大型装置。预计 2021 年共有  $16.5 \times 10^6$  t/a PTA 新装置投放。若新装置如期投产, 预计 2021 年国内 PTA 总产

收稿日期: 2021-05-22

通信作者: 李长江(1969—), 男, 高级工程师。

能将突破至  $77.555 \times 10^6$  t/a, 增速 27.02%; 2022 年增速 11.22%; 2023 年增速 7.54%。在 PTA 装置中, 钛管主要用于关键设备——氧化反应冷凝器的换热管。据统计,  $10^6$  t 的 PTA 装置中大约需要使用 100 t 的钛管。由此可见, 钛管在 PTA 领域有着非常大的市场需求<sup>[5]</sup>。

随着中国钛产业的逐年壮大和国家政策的调整, 钛材在石油化工领域的应用越来越广。PTA 工艺中存在高温醋酸和氢溴酸的腐蚀, 对钛材生产以及钛材设备制造加工都提出了极为严格的要求。国外 PTA 工艺包提供商对钛材提出低氢低铁的要求 ( $w_{Fe} \leq 0.07\%$ ,  $w_H \leq 0.006\%$ ), 国内钛材主力制造商宝钛股份、西部钛业等已经可以生产出满足工艺包提供商要求的钛板材、钛复合板、钛无缝管等, 先后完成了国产化的任务。

早期, 由于钛焊管成形加工技术只掌握在国外几家企业手中, 再加上国外 PTA 工艺包提供商对中国钛焊管行业近年来迅速发展情况不了解, PTA 氧化反应冷凝器管材选材上仍延续之前的策略, 即: 如果使用国产钛管则必须使用钛无缝管, 而使用进口管材时两者均可。一直以来, 国内没有 PTA 工艺包提供商批准的氧化反应冷凝器用钛焊管供应商, 导致多年来我国 PTA 氧化反应冷凝器用钛管全部依赖于进口。目前, 国产钛焊管的生产技术已经非常成熟, 产品质量稳定可靠, 并已在火电、海水淡化等众多重要应用领域成功实现国产化, 因此加快推进 PTA 氧化反应冷凝器用钛焊管的国产化应用势在必行。

## 1 应用概况

氧化反应冷凝器是 PTA 装置中关键的冷凝设备。在 PTA 装置中, 以对二甲苯(PX)为原料, 以空气为氧化剂, 醋酸为溶剂, 通过液相空气氧化法获得对苯二甲酸, 反应温度为  $160 \sim 230$  °C<sup>[6]</sup>。溶剂在反应器中沸腾蒸发, 从塔顶离开, 带走反应产生的热量, 进入氧化反应冷凝器。通过冷凝器, 管程的醋酸蒸气被冷凝, 送脱水塔回收<sup>[7]</sup>。氧化反应冷凝器是整个 PTA 装置中环境最为恶劣的地方, 主要腐蚀介质是含氧、溴的高温醋酸, 环境温度高、压力大(压力为 1.25 MPa)<sup>[8]</sup>。醋酸蒸气及含溴醋酸会使含钼不锈钢在几个月内快速腐蚀,  $100$  °C 以上的含溴醋酸腐蚀性更大, 不仅会造成严重点蚀, 也会使含

钼不锈钢的均匀腐蚀率大大增加。钛表面钝化膜能抗低温和高温含溴醋酸的强烈腐蚀, 故使用温度大于  $105$  °C 的设备大多选用钛材<sup>[9]</sup>。

考虑到焊接管的焊缝可能会影响管材的整体强度, 而无缝管完整的管壁应更为可靠, 故在 PTA 氧化反应冷凝器设计选材时, 习惯选择钛无缝管作为换热管。

受加工工艺和生产控制等多重因素的影响, 造成无缝管在实际使用中存在诸多难以避免的问题, 比如生产效率较低导致交货期较长, 生产成本高导致价格较高, 产品质量不稳定导致设备泄露率高、使用周期较短等。随着钛焊管加工技术的不断成熟和发展, 相比钛无缝管, 钛焊管所具有的生产效率高(交货快)、生产成本较低(价格较低)、品质优良(无表面缺陷、壁厚均匀)、批次产品质量稳定可靠等优良特性越来越引起人们的重视, 以钛焊管作为换热管更加安全可靠的观点逐渐被接受。在国外发达国家, 早在 20 世纪 80 年代, 钛焊管就已经取代钛无缝管成为换热管的主选材料, 国外绝大多数 PTA 项目采用的是钛焊管<sup>[3]</sup>。但在国内, 钛焊管的生产起步较晚。2006 年, 宝钛股份与法国 Valmet 公司、美国 Timet 公司在西安合资建成了 2 条钛焊管全自动生产线, 国产钛焊管逐渐崭露头角。经过 10 多年的发展, 中国钛焊管工业已经形成接近  $10^4$  t/a 的产能。其中, 湖州宝钛久立钛焊管科技有限公司(下文简称宝钛久立)、湖南湘投金天新材料科技有限公司等公司的高端优质钛焊管总产能已超过 5000 t/a, 该类钛焊管品质可比肩进口产品, 能够完全满足 PTA 氧化反应冷凝器用钛管的技术要求。然而, 国外 PTA 工艺包提供商对中国钛焊管工业发展的认知还停留在过去, 仍然要求设备厂首先选择钛无缝管或进口钛焊管作为换热管, 这就迫切需要加强对国产钛焊管的宣传力度, 以推进 PTA 氧化反应冷凝器钛焊管国产化应用的步伐, 降低 PTA 装置投资成本。

## 2 钛焊管的优势

### 2.1 自动化程度高, 生产效率高

钛无缝管是采用钛铸锭或钛棒坯制成的空心锭坯经过热挤压或热轧制成管坯, 然后进行多道次的冷轧与热处理而制成。其特点是加工工艺复杂, 加工道次多, 人为参与因素多, 过程控制自动化程度低, 生产周期长, 从锭坯到成品通常需要几十道工

序。每道次轧制后的管材表面往往会产生金属粘结、沟条、折叠、裂纹、压坑等缺陷,需要进行人工修理去除,由于内表面缺陷的修理手段有限,往往不能彻底清除干净,残留的缺陷会成为一些潜在隐患而影响换热管的质量和使用寿命。

钛焊管是选用优质钛带材,在全自动焊管生产线上卷曲成管状后采用钨极氩弧焊将缝隙焊合,之后经过定径、热处理、矫直、切断以及多道无损探伤检测和宏观检测而得到合格的管材制品。一支钛焊管从成形到包装仅需要 10 min 左右,生产及检验过程全部自动化。

表 1  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  钛焊管与钛无缝管的壁厚测量结果

Table 1 Wall thickness measurement results of  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  titanium welded tube and titanium seamless tube

Category	Wall thickness/mm									Deviation/mm
	1 <sup>#</sup>	2 <sup>#</sup>	3 <sup>#</sup>	4 <sup>#</sup>	5 <sup>#</sup>	6 <sup>#</sup>	7 <sup>#</sup>	8 <sup>#</sup>	Average	
Seamless tube	1.16	1.17	1.18	1.19	1.22	1.24	1.27	1.28	1.21	0.12
Welded tube	1.28	1.30	1.31	1.30	1.31	1.30	1.32	1.31	1.30	0.04

Remark: The minimum wall thickness of titanium welded tube is 1.245 mm, and the average wall thickness of seamless tube is 1.245 mm.

### 2.2.2 表面缺陷少,可靠性高

冷轧过程控制对于壁厚大于 1 mm 的小规格钛无缝管材(如  $\phi 19.05 \text{ mm}$ )内表面裂纹的产生尤其关键。轧制过程中,钛管在变形区受到反复周期性的压缩,当送进量和转角偏离工艺要求时,极有可能使内表面受到过大的周向拉应力作用形成微裂纹。这种微裂纹的产生在现有钛无缝管冷轧工艺中是很难完全避免的,即使后续经过酸洗处理,钛管内表面依然可能残留有微裂纹。虽然会按照标准要求对管材进行超声波探伤,但是那些没有超出标准伤的微裂纹将留在“合格”管材的内表面。管材内表面是腐蚀介质通过的地方,随着腐蚀介质流体的冲刷和长期侵蚀,微裂纹将会逐渐扩大,管材最终可能破裂,导致设备换热失效,停机检修。图 1 是随机抽取的  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  Gr.2 无缝管试样(超声检测合格)纵向剖开后的内表面照片。从图 1 可以清晰看到,Gr.2 无缝管内表面沿纵向分布有多条微裂纹。

钛焊管则是在先进的全自动钛焊管专用生产线上加工而成,整个加工过程由模具精确控制,成形中只有外径尺寸随轧辊孔型变化发生小变形(总变形程度约为 2%),壁厚不发生变化,因此成品管材壁厚

## 2.2 产品质量稳定可靠

### 2.2.1 壁厚均匀,尺寸精度高

无缝钛管是管坯经过多道次冷轧加工而成的,即使轧制道次相同,设备(通常一批管材需要在多台轧机上分别轧制生产)、操作手(技术水平差异、责任心差异)的不同也会造成产品之间的质量略有差异,而且管材壁厚偏差相对较大。表 1 列出了  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  Gr.2 钛无缝管和钛焊管沿圆周方向等距测量 8 个点的壁厚数据。可以看出,无缝管的壁厚偏差为 0.12 mm,而钛焊管的壁厚(不包含焊缝区域)偏差仅为 0.04 mm。

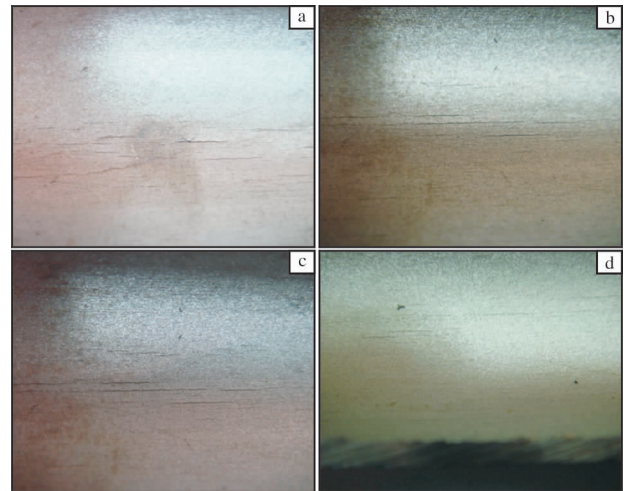


图 1  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  Gr.2 钛无缝管内表面照片

Fig. 1 Photographs of inner surface of Gr.2 titanium seamless tube( $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$ )

的均匀性非常高,更重要的是内表面没有微裂纹形成。图 2 是  $\phi 19.05 \text{ mm} \times 1.245 \text{ mm}$  Gr.2 钛焊管试样纵向剖开后的内表面照片。从图 2 可以清晰看到,焊缝均匀光滑,内表面光洁完整,无裂纹等缺陷。

### 2.2.3 焊缝强度高于基体强度

钛管焊接采用的是优化的钨极氩气保护焊配合基体金属自熔焊接工艺,不填充外部金属,保证了

焊缝和基体成分的统一。图3为探伤检测合格的 $\phi 25\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$ 钛焊管横截面 HV1 硬度测量结果。从图3可以看出,钛焊管焊缝强度高于基体,硬度差控制在 245 MPa 范围内。图4为经过爆破性试验后 $\phi 16\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ 钛焊管试样的照片。从图4可以看出,钛焊管试样破裂位置全部在基体上,而非焊缝上,这充分打消了人们对“焊缝”的担心。为了确保钛焊管检测结果准确可靠,同时采用涡流探伤

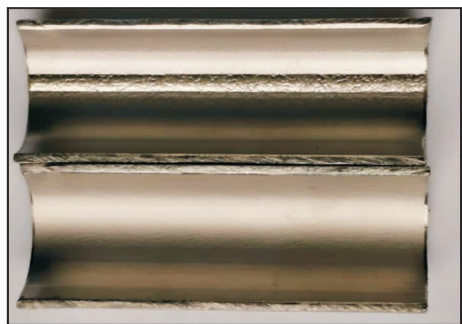


图2  $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm}$  Gr. 2 钛焊管内表面照片  
Fig. 2 Photograph of inner surface of Gr. 2 titanium welded tube ( $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm}$ )

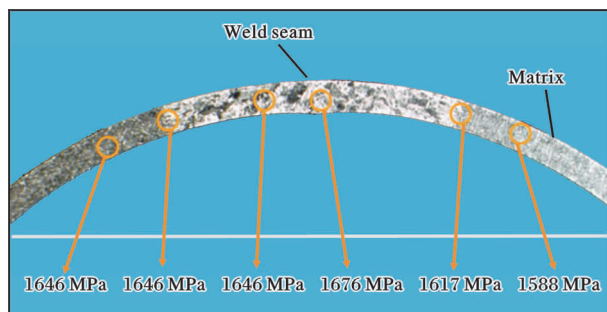


图3  $\phi 25\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  钛焊管横截面 HV1 硬度值  
Fig. 3 HV1 hardness values of cross section of  $\phi 25\text{ mm} \times 0.5\text{ mm}$  titanium welded tube



图4 爆破性试验后 $\phi 16\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ 钛焊管试样照片  
Fig. 4 Photos of titanium welded tube specimens ( $\phi 16\text{ mm} \times 0.9\text{ mm}$ ) after blasting test

和超声波探伤2种无损检测方法进行检测,而无缝管通常只进行超声波探伤检测。

### 2.3 钛焊管的成本优势

随着中国钛工业的不断进步和发展,尤其是钛带材产能日益扩大,其价格已经下降到历史较低水平,这为钛焊管的发展创造了良好的基础条件。据不完全统计,目前我国可满足PTA等高端应用领域要求的钛焊管总产能已经超过5000 t/a,而相适应的钛带材的总产能已经超过 $2 \times 10^4$  t/a,在这样如此大的原料供应富余和产能过剩的情况下,中国钛焊管市场的竞争尤其激烈,产品价格已长期徘徊于历史低位,而且远远低于同类产品无缝管的价格。从应用角度看,钛焊管相比无缝管已经表现出很强的成本优势,使用钛焊管可以大幅降低PTA装置的投资成本。

## 3 国产与进口钛焊管的比较

中国钛焊管工业是伴随着其原材料——钛带的发展而成长起来的。前文提到的2家钛焊管企业也都依托各自股东或集团的钛带生产体系,有着完整而稳定的原料供应链。有研究表明,国产钛带的各项性能与国外基本相当,且批次稳定性、表面一致性等甚至优于国外同类产品<sup>[10]</sup>。

宝钛久立根据PTA氧化反应冷凝器用钛焊管技术要求和自身工艺特点,建造了正压洁净厂房,以防止生产环境中铁离子污染;制定了PTA专用钛带采购技术条件,将原料中杂质元素Fe、O、H的含量控制在很窄的范围内,以获得性能稳定的钛带;通过严格的工艺控制措施,使最终钛焊管的综合性能既优异又稳定。

表2是国产与进口Gr. 2钛焊管( $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm}$ )的力学性能。从表2可以看出,国产与进口Gr. 2钛焊管的强度相当,而塑性更高,说明国产钛焊管性能已经可以与进口产品比肩。

国产钛焊管的价格受国内钛材价格和加工成本的影响,较进口产品从一开始就至少低10%。近年来中国钛焊管工业迅猛发展,产品价格持续下降,原来在高端钛焊管领域占主导地位的进口品牌,如日本的新日铁-住友金属、神户制钢等企业的品牌,都迫于中国钛焊管的价格竞争力而纷纷退出了我国市场。目前,国内钛焊管市场已然成为国产钛焊管一统天下的局面,PTA等化工领域和核电领域用钛

表2 国产与进口 Gr.2 钛焊管( $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm}$ )力学性能比较

Table 2 Mechanical performance comparison between domestic and imported Gr.2 titanium welded tubes( $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm}$ )

Category	$R_m/\text{MPa}$	$R_{p0.2}/\text{MPa}$	$A_{50}/\%$
Domestic	494	363	37.5
	493	362	39.0
Imported	493	399	34.5
	490	398	36.0
Standard	$\geq 345$	290~400	$\geq 20$

焊管国产化应用的条件已经成熟。

2020年宁波逸盛 $3 \times 10^6\text{ t}$  PTA项目氧化反应冷凝器使用了273 t Gr.2国产钛焊管( $\phi 19.05\text{ mm} \times 1.245\text{ mm} \times 9760\text{ mm}$ ),成为国内PTA氧化反应冷凝器用钛焊管国产化应用的标志。

## 4 结 语

随着国产钛焊管加工技术的进步和产品质量的提高,国产钛焊管替代进口钛焊管和钛无缝管成为PTA氧化反应冷凝器换热管首选材料的条件已经成熟,钛焊管国产化必将为PTA项目建设降低材料成本、提高设备运行可靠性、减少停机维修频次,进

而降低运行风险提供更好的条件和有效的保障。

## 参考文献 References

- [1] 邹武装,郭晓光,谢湘云,等.钛手册[M].北京:化学工业出版社,2012:6-11.
- [2] 贾起亮. PTA装置钛制换热器的结构及设计[J]. 炼油技术与工程,2004,34(7):26-28.
- [3] 李长江. 中国钛焊管行业发展现状分析[J]. 钛工业进展,2013,30(1):5-7.
- [4] 中国期货业协会. 精对苯二甲酸(PTA)[M]. 北京:中国财政经济出版社,2011.
- [5] 金联创. 浅析2021年初国内PTA生产企业分布及未来扩产情况[EB/OL]. (2021-02-23)[2021-04-19]. [https://www.sohu.com/a/452102567\\_120705192](https://www.sohu.com/a/452102567_120705192).
- [6] 何勤伟,杨军,蔡军杰. PTA氧化反应器顶部冷凝器的优化设计[J]. 石油炼制与化工,2006,37(11):53-57.
- [7] 武春阳. PTA装置氧化反应器尾气冷凝器失效原因分析及对策[J]. 河南化工,2009,26(1):38-41.
- [8] 杨林华. 钛材在PTA装置中的应用[J]. 河南化工,2000,17(4):18-20.
- [9] 王新民,郭文玲. PTA装置换热设备国产化问题简介[J]. 聚酯工业,2007,20(3):54-55.
- [10] 杨娟丽,牛蓉蓉,权亚平,等. 国内外焊管用钛带的品质对比[J]. 钛工业进展,2015,32(6):36-39.

## 2021年1—6月中国钛产品进出口统计

项 目	进口数量/kg	进口金额/美元	出口数量/kg	出口金额/美元
钛矿砂及其精矿	1 979 109 893	545 276 747	20 903 677	34 689 916
钛的氧化物	4 595 209	21 051 346	39 152 216	127 922 765
钛白粉	97 334 824	286 382 281	640 538 449	2 879 899 607
海绵钛	5 170 289	35 963 311	550 050	5 681 108
其他锻轧钛及钛制品	770 851	10 671 300	119 170	3 091 706
钛粉末	130 388	2 765 191	62 586	4 601 692
钛条、杆、型材及异型材	627 051	23 987 131	2 942 122	103 473 843
钛丝	91 526	9 546 022	216 431	13 587 117
厚度 $\leq 0.8\text{ mm}$ 的钛板、片、带、箔	935 402	19 458 319	125 543	8 335 580
厚度 $> 0.8\text{ mm}$ 的钛板、片、带	1 018 222	34 565 917	2 935 980	12 052 1738
钛管	196 412	6 439 863	1 794 567	8 309 7673
其他锻轧钛及钛制品	200 708	98 446 594	1 737 241	113 767 875

(来源:海关信息网)