

延迟焦化装置焦化炉辐射出口弯头穿孔原因分析

王 军¹, 黄 伟¹, 孙德沛¹, 王 辉¹, 张亚明², 李美栓²

1. 中国石油天然气股份有限公司辽阳石化分公司, 辽阳 111003;
2. 中国科学院金属研究所 沈阳材料科学国家(联合)实验室, 沈阳 110016

摘要:对辽化炼油厂延迟焦化装置焦化炉辐射出口弯头穿孔破坏,进行了宏观形貌、金相、扫描电镜、X光衍射等分析。结果表明,弯头管内流体的高温冲刷腐蚀是造成弯头穿孔破坏的原因。并提出相应的防护对策。

关键词:延迟焦化;加热炉;弯头;穿孔;高温冲刷腐蚀

中图分类号:TG172.82 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2005)04-0279-03

ANALYSIS OF PERFORATION OF AN ELBOW OF HEATER FOR DELAYED COKER

WANG Jun¹, HUANG Wei¹, SUN De-pe¹, WANG Hui¹, ZHANG Ya-ming², LI Mei-shuan²

1. PetroChina Company Limited, Liaoyang Petrochemical Company, Liaoyang 111003;

2. Shenyang National Laboratory for Materials Science,
Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

ABSTRACT: The perforation of an elbow of heater in delayed coker in Oil Refinery of Liaoyang Petrochemical Company has been investigated by using OM, SEM, XRD. The perforation may mainly be resulted from high temperature erosion-corrosion of the elbow by fluids. Prevention measures for perforation of the elbow are proposed.

KEY WORDS: delayed coking; heater; elbow; perforation; high temperature erosion

辽化炼油厂的延迟焦化装置在蒸汽烧焦过程中,辐射加热炉出口处 90°弯头发生穿孔,形状为椭圆形。该装置出口为两个分支,孔洞在两个分支上的相同部位同时出现,其状态 and 程度也完全相同。该弯头由无缝钢管推制而成,为 $\phi 127\text{ mm} \times 10\text{ mm}$,材质为 Cr5Mo 钢。焦化炉正常的工况条件为:炉出口处正常操作压力 0.5 MPa;出口温度 500℃。炉出口处分支流量 $Q_{\text{分支}} = 35\text{ t/h} \sim 40\text{ t/h}$ (炉出口共有 2 个分支)。炉前注水量 $Q'_{\text{分支}} = 0.6\text{ t/h}$ (炉前共有 2 个分支)。由于弯头穿孔是在烧焦过程中发生的,故而未造成重大事故。为防止此类事件的再发生,有必要对该穿孔破坏的弯头进行失效分析,查明其穿孔破坏原因,并采取相应的防护措施,以保证整个延迟焦化装置的安全正常运行。

1 检验与分析

1.1 穿孔弯头的宏观形貌

将穿孔弯头用气焊从延迟焦化装置上切割下来,如图 1 所示。可以看到在弯头的外侧出现了一个椭圆形的孔洞,孔洞的大小为长径约 90 mm 短径约 60 mm。再将该弯头沿侧

向切分为两部分,其中一部分是弯头有孔洞面的内表面,见图 2。可见由于流体的运动在弯头内表面留下了明显的冲刷痕迹。沿流体运动方向,孔洞的边缘一边被冲刷而出现飞边,而另一边则被冲成卷边。冲刷痕迹(波纹线)一直延至弯头的孔洞处,过了孔洞在其弯头内表面则看不见这样的波纹状冲刷痕迹(因为流体已经从孔洞流出)。由留在弯头内表面的冲刷痕迹可以确定弯头管内流体的运动方向。而另一半弯头的内表面(内侧)未受到冲刷,其上还粘结着大量的渣焦,见图 3。图 1、2、3 中的箭头均表示弯头内流体的运动方向。



Fig.1 Macrograph of perforated elbow(the arrow indicates shows the direction of fluid movement within elbow)

收稿日期:2005-03-15 初稿;2005-05-15 修改稿

作者简介:王军(1970-),男,学士,工程师,主要从事石油化工设备的技术管理工作。

Tel:0419-5152273 E-mail:sbcwj@cntc-LH.com

1.2 扫描电镜分析

图 4 和图 5 分别是图 2 中 a、b 所示区域的扫描电镜表面形貌照片。比较两图可以发现，因距离弯头孔洞的位置远近，a、b 样品的表面受到的冲刷腐蚀程度也不同。这一点从两样品表面所剩下腐蚀产物的多少也可说明。a 号样品由于离孔洞稍远，故其表面还留有较多的腐蚀产物；而 b 号样品表面因为紧靠孔洞，致使其表面上的腐蚀产物已经基本被冲刷掉。在图 4 中 1、2 处微区元素成分能谱分析结果(表 1)均表明：在弯头孔洞处的内管壁上 S、O、C 等元素均较高，另外还有 Ca、Si 等。并且由于流体的冲刷作用，造成弯头内表面

(孔洞处)呈波浪状高低起伏，表面的腐蚀产物存在的多少出现差异。在凸起部分(1 处)，腐蚀产物剩余较少，S、C 及杂质元素的含量较凹下处(2 处)有所减少，只是 O 的含量差别不大。然后再将样品 a 制成金相样品，经 4% 硝酸酒精腐蚀后，用扫描电镜观察孔洞边缘处弯头的金相组织。图 6 是弯头管内壁的扫描电镜照片，可见在弯头管内壁的腐蚀产物大多数因为受到冲刷而剥落，只有少量嵌入基体中，能谱分析主要是铁的氧化物。Cr5Mo 钢基体为铁素体和珠光体。表 2 是弯头管内壁的元素成分能谱分析。

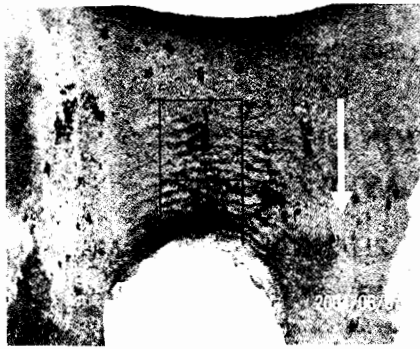


Fig. 2 Macrograph of inner surface of elbow in perforation place

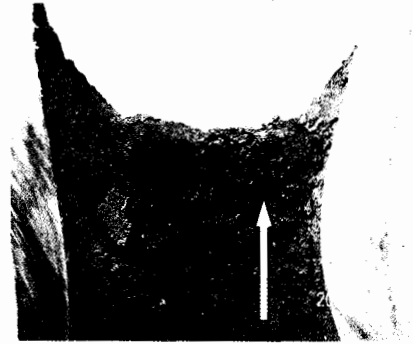


Fig. 3 Macrograph of inner surface of elbow in the place without erosion corrosion

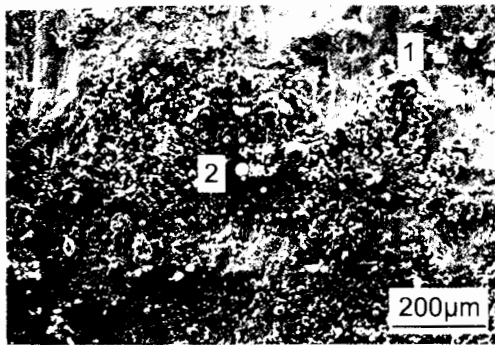


Fig. 4 SEM morphology of area a in Fig. 2

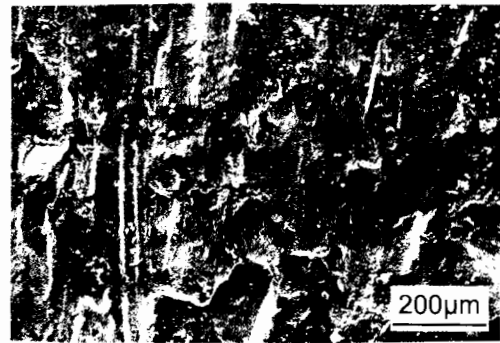


Fig. 5 SEM morphology of area b in Fig. 2

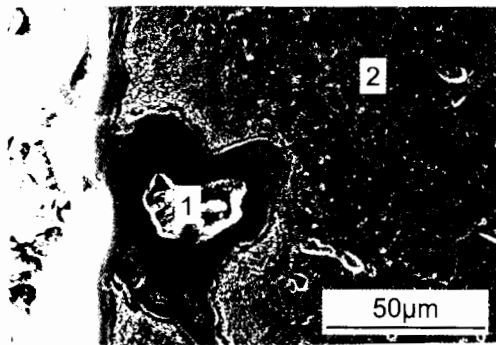


Fig. 6 SEM morphology of inner surface of the elbow

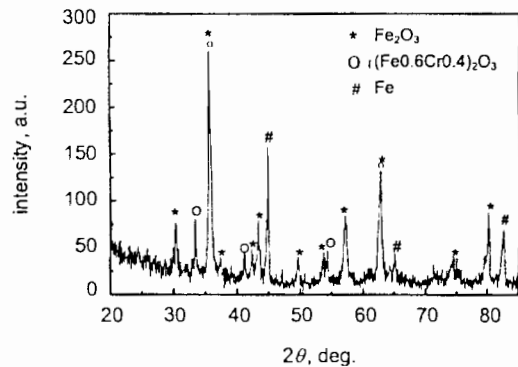


Fig. 7 XRD pattern obtained on the inner surface of the elbow

Table 1 Element composition of 1 and 2 area marked by pane in Fig. 4(mass%)

位置	C	O	Si	P	Mo	S	Ca	Cr	Mn	Fe
1	12.16	10.22	0.98	0.23	0.70	0.74	1.06	3.98	1.11	68.81
2	35.51	8.85	1.17	0.19	1.24	1.13	0.88	3.29	0.88	46.87

Table 2 Element composition of inner surface marked by pane of the elbow in Fig. 6(mass%)

位置	O	Si	Mo	S	Cr	Mn	Fe
1	12.74	0.68	1.59	0.61	2.50	1.28	80.60
2	0.68	0.97	1.89	—	5.06	1.12	90.28

Table 3 Rate of corrosion of different material elbows with different velocities of flow

材料	流速, m/s	腐蚀率, mm/a
碳钢	73	12
	26	6
Cr5Mo	73	2
	26	0.6
Cr9Mo 316L	73	0.7
	26	微

1.3 弯头管内壁表面 X 射线衍射分析

图 7 是弯头管内壁表面的 X 射线衍射分析谱线. XRD 分析表明:管内壁的腐蚀产物主要是 Fe_2O_3 、 $(\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4})_2\text{O}_3$.

2 弯头穿孔破坏原因

通过前面对穿孔弯头的腐蚀形貌观察和金相、扫描电镜、X 射线衍射分析,可以认为:流体的冲刷腐蚀是造成该弯头穿孔破坏的主要原因.焦化炉辐射管中的流体(渣油、水蒸气、油气等)含有 S、O 等,在 $200^\circ\text{C} \sim 400^\circ\text{C}$ 高温下,会对设备管道产生腐蚀,如 $\text{Fe} + \text{S} \rightarrow \text{FeS}$, $\text{Fe} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS} + \text{H}_2 \uparrow$, $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等^[1,2]. 同时在炉管内还会有一定程度的结焦.这些产物如是均匀腐蚀并和管壁结合紧密的话,在一定程度上会对炉管的进一步腐蚀起一定的保护作用.但当其脱落或溶解时就要加速设备管道材料的腐蚀.尤其是在流体的冲刷作用下,腐蚀产物和结焦因受冲力而剥落,冲力越大,剥落越快,露出的新鲜金属活性表面又产生新的腐蚀,这样循环往复造成设备管道材料的不断腐蚀减薄,直至穿孔破坏.尤其是其中铁的硫化物更易剥落.而冲力的大小和流体的流速、管内的压力成正比.即管内压力越大,流速就越快,冲力就越大,对材料的冲刷就越严重.有人做过相关的试验,结果见表 3^[3].表 3 列出流速与炉管弯头腐蚀的试验结果.可见对同一种材料来说,流体的流速与材料的腐蚀成正比.而随着材料

等级的提高,同一流速下,高等级材料的耐腐蚀性提高.

根据流体力学的动量守恒定律角度对管道内流体冲刷做受力分析^[3,4]结果表明,直管内流体对管壁无压力(无冲刷).而 90° 弯头的侧压力最大,冲刷作用最强.其冲刷力的大小与流体密度、流量、流速、压强和直径等有关,这与实际情况是一致的.弯头在转弯处的一侧管壁由于受冲刷腐蚀而减薄最大,直至穿孔.而直管的管壁受到的冲刷力很小,只是受到介质的腐蚀.因此,最终的结果是在直管处还很好的情况下,管道转弯处(弯头)已经发生穿孔而破坏.

3 结论

1. 渣油中存在着硫、氧等腐蚀介质,在高温下对弯头管内壁产生腐蚀.
2. 该焦化炉辐射出口弯头呈 90° 角,设计不合理,造成其受力面受到流体(渣油、水蒸气、油气等)的剧烈冲刷.
3. 因腐蚀和冲刷的双重作用,对弯头产生冲刷腐蚀,而最终造成弯头受力面的穿孔破坏.

4 防护建议

1. 严格控制渣油中硫和酸等的含量,减轻其对材料的高温腐蚀.
2. 为减小油流的冲刷作用,在设计上要保证流体的路径呈流线形,减少拐弯、变径、变向.可否将此处转弯处改为直管连接或转弯角度加大.
3. 提高弯头材料等级,将该弯头由 Cr5Mo 钢换为 316L 或 HK40 等材料,并相应加厚弯头受力一侧的管壁厚度.
4. 对弯头受力一侧内表面做防止高温冲刷腐蚀处理.如热喷涂 CoCrW 合金等.
5. 严格按工艺流程操作,避免在超温、超压下运行.超温将加速渣油中腐蚀介质对管道材料的腐蚀并使材料性能降低;超压将加速流体对管道的冲刷.

参考文献:

- [1]孙亮. 炼油厂焦化装置的腐蚀与防护[J]. 腐蚀与防护, 1998, 19(2):83.
- [2]徐红英,梁文彬. 炼制高硫原油焦化装置的硫腐蚀原因及对策[J]. 河北化工, 2003, (4):37.
- [3]丁庆如. 炼油设备在高温冲刷作用下的腐蚀与防护[J]. 石油机械, 1999, 27(12):51.
- [4]邢宗文. 流体力学基础[M]. 西安:西北工业大学出版社, 1992.59.