

工艺与设备

催化裂化装置膨胀节失效 原因分析与改造方案

喻健良¹ 马路¹ 刘润杰¹ 陈学安² 邹晓昆² 项忠维² 李锋² 原欣²

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116012; 2. 大连石化分公司, 辽宁 大连 116032)

摘要: 针对大连石化公司催化裂化装置膨胀节的失效, 利用能量色散 X 射线分析 (EDX)、扫描电镜等手段对失效膨胀节进行检测分析, 得出膨胀节失效的主要原因是膨胀节的工作温度正处于其敏化温度, 在各种残余应力和硫酸、连多硫酸等特定腐蚀介质共同作用下发生的应力腐蚀开裂导致的失效; 根据膨胀节的使用条件, 提出采用填料函结构来补偿冷热变形的解决方案。

关键词: 膨胀节; 催化裂化装置; 应力腐蚀; 改造方案

中图分类号: TQ050.9

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)06-0048-03

Failure analysis of expansion joint in catalytic cracking units and improving measures

YU Jian-liang¹, MA lu¹, LIU Run-jie¹, CHEN Xue-an², ZOU Xiao-kun²,
XIANG Zhong-wei², LI Feng², YUAN Xin²

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China;

2. Dalian Petrochemical Corporation, Dalian 116032, China)

Abstract: Aiming at the failure of expansion joints in the catalytic cracking units of Dalian Petrochemical Corporation, the analysis was performed by means of various techniques including energy-dispersion X-ray analysis and scanning electronic microscopy (SEM). The results show that something like various residual stress and special erosive media in the expansion joints co-acted when the working temperature was at the sensitized temperature that resulted in cracks and failure in the expansion joints. Improving measures including the expansion joints were replaced by packed slip joints were provided according to the operating conditions.

Key words: expansion joint; catalytic cracking unit; stress corrosion; improving measure

炼油厂催化裂化装置中的膨胀节是影响催化裂化装置安全和连续生产的关键部件。由于系统操作温度高且常有变化, 加之物料及膨胀节内的填充物中常含有氯化物、硫化物及其衍生的连多硫酸等腐蚀性物质, 故在应力作用下膨胀节很快产生应力腐蚀开裂或点蚀穿孔造成失效。

吉化公司炼油厂催化车间 1994 年安装 9 台膨胀节, 仅 1 年时间就有 5 台出现腐蚀穿孔现象^[1]。大连石化公司催化裂化装置膨胀节也经常发生应力腐蚀开裂现象, 膨胀节的使用年限一般为 1~2 年。膨胀节的损坏不仅造成经济损失, 而且给装置的安全生产带来威胁, 因此膨胀节的质量事故控制已成为炼油厂设备管理中的难题。

1 膨胀节的工作环境

催化裂化装置膨胀节的损坏部位多集中在再生烟气系统, 以大连石化公司为例, 图 1 为余热锅炉烟气流程图, 图 2 为此处膨胀节的结构图。

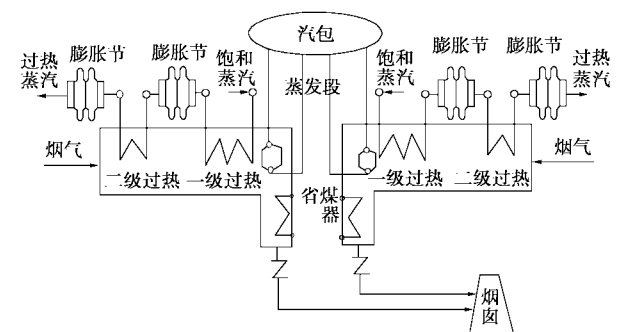


图 1 余热锅炉烟气流程图

收稿日期: 2004-03-26

基金项目: 大连石化分公司科技攻关项目(2002001)

作者简介: 喻健良 (1963-), 男, 硕士, 副教授, 从事过程装置安全和安全评估的研究开发工作, 0411-83061288, YJL63@21cn.com。

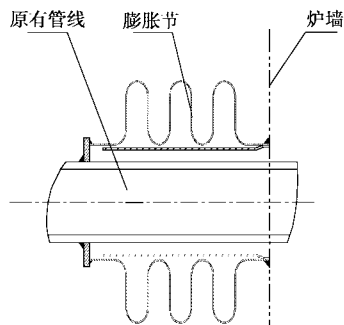


图2 膨胀节结构位置图

为了减小烟气管线在开停车过程的温差应力,在烟气管线($\Phi 325$)上套装1个膨胀节($\Phi 377$),其原理类似于固定管板式换热器在壳体上设置膨胀节来减小温差应力。膨胀节左侧与焊接在烟气管上的挡板焊接,右侧与炉墙焊接。当开停车或操作温度变化时,烟气管线的冷热轴向变形由膨胀节来承担。膨胀节炉内的烟气能进入膨胀节内,烟气温度为 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$,工作压力为 $0.20\sim 0.22\text{ MPa}$ 。通过分析,烟气的主要成分为 CO_2 、 O_2 、 N_2 ,同时含有微量 SO_2 、 SO_3 等极性气体。

2 失效膨胀节的检测

2.1 宏观检查

用肉眼观察失效的波纹管膨胀节,在膨胀节水平轴线以上部位,膨胀节完好无损,无表面裂纹,金属光泽清晰可见,而在膨胀节水平轴线以下部位,波峰和波谷过渡处发现裂纹,最明显的裂纹位置在距离波峰约 $1/3$ 处或接近波峰处,裂纹为环向且很长;在膨胀节内表面有绿色附着物,且有大量的催化剂附在表面,说明有不同程度的局部腐蚀,内表面金属呈褐色锈层,形成宏观上的腐蚀产物。从波峰处取样辗平后,在内表面上发现大量的表面裂纹,其走向与膨胀节轴向垂直,然而,在波谷及侧面则无此迹象,显然裂纹同部位能否积存腐蚀介质有关。

2.2 电镜扫描

对失效膨胀节进行扫描电镜(SEM)观察,发现在内表面有不均匀的腐蚀斑块和腐蚀坑,同时裂纹均从内表面开始向外表面发展。产生裂纹的部位金属表面失去光泽,粗糙,无塑性变形特征,裂纹具有典型的沿晶特征,这符合连多硫酸引起的应力腐蚀裂纹特征。另外对晶界析出物进行分析,发现有 $(\text{Cr}, \text{Fe})_{23}\text{C}_6$ 产物,晶间贫铬,符合晶间腐蚀的基本条件,可见,膨胀节失效是由于在一定温度和腐蚀介质联合作用下,不锈钢材料发生晶间腐蚀而引起的。

2.3 能量色散 X 射线分析

经对膨胀节内表面裂纹处进行能量色散 X 射线分析(EDX),膨胀节内表面主要成分(质量分数)为: $\text{O } 19.57\%$, $\text{Si } 1.74\%$, $\text{S } 2.47\%$, $\text{Cr } 14.68\%$, $\text{Fe } 51.31\%$, $\text{Ni } 8.59\%$, $\text{Al } 1.63\%$ 。其中 Fe、Cr、Ni、Si 元素为不锈钢的主要成分, O 元素为金属表面形成的金属氧化物。S 元素的强度峰值突然增大,在腐蚀表面特别是裂纹处富集了 S 元素,这说明 S 元素参与了不锈钢的腐蚀历程。由于在膨胀节内表面富集了 S 元素,生成连多硫酸或生成的 SO_2 、 SO_3 溶于冷凝水中形成酸性溶液,在应力作用下发生应力腐蚀开裂。

3 失效原因分析

3.1 应力因素

处于工作状态的膨胀节所受的应力情况较为复杂,应力来源主要如下:①膨胀节加工成型及焊接时产生的残余应力;②操作压力作用下产生的应力;③开停车期间对膨胀节引起的交变应力;④膨胀节安装时的误差及预变形造成的装配应力。

从现场情况来看,大多数波纹管膨胀节发生的是环向开裂,说明径向应力很大。波峰与波谷之间的过渡段是总体不连续区,此处的应力大,故裂纹大多出现在过渡区,且呈环向。

3.2 壁温条件

新的膨胀节投入使用时,由于没有催化剂积存,膨胀节各部位的温度均匀,当烟气温度达 750°C 时,膨胀节壁温达到 400°C 以上,此时膨胀节处于敏化温度范围内,易造成晶间贫铬,为晶间腐蚀提供了材料内部结构条件。资料表明,当温度高于 730°C 时,晶间的碳化铬是孤立的颗粒,晶间腐蚀趋势小;当温度低于 650°C 时,晶间的碳化铬在晶界面上形成连续的片状,晶间腐蚀趋势增大^[2]。

随着使用时间的增长,膨胀节存在严重的温度不均现象,水平轴线上部壁温较高,水平轴线下部壁温逐渐降低。尽管烟气温度高达 750°C ,使用10个月后检测膨胀节壁温,水平轴线以上部位的壁温仍在 300°C 以上,而膨胀节最低点壁温已低于 100°C 。此时,膨胀节局部已出现点腐蚀痕迹,有明显的绿色液体从波峰的最低点附近渗出。可见,经过一段时间的使用,在膨胀节水平轴线以下部位,催化剂粉尘厚度会逐渐增加,导致膨胀节内壁面热阻逐渐增加,使得其壁温低于露点。现场检测结果发现,膨胀节水平轴线最低点波峰处的壁温已经降到 50°C ,为露

点腐蚀提供了极其有利的温度条件。随着点蚀孔的不断扩大,在应力作用下撕裂形成裂纹,此时,烟气不断携带催化剂粉尘从裂口喷出,膨胀节壁温提高,裂纹扩展速度加快,膨胀节很快失效。

3.3 介质环境

检测结果发现,膨胀节内表面特别是裂纹处富集大量的 S 元素,高温下反应生成 H_2S ,膨胀节在 H_2S 和 O 的腐蚀下生成 FeS ,进而产生 SO_2 、 SO_3 及连多硫酸($H_2S_xO_6$)。

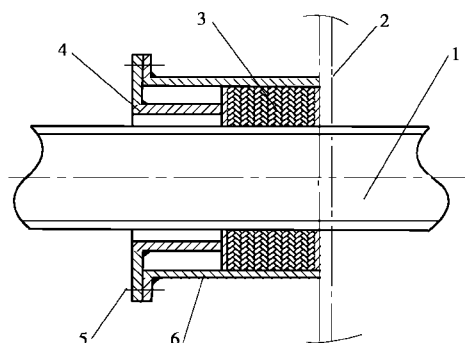
连多硫酸一般在露点温度以下或者设备停工期间产生,开停车时应力波动剧烈,故连多硫酸引起的应力腐蚀开裂(SCC)一般发生在开停工期间。国内外一些学者对此进行了失效分析^[3-5],并研究了不锈钢在连多硫酸溶液中的电化学行为^[6],认为连多硫酸容易引起敏化的奥氏体不锈钢(主要是 304 和 316)应力腐蚀开裂,连多硫酸对 Cr-Ni 奥氏体不锈钢的腐蚀与不锈钢的敏化有很大关系,一般情况下,不锈钢中 Cr 质量分数达到 11.7%,就能减缓腐蚀,如果 Cr 质量分数增加,热处理后获得单一的金相组织,基本会阻止电化学腐蚀。由于膨胀节在操作时有造成晶间贫铬的温度条件,因此,此敏化了的膨胀节在连多硫酸作用下产生了应力腐蚀开裂。

4 改造方案

通过检测与分析可知,膨胀节的失效是在露点腐蚀条件下,由于硫化物引起的应力腐蚀开裂。

针对大连石化分公司膨胀节的实际情况,在既不破坏烟气管线,确保烟气管线的变形不受约束,又能防止烟气外漏的前提下,采用图 3 所示的改造

方案。



1—烟气管线;2—炉墙;3—填料;4—填料压盖;
5—螺栓螺母紧固件;6—填料箱

图 3 改造方案结构图

该方案的总体思路是:首先将套在烟气管线外侧与炉墙相连接的膨胀节去除,然后将填料箱同心套在烟气管线上并按图示与炉墙焊接,填料箱填上适量的耐高温填料,用压盖通过螺栓螺帽将填料压紧,在提供足够的密封力防止炉内烟气泄露的同时,能够使烟气管线在冷热变形时窜动,减小温差应力。

试验证明,该方案由于省去了膨胀节,能够长期工作,减小了膨胀节因寿命短造成的停车损失,同时省去了膨胀节的成本,值得推广应用。

参考文献

- [1] 张明乐,郭奇,陈庆.[J].化工设备设计,1999,36(3):30-31.
- [2] 刘桂金,宋洁冰.[J].光电对抗与无源干扰,2002,(4):46-48.
- [3] Ahmad S, Menta M L.[J].Corrosion,1982,38(6):346.
- [4] Heller J, Prescott G R.[J].Corrosion,1965,4(9):14-18.
- [5] 小若正伦.金属的腐蚀破坏与防腐蚀技术[M].袁宝林译.北京:化学工业出版社,1988.428-442.
- [6] Ahmad S, Menta M L.[J].Corrosion,1983,39(8):333
- [7] Kurane R, Toeda K, Takeda K, et al.[J].Agric Biol Chem,1986,50(9):2309-2313.
- [8] Takeda M, Koizumi J, Matsuoka H, et al.[J].Journal of Fermentation and Bioengineering,1992,74(6):408-409.
- [9] Wang Z, Wang K X, Xie Y M.[J].Biotechnology Techniques,1994,8(11):831-836.
- [10] Hayashi S, Matsuzaki K, Takasaki Y, et al.[J].World J Microbial, Biotechnol,1992,8:155-159.
- [11] Chen W C, Lui C H.[J].Enzyme Microb Technol,1996,18:153-160.
- [12] Toeda K, Kurane R.[J].Agric Bio Chem,1991,55(11):2793-2799.
- [13] Takeda M, Kurane R, Koizumi J I, et al.[J].Agric Biol Chem,1991,55(10):2663-2664.
- [14] Kurane R, Matsuyama H.[J].Biosci Biotech Biochem,1994,58(9):1589-1594. ■

(上接第 45 页)

的不同添加方式及顺序,都明显地影响着细胞生长、絮凝剂的产生及絮凝活性的展示。

参考文献

- [1] Kurane R.[J].Agric Bio Chem,1986,50(9):2301-2307.
- [2] Shimofuruya H.[J].Memoirs of Suzuka National College of Technology,1998,31:155-158.
- [3] Derumlim W, Prasertsam P.[J].Micrbial Biotechnol,1999:52,698-703.
- [4] Fujita M, Ike M.[J].J of Biosci and Bioengin,2000,89:40-46.
- [5] He Y, Li Y.[J].Biochemical Engineering J,2002,(11):137-148.
- [6] Salehizadeh H, Shojaosadati S A.[J].Biotechnology Letters,2002,24:35-40.