

再回收气体 (C₂/C₃) 乙烯

裂解炉炉管辐射段失效机理研究及质量控制

杨 晓 (惠州锐能工程咨询有限公司, 广东 惠州 516000)

摘要: 本文针对某乙烯生产单元再回收气体 C₂/C₃ 乙烯裂解炉辐射段全生命周期跟踪调查。重点研究分析了辐射段炉管的失效机理, 炉管材料的选择, 工艺操作的控制等。对失效部分宏观+微观手段取样分析, 详细记录了材料的失效原因。

关键词: 再回收气体 (C₂/C₃) 乙烯; 裂解炉炉管辐射段; 质量控制

某厂再回收气体 (C₂/C₃) 裂解炉炉管投产三年就发生第一次泄漏失效, 紧接着第四, 五年都发生一次。该炉管由多个回路组成, 每一回路 (6 根垂直辐射炉管) 从进口到出口材料按顺序分别为: HK-40 (1/2), HP-40 Mod (3/4) and HP Microalloy (5/6)。

1 调查研究和发现

实验分析数据采集于第二次和第三次失效的炉管。

1.1 外观检验

第二次失效——在裂解炉 B 室, 第 4 组的第二段炉管发现 6 条裂纹, 有三条在受火面。还有 4 根管发现鼓包和椭圆现象, 均在第二根管上, 经过射线探伤, 在鼓包面上均发现裂纹, 无氧化剥落。

第三次失效——该炉管在同年七月发生泄漏 (第三次) 进行外观检验, 共 96 条炉管中, 失效的有 8 条, 均发生在第二根炉管上; 另外, 发现 20 条炉管明显存在鼓包和椭圆现象 (3 条在第一根炉管上, 6 条在第二根炉管上, 11 条在第三根炉管上); 此外, 严重的椭圆现象和 1m 长的裂纹也在此次检验中出现; 鼓包和椭圆第一次在第一根和第三根炉管上出现, 无氧化剥落。

1.2 微观试验

第二次失效——分别割取 2 件试件, 在第二根炉管 (HK40) 鼓包处取样, 一件是有可视裂纹的, 一件无可视裂纹。然后分别取样三处, 测试方法包括: 裂纹处微观晶相结构分析, EDS 能谱仪化学成分分析, XRD 衍射图谱碳化物组份分析。炉管金属宏观和微观测试结果概况: (HK40) (横截面分别代表壁厚方向的外/中/内, 无可视裂纹试件 M1, 带裂纹试件 M2)。主要失效裂纹: 无 (M1), 短纵向穿透性裂纹, 该裂纹从管内壁起裂 (M2); 组织内部裂纹: 有单独的空腔, 轻微的蠕变破坏 (M1), 裂纹从管壁的中间延伸到外表面 (碳化区域) (M2); 碳化物评估: 炉管外侧区域: 单一奥氏体组织; 炉管中部区域 (壁厚方向): 发现典型的碳化颗粒, 包括细微碳化颗粒-奥氏体晶粒+树枝状的一次共晶碳化物 (奥氏体晶界); 炉管内侧区域: 碳化现象更加明显, 几乎是连续的网状结构 (M1); 炉管外侧区

域: 碳化现象明显, 颗粒粗大, 枝状结构 (晶粒尺寸: 2-10 μm); 炉管中部区域 (壁厚方向): 碳化现象明显, 颗粒粗大, 枝状结构, 球化成团 (晶粒尺寸: 14-25 μm); 炉管内侧区域: 几乎都是粗大颗粒, 网状结构 (晶粒尺寸: 20-50 μm) (M2); 蠕变评估: 较少的蠕变, 评级为 1 (M1), 蠕变破坏达到 3 级, 蠕变间隙主要发生在晶界 (M2); 渗碳评估: 渗碳现象靠近内表面 (M1), 内壁 1.5mm 深度部分深度渗碳, 内壁含碳量超过 9%, 外壁区域是 3-4%; Cr 烧损也严重, 内壁含量降至 4.5%, 外壁约 27% (M2)。炉管内部裂纹处金相分析: 裂纹沿着粗大的奥氏体晶粒边界的蠕变空洞发展, 按间距 0.4-0.5mm 近似平行分布。在渗碳区域之外也发现了裂纹。微观显示大量的沿晶界蠕变破坏和部分穿晶蠕变破坏。碳化物: 近内壁的过渡区域出现碳化组织-树状分支碳化。蠕变: 明显观察到蠕变破坏主要在渗碳层较外的区域和过渡区域, 椭球形蠕变空洞和楔型空洞均有发现, 基本是沿着碳化物和奥氏体晶界方向。渗碳现象: 金相显示渗碳深度 1.5mm, 形成了网状碳化物。化学成分分布: 6 个区域横截面取样, 采用光谱进行化学成分分析, 含 C 碳量从炉管外壁区域到内壁区域是逐渐增加的, Cr 含量稍微减少, Ni 镍含量基本维持不变。从中部到外部没有发现碳化现象, 炉管内部区域存在较为严重碳化现象。

第三次失效 -- 第二根炉管 (HK-40) 截取一段椭圆部分 (含裂纹) 分别作为金相评估试样, 椭圆长轴 K2 为 122mm, 短轴 K1 (裂纹) K3 (无裂) 为 83mm, 管壁为 8mm。碳化物: 近内壁和中部均出现碳化组织-树状分支碳化。裂纹分布/渗碳分布: 如下裂纹发生的位置以及尺寸、渗碳层位置以及厚度。(材质 HK-40)。裂纹特征: 裂纹自然近似平行, 沿着奥氏体晶界扩展。长度: 340-5400um (K1), 裂纹自然近似平行。长度: 1000-4700um (K3), 几乎没有发现 (K2); 裂纹大小: 平均宽度 900um (K1), 平均宽度 180um (K3), 没有裂纹 (K2); 渗碳层厚度: (管壁厚方向上内侧) 1.9mm (K1), 2.21mm (K3), 0.58mm (K2); 蠕变:

蠕变沿着晶界扩展,是典型的R型蠕变(类似椭圆形),蠕变起始点是炉管内壁渗碳层粗大的碳化物,生长方向由内壁向中间延伸,部分甚至到了外壁,蠕变空洞逐渐拉伸发展为裂纹。

第三次失效——试样取自第三根炉管椭圆鼓包段,材质为HP-40Mod,椭圆长轴为106mm,短轴为97mm,壁厚为8mm。分别在短轴P1/长轴P2处截取试样。碳化物:P1、P2碳化物的平均尺寸和具体分部情况,按网状&离散点/包含于晶体内部分别描述:近外部区域:2-5 μm (P1)2.5-7.5 μm (P2)/- < 0.1 μm (P1)< 0.1 μm (P2);中部区域:5-7 μm (P1)5-7.5 μm (P2)/0.2-0.5 μm (P1)< 0.5 μm (P2);内部区域:5-10 μm (P1)5-12.5 μm (P2)/2.5-5 μm (P1)1-2 μm (P2);内部微孔层:7.5-10 μm P1)2 μm (P2)/75 μm (P1)2 μm (P2)。蠕变和组织:二次渗碳体:沿着奥氏体晶界的网状&分散点状碳化物从炉管内壁区域到外壁区域逐渐粗大。靠近内壁区域发展为二次渗碳体;典型R-蠕变损坏:晶相试验在晶间发现多处R形空洞;渗碳:在炉管近内壁区域没有发现清晰的渗碳层,在外壁发现有薄薄的一层氧化物。

2 综合分析

结合上述第二/三次失效的典型试样,从外观,晶相,化学等方面进行对照,分析如下:

2.1 渗碳现象和碳化物结构

炉管(HK-40)发生破裂区域内壁渗碳层厚度是其他区域的二倍,在短轴方向(受火面)渗碳层厚度在约1.5~2mm,在长轴方向(邻火面)渗碳层厚度在约0.6mm。含碳量的增加诱导内应力增加,渗碳层从内壁开始,即是内壁产生压应力,在炉管外侧(非碳化层)产生拉应力,晶间裂纹在炉管内部逐步形成。

由于高温影响,颗粒状碳化物(富铁)从管壁外侧到内部区域逐渐粗大,中间区域的树状碳化物(富铬)逐渐结合成团形成网状结构,内壁的碳化物晶粒粗大形成了致密的网状结构;相对于连续结构来说,基本上全部出现网状结构的碳化物。

2.2 蠕变损坏

在试件横截面抛光后检查均发现一些分散的蠕变空洞,基本沿着碳化物晶界发展扩大,属于R-型蠕变破坏,这种晶粒间蠕变破坏属于典型的高温低应力形式。

蠕变空洞首先在炉管内壁外侧渗碳层的颗粒粗大的碳化物产生,逐步向炉管壁厚方向中部甚至延伸到炉管外壁。HK-40炉管试样显示,在偏平侧(受火侧)由于高温作用蠕变拉伸变薄,该区域蠕变空洞逐渐成长发展为典型的拉伸裂纹。对于HP-40 Mod材质炉管蠕变空洞要轻微。

根据金相分析, HK40炉管裂纹是在高温状态下生成严重的渗碳组织造成的,是典型的明显的蠕变变形。

2.3 操作工艺影响

在循环除焦过程中,塑性变形是复杂的而且极可能

耗尽。因为在正常操作和除焦工艺中有明显的温度变化,炉管的收缩膨胀受制于硬焦层,在炉管金属内引发高强度应力,在高温状态下只能通过蠕变释放应力。每一次工艺操作的循环造成蠕变积累,直到耗尽最终产生裂纹。

过度的高温是造成渗碳和蠕变的重要因素,大多数出现在最后一次循环除焦环节中。超高温对炉管会造成二个不利影响:一是蠕变加速导致晶粒晶界产生空隙;蠕变变形破坏表面氧化层加速渗碳;二是高温加速渗碳,这个影响随着温度提升成级数加快渗碳。

操作记录显示,该裂解炉长周期进行裂解生产而按规定周期进行除焦,导致结焦层变厚,如同隔热层附着在炉管内壁,造成导热效率降低,显然会提高炉管表面温度。在操作记录中发现最后几次除焦均有高压降产生。空气喷射速率比工艺推荐值高太多,快速压力降和高速射流气体在除焦过程中导致严重的焦块沉积和局部燃烧,还可能引起炉管高温。该温度监控依靠人工红外检测装置。

按照工艺操作记录,明显的温度波动发生在停炉和除焦转换时段。这样不仅加速炉管蠕变,而且是产生长条状裂纹直接原因。因为碳化材料在较低的温度下的脆性特性,在突然的热冲击也会产生长条裂纹。而且除焦周期大于设计。

3 结论

根据金相分析和现场调查发现:①材质为HK-40的炉管长期在1015℃高温下使用,造成严重渗碳,蠕变变形和断裂;②HP-40 Mod碳化,晶粒粗大,促使炉管椭圆鼓包;③未在设计周期除焦周期内进行烧焦,炉管内壁严重结焦,造成在除焦过程中局部超温;④明显的温度变化造成应力分部不均匀,长条裂纹多半是在除焦过程中产生。

由分析和发现,我们得出根本原因是:严重焦化物沉积在炉管内壁,除焦工艺中气体高速流动,焦炭脱落,撞击炉管内壁或者堵塞炉管,造成局部超温和明显的温度波动,从而出现大量的鼓包现象和长条纵向开裂。

对策:①工艺技术人员和操作者按照设计参数进行开车生产,包括裂化生产工艺,烧焦工艺等等;②采用红外扫描成像记录和控制炉温,确保工艺参数在设计范围内;③升级每组炉管损坏最严重的第一,二,三根分别从HK-40和HP-40 Mod升级为HP Microalloy,对于第四根炉管,考虑到HP-40 Mod比HP Microalloy没有节省太多成本,方便管理和采购,也同时变更为HP Microalloy,五,六按原材料材质HP Microalloy进行更换(按照分析结论给出的对策在实施后,工艺操作温度基本得到有效控制,在工艺优化和炉管更换后一个大修周期均未发生类似第二/三次鼓包开裂现象。)

参考文献:

- [1] 吴建平. 乙烯裂解炉辐射段炉管破裂原因探讨[J]. 石油化工腐蚀与防护, 2017(02):55-61.