



防蝕工程學會

防蝕工程

期刊網址：<http://www.anticorr.org.tw>



10.6376/JCCE.201903_33(1).0002

重油煤裂工廠之一氧化碳鍋爐水幕爐管破損分析 Failure analysis for CO-boiler tube in a residue catalytic cracking unit

吳正翔¹、施建宇¹、蔡文達*¹

Cheng-Shang Wu¹, Chien-Yu Shih¹, Wen-Ta Tsai*¹

中文摘要

一氧化碳鍋爐水幕爐管是煉油廠中重油煤裂(RCC)工廠的重要熱交換設備之一，操作時最高溫度可達980°C，且操作環境複雜。本研究乃針對長期處於高溫腐蝕氣氛之爐管破損件進行分析，以掃描式電子顯微鏡(SEM)觀察發生破損部位及其周圍材料之表面、橫截面形貌及微觀組織，利用能量散射光譜儀(EDS)和X光繞射分析儀(XRD)分析腐蝕產物之化學成分和物種鑑定，以解釋其破損原因及機制。實驗結果顯示，水幕爐管殼側銹皮中硫化物及氧化物同時存在，顯示操作環境中硫元素的活性高。以SEM觀察爐管破裂處橫截面，發現上游製程之催化物堆積，且管壁厚度發生縮減，顯示殼側破管為爐管與支撐架的震動和相互摩擦所引起。

關鍵詞：一氧化碳鍋爐管、重油煤裂(RCC)、高溫氧化、高溫硫化。

Abstract

CO-boiler is one of an important heat exchangers in residue catalytic cracking (RCC) unit in oil refinery plant, which normally operates in a high temperature (about 980°C) corrosive environment. In this investigation, the failure of a CO-boiler tube was examined and its root cause was analyzed. The surface morphology and cross-section microstructure of the failed part was studied using a scanning electron microscope (SEM). Chemical composition and phase identification of the corrosion product were analyzed by energy dispersive spectrometer (EDS) and X-ray diffractometer, respectively. Results indicate that shell-side is composed of sulfide and oxide, which shows high sulfur activity in operating condition. The SEM and EDS results for cross-section of crack part shows accumulation of catalyst particles and wall reduction. With all these analyzing results, vibration and wear

收到日期：107年05月07日

修訂日期：108年01月02日

接受日期：109年03月17日

¹ 國立成功大學材料科學及工程學系

¹ Department of materials science and engineering, National Cheng Kung University

*聯絡作者：wttsai@mail.ncku.edu.tw

contact between the tube and the supporting plate was deduced to be the main reason for pipe fracture, perforation of the boiler tube in the high temperature corrosion atmosphere.

Keywords: CO-boiler tube, RCC unit, high temperature oxidation, high temperature sulfidation.

1. 前言

石化煉油工業、垃圾燃燒之焚化爐、燃油/燃煤的火力發電等許多操作設備經常是在高溫下運作，因為暴露在複雜並有侵蝕性的環境中，設備之結構材料常會發生腐蝕或破損。而非預期情況下的意外損壞，會造成嚴重的事故，降低產線的穩定度^[1,2]。因此，事故後的破損分析對於釐清意外發生原因及擬定防範措施有十分重要的效果。在本文中，即針對重油煤裂(Residue Catalytic Cracking, RCC)單元中重要的一氧化碳鍋爐熱交換設備之水幕爐管的破損進行分析，此管線處於 980°C 的高溫及含有 CO、CO₂ 及 SO₂ 等氣體之複雜操作環境，本研究從巨觀與微觀的影像、微觀組織與化學成分分析等數據來探討破損的原因，期能藉由破損分析的角度提高相似環境的產線之可靠度。

2. 取樣與分析

從爐管上以砂輪切割機切割弧狀長、寬分別為 40 和 30 mm 的試片，以砂紙研磨至 #400 號並成平板狀後，利用輝光放電質譜(Glow Discharge mass Spectroscopy, GDS)進行化學成分分析。

本案所分析之熱交換管是從如圖 1(a)之管束取下，在圖 1(b)的中央部位可以發現有管壁減薄以及破孔的現象，此一部位與支撐版接觸。使用砂輪切割機，將爐管切割成適當尺寸(如圖 1(c)、(d))，以方便後續觀察及分析。以掃瞄式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscope, SEM)針對破斷橫截面進行形貌觀察，輔以能量散射質譜儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)及 X 光繞射分析儀(X-ray Diffractometer, XRD)進行成分半定量與腐蝕產物結構鑑定。

3. 結果與討論

以輝光放電質譜(Glow Discharge mass Spectroscopy, GDS)進行合金成分分析，結果顯示如表 2(a)，與 ASTM A213 - T11 低碳鋼相符。使用游標卡尺從圖 1(d)之環狀試片量測爐管管壁厚度，未發生破損之管壁厚度為 3.0mm，而與支撐版接觸發生破管之部位，其管壁發生不均勻縮減，厚度範圍約 1.0~2.8 mm。

3.1 爐管銹皮分析

將爐管切割、鑲埋、研磨及拋光等處理後，使用 SEM 觀察其爐管銹皮之橫截面，結果示於圖 2。在鄰近基材處之銹皮較為緻密，外層有顆粒狀之物質存在。以 EDS 進行元素分布(Mapping)分析，可見知腐蝕產物除了氧化物之外，還有硫化物生成，顯示在一氧化碳鍋爐的操作氣氛中含有硫元素或其化合物存在，使氧化及硫化反應可以同時發生。

從圖 2 中 EDS mapping 分析結果可以發現在銹皮外層有 Al 及 Si 等元素的訊號，進一步在高倍率之 SEM 影像及 EDS 點分析的結果確認在銹皮外層中有 SiO₂ 和 Al₂O₃ 的顆粒嵌入其中。經與產線人員確認，SiO₂ 和 Al₂O₃ 顆粒是發生破管區域之上游製程常用的催化劑載體。

以 SEM 背向散射電子(BSE)模式觀察銹皮，可以發現有層狀影像明顯對比的情形(如圖 3 所示)，進一步利用 EDS 進行化學成分分析，可以發現圖 3 中暗色區域純粹為氧化物，而亮色區域則含有硫化物。此結果顯示此熱交換管同時發生高溫氧化與高溫硫化的現象，且氧化物與硫化物交替生成。層狀之氧化物與硫化物的交替生成的

反應機制在文獻上已有一些討論^[3-7]，本案所觀察到的現象與爐體中含硫氣體的分壓不穩定且隨時間變動有關。

為比較破損區域腐蝕產物及與均勻腐蝕區之差異，使用 SEM 及 EDS 觀察圖 1(d)中管壁縮減區域(A 側 與支撐架接觸)與沒有縮減區域(B 側)，其結果示於圖 4。此結果顯示若管壁沒有與支撐架接觸，則腐蝕銹皮較厚；而與支撐架接觸的 A 側，而 EDS 結果顯示，銹皮中含有 SiO₂ 和 Al₂O₃ 顆粒的體積比相對較高，此與交換管/支撐架接觸部位之幾何形狀或許有利於 SiO₂ 和 Al₂O₃ 顆粒的沈積有關。另外，因為 SiO₂ 和 Al₂O₃ 顆粒的硬度較氧化鐵高，當管壁與支撐架因為震動而發生磨擦時，堆積的催化劑顆粒將加速材料的磨損，使材料壽命降低。

3.2 破損機制分析

根據以上破管之影像、顯微結構觀察及化學成分分析等結果，將破孔損壞機制說明如下。首

先，在爐管未發生腐蝕前，如圖 5(a) 所示，爐管外壁未碰觸到支撐板。經過一段時間後，如圖 5(b) 所示，爐管表面發生氧化，氧化層隨時間逐漸增厚，直到碰觸到支撐板。由於處在高壓氣體流動之環境下，支撐板和爐管發生磨擦，使接觸區之銹皮發生剝落。在此同時，氣氛中所含之催化劑粉末(氧化矽及氧化鋁)亦隨氣體吹向爐管表面，並附著於其銹皮上，如圖 5(c) 所示。而在支撐板附近，催化劑粉末發生堆積，並且有些許粉末進入銹皮與支撐板間之縫隙，由於粉末之硬度相對於爐管表面較高，因此在支撐板與爐管表面摩擦時，會加速爐管表面的磨耗。隨著時間增長，爐管管壁在高速氣流吹動下，表面不斷受支撐板及堆積之催化粉末摩擦作用，支撐板與爐管表面之空隙持續增大，因此更多催化粉末向內堆積，進而促使磨耗速率持續上升。在此循環之下，壁厚不斷減薄，直至無法承受與支撐架的碰撞，發生破裂。

表 1 爐管巨觀量測。

Table1 Dimension of failed boiler tubes.

編號 \ 測量值	長度(公分)	厚度(毫米)	外徑(毫米)
A	95	3.00	50.0
A(縮管區)	1.5	1.00-2.80	47.5

表 2 爐管材料化學成分 GDS 分析結果 (wt%)，(a)破損爐管化學組成，(b) ASTM A-213 T11 爐管材料化學組成規格。

Table2 GDS Chemical composition (wt%) of failed boiler tube.

(a)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Bal.	0.07	0.48 ±0.01	0.39 ±0.01	0.005 ±0.001	0.006 ±0.001	0.04	0.96 ±0.01	0.50 ±0.01	0.12

(b)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
Bal.	0.05-	0.50-	0.30-	0.025	0.025	-	1.00-	0.44-	-

	0.15	1.00	0.60				1.50	0.65	
--	------	------	------	--	--	--	------	------	--

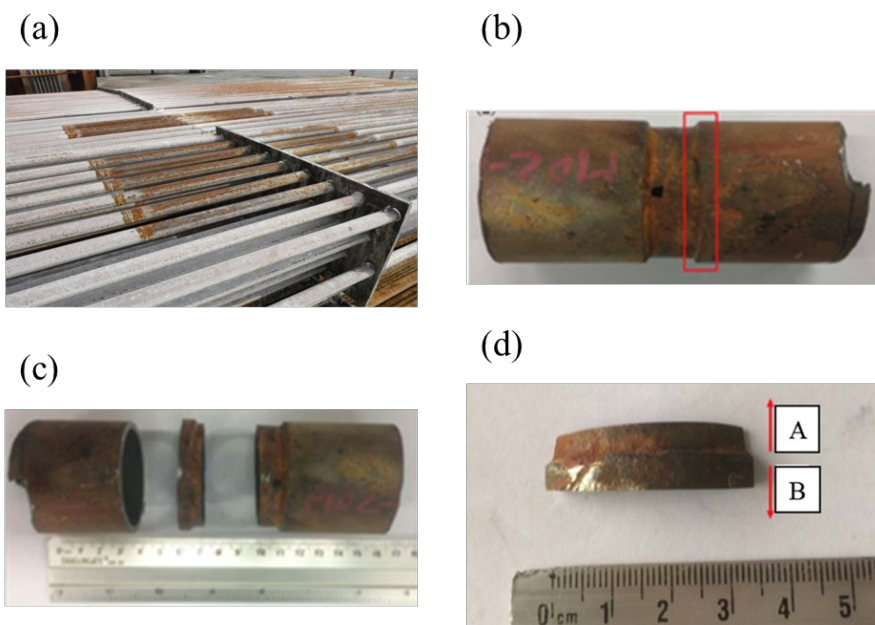


圖 1 爐管巨觀觀察
 (a) 一氧化碳鍋爐內之熱交換水幕爐管及支撐板。
 (b) 中央縮減區及破孔位置之巨觀觀察。
 (c) 爐管中段切割示意圖。
 (d) 破孔區域之上端裁切，(b)圖中框選位置。

Figure 1 Macroscopic images of the failed boiler tubes.
 (a) Heat exchange tubes and supporting plates in a CO boiler.
 (b) Photograph showing the damaged tube at the location with severe corrosion.
 (c) Photograph showing the parts of the failed tube after cutting
 (d) The part sectioned from the enclosed area in (b).

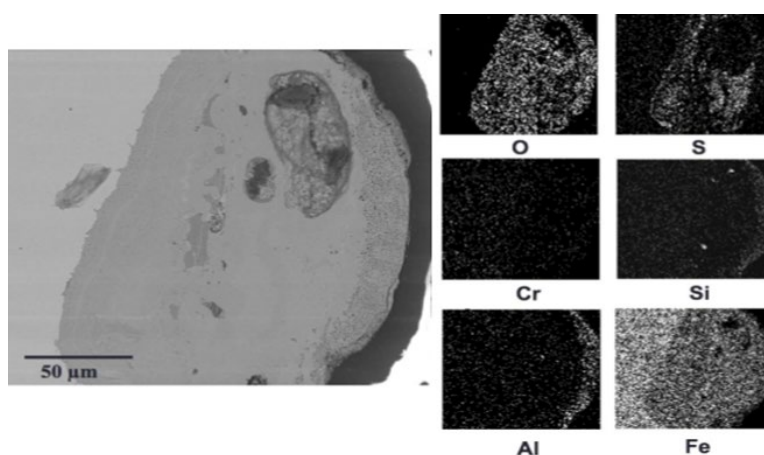


圖 2 爐管殼側之銹皮 SEM 影像及 EDS Mapping 分析
 Figure 2 SEM micrograph showing the image of shell side scale and the results of EDS mapping.

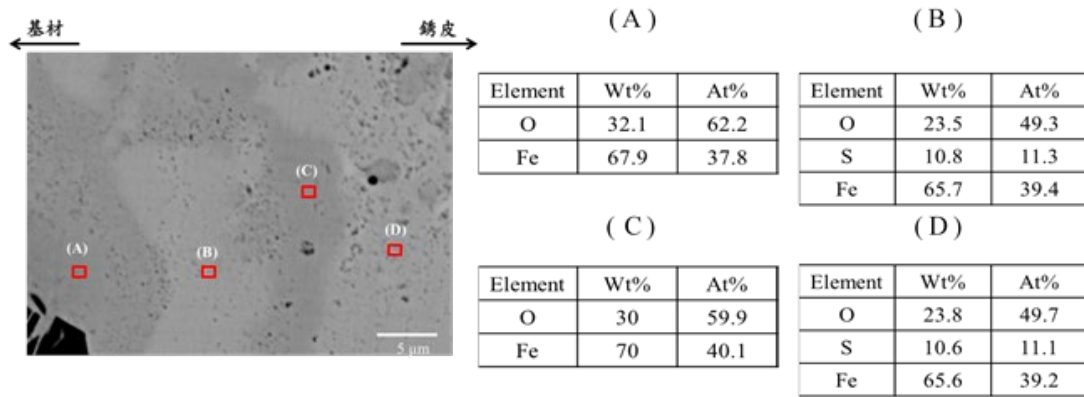


圖 3 SEM 影像顯示殼側銹皮層狀腐蝕產物組織，以及其上標示位置之 EDS 分析結果。
 Figure 3 SEM micrograph showing the layered structure of corrosion product, and the corresponding EDS results of the spots marked in the SEM micrograph.

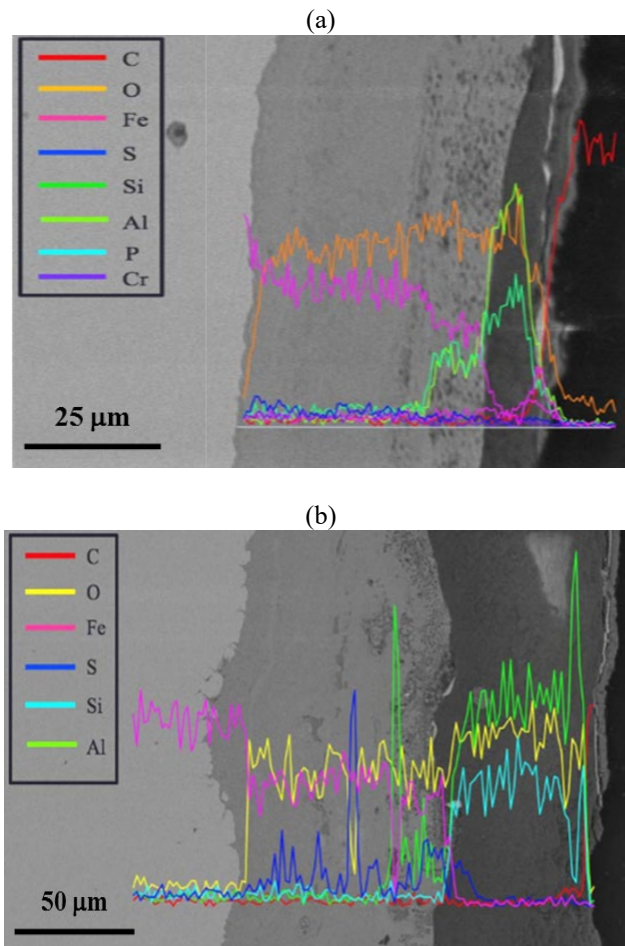


圖 4 爐管中央區殼側銹皮 line - scan 分析結果
 (a) 破孔上方腐蝕不均勻之減薄區 (A 側)。
 (b) 破孔上方之腐蝕均勻區 (B 側)。

Figure 4 SEM micrograph showing the deposition of the catalyst carriers in the middle shell side scale results of EDS Mapping.
 (a) Non-uniform corrosion above cracking area (A side)
 (b) Uniform corrosion above cracking area (B side)

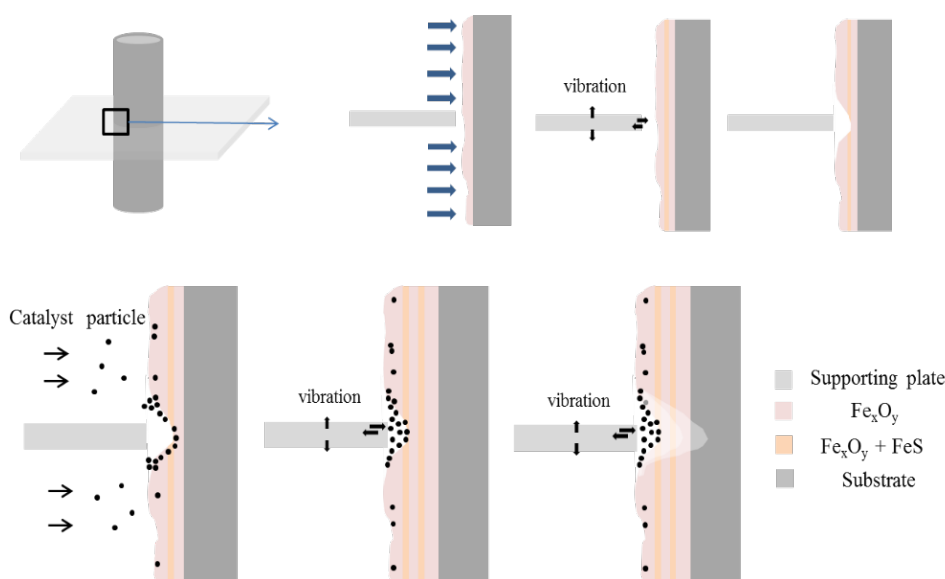


圖 5 水幕爐管之破孔機制示意圖
 (a)未發生腐蝕時(支撐架與爐管未接觸)
 (b)破管發生前期(支撐架與爐管接觸)
 (c)破管發生中後期(觸媒粉吹入並堆積)

Figure 5 Schematic diagram showing the main steps of failure mechanism.

- (a) Initial stage (before operation)
 (b) Intermediate stage (scale formation in contact with the supporting plate)
 (c) Latter stage (deposition of catalyst carriers and erosion between the tube and the supporting plate)

4. 結論

- (1) 爐管表面腐蝕銹皮含有氧化物與硫化物，顯示鍋爐氣氛除空氣、一氧化碳、二氧化碳之外，尚有含硫元素的物質(氣體或固體)存在，使熱交換管發生交互氧化與硫化腐蝕。
- (2) 爐管發生破孔的位置位於與支撐架接觸處，操作時因為壓力所引起的震動使管壁與支撐架發生磨擦，而於此處堆積的高硬度催化劑載體顆粒(SiO_2 和 Al_2O_3)則加速了管壁的磨損，直至管壁減薄到無法承受與支撐架的碰撞，最終破裂。

參考文獻

- [1] Port, Robert D., and Harvey M. Herro., in. The nalco guide to boiler failure analysis: the nalco chemical. (McGraw-Hill, New York, 1991), pp.109-120(Chapter 8).
- [2] "Choose Material for High Temperature Environment", P. Elliott, Chemical Engineering Progress, 97.2(2001),pp.75-91.
- [3] N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, in. Introduction to the high temperature oxidation of metals. (Cambridge University Press, New York, 2006),pp. 186-202(Chapter 7).
- [4] "Study of Iron Oxidation in Sulfur Dioxide Atmospheres by Means of the 35S Radioisotope", J. Gilewicz- Wolter, Oxidation of Metals, Vol. 11, No. 2(1977),pp.81-90.
- [5] "Morphological Development of Oxide-Sulfide Scales on Iron and Iron-Manganese Alloys", G. McAdam and D. J. Young, Oxidation of Metals, Vol. 28.3-4 (1987),pp.165-181.
- [6] P. Kofstad, in. High temperature corrosion. (Elsevier Applied Science, London and

NewYork, 1988),pp. 452-455(Chapter 13).

- [7] "The Scaling of Iron in Oxygen- and Sulfur-Containing Gases", A. Rahmel, Oxidation of Metals, Vol. 9, No. 5(1975),pp. 401-408.