

*Д-р техн. наук В. В. Примаченко,
канд. техн. наук В. В. Мартыненко, канд. техн. наук И. Г. Шулик,
канд. техн. наук Т. Г. Гальченко, Е. Б. Процак, Д. А. Шишковский,
канд. геол. наук Н. Г. Привалова, Л. М. Лукьянцев¹
(ПАО «УКРНИИО ИМЕНИ А. С. БЕРЕЖНОГО»,*

г. Харьков, Украина;

¹ОАО «КАУСТИК», г. Волгоград, Российская Федерация)

Исследование набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , на фосфатной связке после службы в реакторе пиролиза нефтепродуктов

Введение

Непрерывная интенсификация технологических процессов в различных областях техники требует постоянного совершенствования существующих и создания новых высокоогнеупорных материалов, обеспечивающих эффективную и надежную эксплуатацию тепловых агрегатов с температурой службы, превышающей 2000 °С.

В последние годы в институте для температур службы 2400—2500 °С, в частности, для футеровки камеры горения реактора пиролиза нефтепродуктов, разработана набивная масса из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , на фосфатной связке [1—8]. Разработанная набивная масса с 2002 года успешно применяется в реакторе пиролиза нефтепродуктов при температуре ~ 2400 °С высокоскоростных газовых потоков (~ 900—950 м/с) в ОАО «КАУСТИК» (г. Волгоград, РФ).

Реактор пиролиза нефтепродуктов предназначен для термического крекинга нефти с целью получения этилена и ацетилен. Этот реактор используется на первой стадии технологического процесса получения поливинилхлорида и представляет собой аппарат колонного типа, собранный из отдельных частей (царг) (рис. 1). Все царги изготовлены в виде двустенных цилиндров, соединяющихся между собой фланцами. Наружная обечайка выполнена из нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т, внутренняя с диаметром 600 мм — из никелевого сплава марки ХН65МВ. Футеровка камеры горения реактора выполняется из диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке. Реактор

снаружи охлаждается проточной водой. Температура газа при установившемся процессе пиролиза в камере горения составляет $\sim 2400 \pm 30^\circ\text{C}$, давление — $0,2\text{ МПа}$ (2 кгс/см^2), скорость газового потока в самом узком месте реактора — $900\text{—}950\text{ м/с}$. Межремонтный период эксплуатации футеровки по регламенту составляет 45 суток. После эксплуатации в течение указанного периода реактор останавливают, камера горения демонтируется для осмотра и ремонта огнеупорной футеровки.

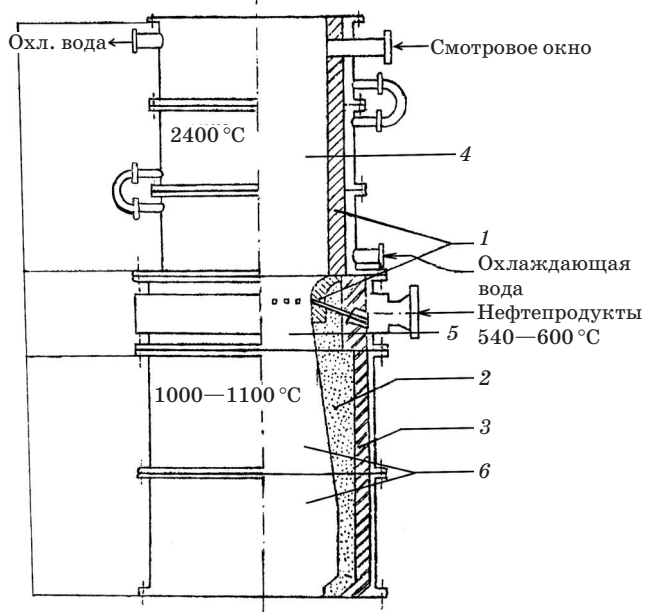


Рис. 1. Схема огнеупорной футеровки реактора пиролиза нефтепродуктов:
 1 — набивная масса и мертель из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке; 2 — корундовый бетон; 3 — теплоизоляционный бетон; 4 — камера горения; 5 — секция впрыска нефтепродуктов; 6 — камера реакции

В настоящей работе приведены результаты исследований набивной массы после службы в этом агрегате в течение 2,5 месяца.

Экспериментальная часть

При проведении исследований образцов набивной массы после службы использовали стандартные методы химического

анализа. Петрографические исследования образцов выполняли под микроскопом МИН-8 в отраженном свете на полированных аншлифах и в проходящем в иммерсионных препаратах под микроскопом Nu-2E. Анализ фазового состава выполняли¹ на дифрактометре ДРОН-1,5 в излучении Cu-K_α с Ni-фильтром.

Результаты и их обсуждение

Вследствие взаимодействия при температуре $\sim 2400^\circ\text{C}$ с продуктами пиролиза нефти и скоростных газовых потоков (900—950 м/с), в образцах набивной массы произошли химические и фазово-структурные изменения, выраженные в формировании зональности (зона, прилегающая к кожуху (~ 10 мм), средняя (~ 15 мм) и рабочая зона (~ 5 мм)).

Химический и фазовый состав образцов набивной массы после службы приведен в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Химический состав образцов набивной массы

Наименование образца	Массовая доля компонента, %											
	ZrO ₂ + HfO ₂	Y ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	TiO ₂	MgO	C _{связ.}	C _{своб.}	$\Delta m_{\text{пр}}$
Зона, прилегающая к кожуху	88,89	9,00	0,18	0,26	0,22	0,21	0,32	0,08	0,39	0,04	0,10	0,31
Средняя зона	89,78	8,90	0,09	0,19	0,21	0,20	0,18	0,06	0,04	0,04	0,11	0,20
Рабочая зона	90,37	8,70	0,09	0,09	0,18	0,18	—	0,06	0,04	0,08	0,19	0,02

Как следует из данных, приведенных в табл. 1, существенных отличий в химическом составе образцов набивной массы по зонам не отмечается, кроме значительного уменьшения содержания P₂O₅ в зоне, прилегающей к кожуху, по сравнению с исходной набивной массой [1].

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, количество моноклинной фазы в зоне, прилегающей к кожуху, несколько выше, чем в исходной набивной массе, что обусловлено частичным распадом кубической фазы при взаимодействии стабилизированного ZrO₂ с фосфатной связкой при температурах 1200—1580 °C с образованием фосфатов циркония и иттрия [1]. В средней и рабочей зонах количество кубической фазы выше,

¹ Выполнено зав. лаб. № 8 В. В. Варгановым.

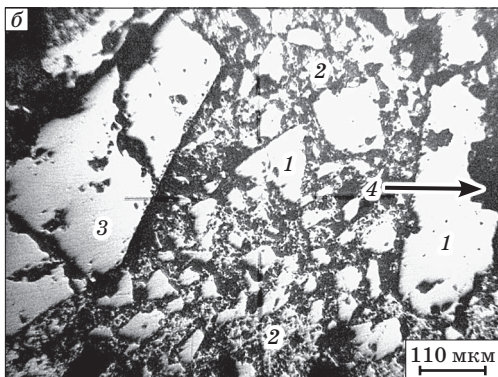
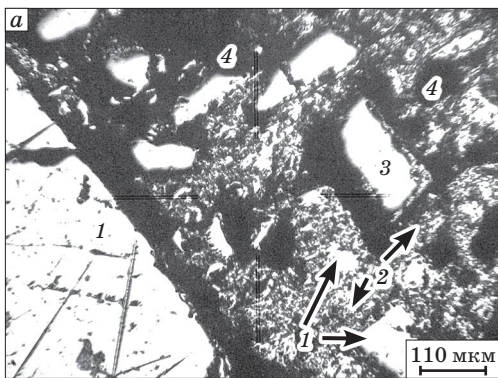
по сравнению с исходной массой, что объясняется переходом моноклинной фазы в кубическую при температуре службы набивной массы [1; 9].

Таблица 2

Фазовый состав образцов набивной массы

Зона	Примерное содержание фаз, %*					
	ZrO ₂ кубический	ZrO ₂ моноклинный	УРО ₄	С	ZrC	Стеклофаза
Прилегающая к кожуху	$\frac{80 \div 85}{\approx 82}$	$\frac{15 \div 20}{\approx 17}$	Следы	—	—	До 1
Средняя	$\frac{93 \div 95}{\approx 94}$	$\frac{5 \div 7}{\approx 6}$	—	Следы	Следы	Следы
Рабочая	$\frac{93 \div 95}{\approx 94}$	$\frac{3 \div 5}{\approx 4}$	—	$\frac{\text{До } 1}{\approx 1}$	$\frac{\text{До } 1}{\approx 1}$	следы

* Фазовый состав определен петрографическим (в числителе) и рентгенофазовым (в знаменателе) методами.



Микроструктура зоны, прилегающей к кожуху, представлена обломками зерен заполнителя из кубического ZrO₂ размером 0,25—4 мм (максимально 5 мм) и тонкодисперсной связкой (рис. 2, а). По краям зерен заполнителя (кубического ZrO₂) иногда наблюдаются каемки, шириной до 30 мм и со-

Рис. 2. Микроструктура зоны, прилегающей к кожуху (а), и средней зоны (б) образца набивной массы:

1 — зерна кубического ZrO₂ (заполнитель); 2 — тонкодисперсная связка (зерна моноклинного ZrO₂ и кубического ZrO₂); 3 — зерна кубического ZrO₂ в каемках из моноклинного ZrO₂; 4 — поры, трещины

стоящие из мелких зерен моноклинного ZrO_2 . В тонкодисперсной связке наблюдаются как зерна кубического, так и моноклинного ZrO_2 . Зерна кубического ZrO_2 угловатые, окатанные, размером 4—45 мкм, максимум 60 мкм. Округлые изометричные зерна моноклинного ZrO_2 несколько мельче размером: 4—8 мкм (макс. 15 мкм). В отдельных участках между зернами ZrO_2 наблюдаются очень тонкие пленки ксенотима (YPO_4). Поры мелкие, изометричной, неправильной формы, округлые, размером 4—30 мкм. На контакте зерен заполнителя со связкой и в связке наблюдаются трещины, шириной 20—100 мкм (макс. 200 мкм). В крупных зернах заполнителя также наблюдаются поры и трещины.

Средняя зона по минеральному составу и структуре сходна и отличается от зоны, прилегающей к кожуху, следующим (рис. 2, б):

- в тонкодисперсной связке существенно меньше моноклинного ZrO_2 ;

- в отдельных порах и трещинах (участках) заполнителя и связки наблюдаются очень мелкие (< 4 мкм) выделения углеродистого вещества. В некоторых участках на зернах ZrO_2 образуются очень мелкие кристаллы (< 4 мкм), возможно, карбиды циркония.

Рабочая зона по минералогическому составу и структуре сходна со средней зоной, однако отличается от нее следующим (рис. 3):

- в тонкодисперсной связке уменьшается количество зерен моноклинного ZrO_2 ;

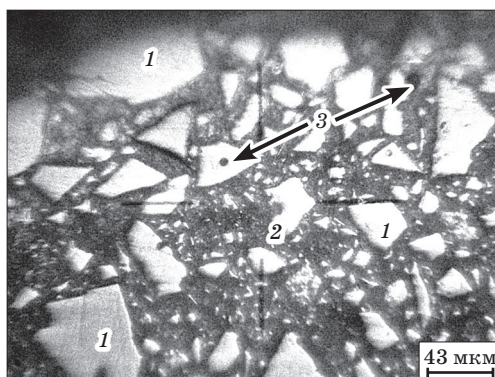
- увеличивается количество углеродистых включений в зернах заполнителя, связки, а также в порах и трещинах;

- увеличивается количество и ширина трещин (30—120 мкм, макс. 220 мкм) и количество пор.

.....

Рис. 3. Микроструктура рабочей зоны образца набивной массы:

1 — зерна кубического ZrO_2 (заполнитель); 2 — тонкодисперсная связка (зерна моноклинного ZrO_2 и кубического ZrO_2); 3 — поры, трещины



Таким образом, химические, петрографические, рентгенофазовые исследования позволили установить механизм износа в реакторе пиролиза нефтепродуктов набивной футеровки из диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 , на фосфатной связке. В процессе службы в огнеупорной футеровке в результате объемных превращений, связанных с фазовыми переходами диоксида циркония, разложения фосфатов циркония и иттрия, образования карбидов циркония, происходит увеличение количества трещин и пор, приводящих к разупрочнению футеровки. Вместе с тем, указанные процессы не вызывают быстрого разрушения диоксидциркониевой набивной футеровки, и срок ее службы с небольшими промежуточными ремонтами составляет $\sim 2-2,5$ месяца.

Заключение

В результате объемных превращений, связанных с фазовыми переходами диоксида циркония, разложения фосфатов циркония и иттрия, образования карбидов циркония, происходит увеличение количества трещин и пор, приводящих к разупрочнению футеровки. Вместе с тем, указанные процессы не вызывают быстрого разрушения диоксидциркониевой набивной футеровки, и срок ее службы с небольшими промежуточными ремонтами составляет $\sim 2-2,5$ месяца.

Библиографический список

1. Rammed mix from zirconium dioxide stabilized by yttrium / [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko, A. G. Karaulov, I. G. Shulik] // Proceedings Unitecr-2003 Congress. ECO Refractory for the Earth, 19—22 Oct. 2003, Osaka, Japan. — Osaka, 2003. — P. 221—224.
2. Разработка и применение набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Композиційні матеріали : тези доповідей III міжнар. конф. — К., 2004. — С. 59.
3. Разработка набивной массы из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, на фосфатной связке / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Новые огнеупоры. — 2004. — № 4. — С. 68.
4. Применение циркониевых огнеупоров в футеровке реакторов производства технического углерода / В. В. Ивановский, Г. В. Бабич, В. В. Примаченко [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 26—27 апр. 2005 г. : тез. докл. — X. : Каравелла, 2005. — С. 8.
5. Ramming mix and products from zirconium oxide stabilized by yttrium oxide used for lining high temperature reactors. [V. V. Primachenko, V. V. Martynenko,

I. G. Shulik, T. G. Galchenko] // Proc. 48th International Colloquium on Refractories. Eurogress Aachen, Germany, 28 and 29 Sept. 2005. — Aachen, 2005. — P. 134—137.

6. Пат. 74643 Україна, МПК (2006) C04B35/48. Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, В. В. Мартиненко, І. Г. Шулик ; заявник і патентовласник ВАТ «Укр. н.-д. ін-т вогнетривів ім. А. С. Бережного». — № 20031211107 ; заявл. 08.12.2003 ; опубл. 16.01.2006.

7. Пат. 92808 Україна, МПК (2009) C04B35/48, C04B35/482. Високовогнетривка маса / В. В. Примаченко, І. Г. Шулик, Т. Г. Гальченко ; заявник і патентовласник ВАТ «Укр. н.-д. ін-т вогнетривів ім. А. С. Бережного». — № a200900072 ; заявл. 05.01.2009 ; опубл. 10.12.2010.

8. Изменение свойств диоксидциркониевой набивной массы на фосфатной связке после службы в агрегате крекинга углеводородов / В. В. Примаченко, В. В. Мартыненко, И. Г. Шулик [и др.] // Междунар. науч.-техн. конф. «Технология и применение огнеупоров и техн. керамики в пром-сти», 24—25 апр. 2012 г. : тез. докл. — Х. : ПАО «УКРНІО ІМЕНІ А. С. БЕРЕЖНОГО», 2012. — С. 42—43.

9. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония / Рутман Д. С., Торопов Ю. С., Плинер С. Ю. [и др.] — М. : Metallургия, 1985. — 136 с.

Рецензент к. т. н. Бабкина Л. А.