

FACTORES TECNOLÓGICOS QUE PROPICIARON DETERIORO INUSUAL EN TUBOS DE HORNO

TECHNOLOGICAL FACTORS THAT CAUSED UNUSUAL DETERIORATION IN FURNACE TUBES

Nelson Felipe Llovet de Armas^{1}, Briseida Fernández García²,
María Elena Casas Vázquez³ y Yichsy Rivera Beltrán⁴*

¹ Centro de Investigaciones del Petróleo, Churrucá no. 481 entre Vía Blanca y Washington, Cerro, La Habana, Código Postal 10200, Cuba.

Recibido: Septiembre 15, 2016; Revisado: Enero 10, 2017; Aceptado: Enero 24, 2017

RESUMEN

Un horno de refinería empleado en el calentamiento de petróleo crudo, presentó abundantes películas con espesores inusuales, sobre algunos tubos ubicados en la zona de convección, próximos a la pared del horno. El propósito de esta investigación consistió en identificar el tipo de corrosión y determinar las causas que dieron origen a la formación de las inusuales películas. Con el objetivo de dilucidar qué factores tecnológicos propiciaron este deterioro, se realizó la inspección visual del horno para evaluar su estado estructural. De los valores reportados por termopares, se obtuvieron los perfiles de las temperaturas de operación en zona de convección. Se caracterizaron las películas obtenidas empleando la técnica difracción de Rayos X y un microscopio metalográfico de luz reflejada. Los resultados evidenciaron abundantes depósitos entre los tubos de convección, que no pueden ser eliminados al no contarse con un sistema adecuado de remoción, problema acentuado, por la sustitución de antiguos ladrillos refractarios a modernos paneles monolíticos. Tal situación favoreció la formación de canalizaciones o zonas preferenciales, que propiciaron el aumento de la velocidad de los gases a alta temperatura y un incremento de la concentración del O₂, sobre tubos de baja aleación, factores que causaron comportamiento anómalo de las temperaturas de operación y formación de películas del tipo cascarilla de laminación, de estructuras macrocristalinas, constituidas por óxidos de hierro poco adherentes y espesores inusuales, resultados que evidencian una oxidación severa a altas temperaturas.

Palabras clave: horno, oxidación, zona de convección.

Copyright © 2017. Este es un artículo de acceso abierto, lo que permite su uso ilimitado, distribución y reproducción en cualquier medio, siempre que la obra original sea debidamente citada.

* Autor para la correspondencia: Nelson F. Llovet, Email: llovet@ceinpet.cupet.cu

ABSTRACT

A refinery furnace used for heating crude oil showed abundant pelicles with unusual thicknesses in some pipes located in the convection zone, next to the wall of the furnace. The purpose of this research consisted in identifying the type of corrosion and determine the causes that originated the formation of the unusual pelicles. With the objective of elucidating which technological factors propitiated this deterioration, a visual inspection of the furnace was carried out to evaluate its structural state. From the values reported as thermocouples, temperature profiles of operation in the convection zone were obtained. The pelicles obtained were characterized using the X-ray diffraction technique and a metallographic microscope of reflected light. The results showed several deposits among the convection tubes; which cannot be eliminated because there isn't an adequate system of removal. This problem is accentuated by the substitution of old refractory bricks by modern monolithic panels. Such situation favored the formation of canalizations or preferential zones that propitiated the increase of the velocity of gases to high temperature and a rise of the concentration of O₂ on low alloy steel pipes. These factors caused an anomalous behavior of the temperatures of operation and the formation of pelicles of mill scale type, of macrocrystalline structures, constituted for few adherent iron oxides and unusual thicknesses. These results show a severe oxidation in high temperatures.

Key words: furnace, oxidation, convection zone.

1. INTRODUCCIÓN

Los hornos utilizados en unidades de destilación atmosférica y vacío, son equipos industriales que transfieren el calor generado por la oxidación de un combustible, a un petróleo crudo o fracción de este. En estos hornos se distinguen dos secciones de calentamiento: radiación y convección.

Dentro de los tipos de corrosión más comunes a presentarse en hornos de refinería, se encuentra la oxidación a altas temperaturas en hornos. Esta afectación se encuentra limitada principalmente a la superficie exterior de los tubos, cuando son expuestos a gases provenientes de la combustión, exceso de aire y elevadas temperaturas, aunque el daño puede evidenciarse en otros elementos constructivos que estén expuestos a iguales condiciones. La API 571 (2003), señala que entre los materiales afectados por este tipo de corrosión se encuentran todos los constituidos en base hierro, incluyendo aceros al carbono y aceros bajo aleados, series de aceros inoxidable 300 y 400 y aleaciones base Ni, que también tienden a oxidarse en varios grados dependiendo de su composición y temperatura. La oxidación a altas temperaturas puede ser del tipo localizada o presentarse generalizada a lo largo del material en dependencia de la naturaleza de la película que se forma. Según lo abordado por Abuluwefa (2012), a temperaturas mayores de 575°C se detectan en el siguiente orden por su proximidad a la superficie metálica, los siguientes óxidos: wüstita (FeO), magnetita (Fe₃O₄) y hematita (Fe₂O). La proporción de estos óxidos cambia con la temperatura y presión parcial de oxígeno de acuerdo a lo expuesto por Abdelrahman (2005). A altas temperaturas el crecimiento de los óxidos puede ser tan rápido, que los esfuerzos compresivos resultantes son lo

suficientemente grandes para que la película se deforme y rompa como un mecanismo de alivio. En algunos casos la protección ofrecida por tales depósitos es baja.

La velocidad de los gases de combustión, su composición y turbulencia en la zona donde se presenta la oxidación, al igual que la temperatura, entre otros factores, afectan significativamente la cinética de la oxidación de los tubos.

Con el presente trabajo se investiga el tipo de corrosión y las causas tecnológicas que propiciaron la formación de inusuales películas sobre algunos de los tubos bajo aleados 5%Cr-0.5%Mo, ubicados en la zona de convección de un horno utilizado para el calentamiento de petróleo crudo, en la Unidad de Destilación Atmosférica y Vacío (UDAV) de una refinería.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Inspección visual al horno.

Por el método de inspección visual se examinó el estado estructural del horno y las películas que se forman en la superficie de los tubos. Las imágenes del horno y la muestra física de la película analizada, las suministraron el departamento técnico de la refinería.

2.2. Determinación de perfiles de temperaturas en zona de convección del horno.

Se obtuvo el perfil de temperatura de la chimenea y de la diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del petróleo crudo en la zona de convección, recurriendo a datos proporcionadas por termopares distribuidos en el interior del equipo. Los termopares tomados de referencia para las temperaturas de entrada y salida del petróleo crudo, fueron los ubicados en los tubos afectados en la zona de convección.

2.3. Caracterización de la película adherida a los tubos.

A una muestra de película desprendida de la superficie de un tubo, se determinaron las fases mayoritarias, empleando la técnica Difracción de Rayos X (DRX). El difractograma se obtuvo por el método de polvo, en un equipo Philips modelo PW-1710, con los siguientes parámetros de operación: Goniómetro Vertical, Sistema de focalización Bragg-Brentano, Radiación $K\alpha$ Fe, Filtro Mn, diferencia de potencial aplicada 30 kV, corriente anódica 20 mA, registro angular 6-80⁰ (2θ). El difractograma se registró según variante de medición punto a punto, paso angular de 0.05⁰ (2θ) a un tiempo de medición en cada posición angular de 3 segundos. La calibración del equipo se chequea con un patrón externo de silicio.

Las características morfológicas de las películas se observaron en el microscopio invertido de luz reflejada Modelo Axiovert 25 y se registraron las imágenes en cámara digital a color PANASONIC, acoplada al microscopio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Inspección visual del horno.

En la sección de convección del horno, se observaron abundantes depósitos originados por deposición de cenizas e inquemados, producto a la combustión de fuel oil en los quemadores. En la superficie exterior de los tubos próximos a la pared, se observaron

inusuales películas adheridas, figuras 1a) y 1b). En posteriorreparación realizada al horno al desmontarse estos equipos, se evidenciaron cantidades significativas de coque en su interior.



Figura 1. Películas adheridas a la superficie de los tubos en la zona de convección del horno

Las películas adheridas, de coloración variable en tonalidades de gris, son compactas, rígidas y duras al tacto. Su fragmentación longitudinal, se atribuye a un proceso de laminación. El espesor aproximado de la muestra obtenida, figuras 1c) y 1d), es de 5,0 mm, no obstante, el espesor de las películas varía en dependencia de su localización sobre la superficie del tubo.

3.2. Comportamiento de las temperaturas del petróleo crudo.

El deterioro del acero de los tubos, está relacionado directamente con condiciones anómalas de operación. A continuación, se muestran en las figuras 2a) y b), el comportamiento de la temperatura de chimenea y de la diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del petróleo crudo de la zona de convección.

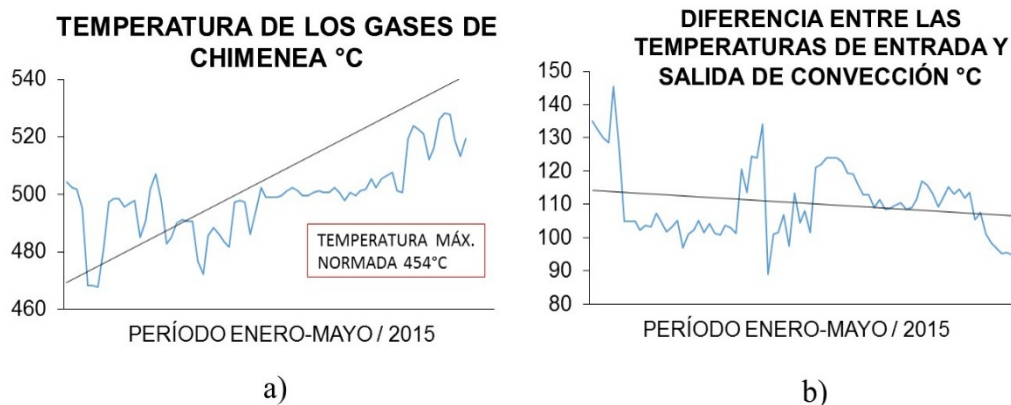


Figura 2. Comportamiento de las temperaturas del horno en la zona de convección.

En a) temperatura de los gases de chimenea y en b) diferencia de temperaturas de entrada y salida del petróleo crudo

Los valores de la temperatura de chimenea, figura 2a), se encuentran por encima de 454°C, valor máximo establecido en el reglamento tecnológico de la refinería. Su incremento gradual en el tiempo, es evidencia de la pérdida de transferencia de calor en la zona de convección, que implica menor diferencia entre las temperaturas de entrada y salida del petróleo crudo, figura 2b), comportamiento causado, por acumulación de

cenizas e inquemados que afectan la correcta distribución de los gases calientes en la zona de convección, y a la formación de coque en el interior de los tubos próximos a la pared del horno. Según lo abordado por (Martin y Barletta, 2001), la mayoría de los materiales porosos como el coque, son pobres conductores del calor, por esta causa la transferencia de calor al petróleo crudo disminuye, provocando un aumento de la temperatura en la superficie exterior del tubo.

3.3. Caracterización de las películas adheridas en los tubos.

3.3.1. Determinación de la composición química de los productos de corrosión empleando la técnica de DRX.

Se empleó la técnica de DRX para determinar la composición química de los productos de corrosión en muestra de película. La técnica mostró los siguientes resultados, figura 3.

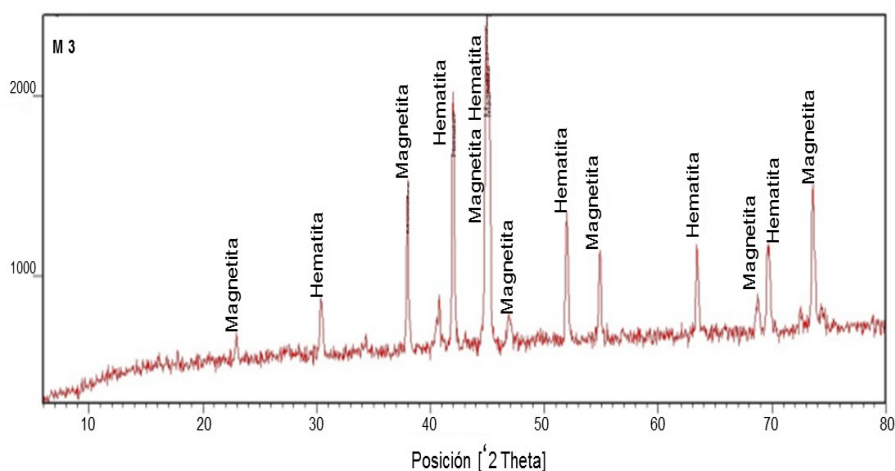


Figura 3. Diffractograma de la película empleando la técnica de DRX

El análisis del difractograma identificó como fases mayoritarias más probables, hematita (Fe_2O_3) y magnetita (Fe_3O_4). Los picos estrechos que identifican estos óxidos, evidencian presencia de macrocristales en sus estructuras a causa de la intensa oxidación. De acuerdo a la clasificación propuesta por Gulbransen y abordada por (Galvele y Duffó, 2003), que relaciona el espesor de las películas con sus propiedades generales, se establece que espesores de óxidos superiores a 0,1 mm, son del tipo batidura o cascarillas de laminación, de estructura macrocristalina y generalmente de pobre adherencia, lo cual se corresponde con lo observado en difractograma y en la inspección visual. Los macrocristales de los óxidos de hierro, Fe_2O_3 y Fe_3O_4 , sugieren exposición del acero a altas temperaturas y un medio oxidante cuyo aporte principal de acuerdo es: O_2 en exceso, reducción del vapor de agua a hidrógeno gas y del CO_2 a CO , de acuerdo a lo expuesto por (Grandmaison et al., 2006).

3.3.2. Análisis por microscopía óptica de la película adherida sobre superficie exterior de los tubos.

En la figura 4, las imágenes por microscopía óptica de la película, muestran la morfología de ataque por corrosión y capas claramente definidas.

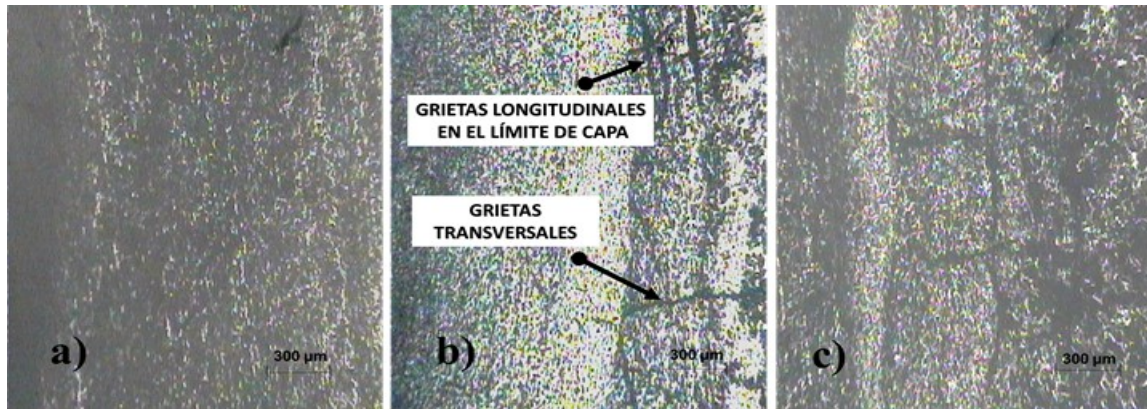


Figura 4. Aspecto morfológico de la superficie transversal de la película adherida sobre superficie exterior de los tubos.

En a) capa próxima al sustrato, b) zona límite entre capas y c) capa en la interface óxido/gas

La capa interna próxima al sustrato, figura 4a), muestra una superficie relativamente homogénea con baja concentración de defectos, a diferencia de la capa que corresponde a la interface óxido/gas, figura 4b) y 4c), que presenta una estructura superficial heterogénea con abundantes poros y estratificaciones longitudinales y transversales, a causa de grietas que se interconectan a través de los defectos presentes en la capa de óxido. (Proy y col., 2014) exponen que los óxidos de hierro del tipo Fe_2O_3 , crecen en forma de islas. Este mecanismo favorece la aparición de porosidades en las zonas externas, incrementando la superficie en contacto con el medio corrosivo, además plantean que la acción conjunta de altas temperaturas, tensiones residuales que se introducen por fluctuaciones térmicas y la diferencia entre el coeficiente de expansión del sustrato y la película de óxido, promueven la formación de grietas en los productos oxidados y causan delaminación, que desprotegen al material frente a una corrosión directa.

3.5. Factores tecnológicos que incidieron en el deterioro por oxidación de los tubos del horno.

Un cambio notorio en el diseño del horno, fue la sustitución de los ladrillos refractarios internos a paneles monolíticos, figura 5.

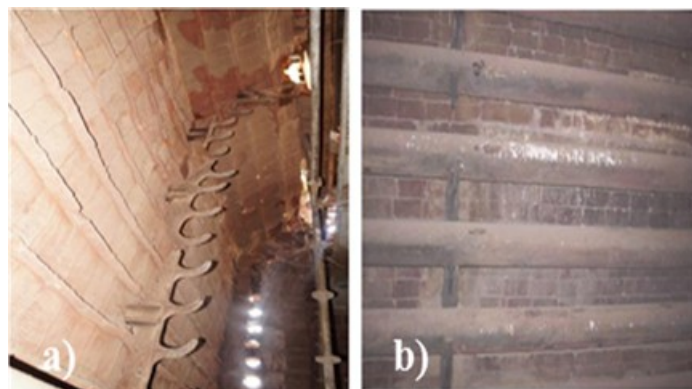


Figura 5. Revestimiento interno del horno. En a) paneles monolíticos y b) ladrillos refractarios

Debido a requerimientos para la preservación de los paneles monolíticos, se evita el uso de agua para la remoción de residuos sólidos que se acumulan sobre la superficie de los tubos en la zona de convección, método que se empleaba hasta el momento de la sustitución del refractario. Al no incluir en el diseño del hornoun sistema eficiente para evitar la deposición de productos de combustión como son cenizas e inquemados, se propició que estos obstruyeran el flujo de los gases calientes por la zona de convección, lo que causó zonas de circulación preferencial entre los tubos de convección y la pared del horno, figura 6.

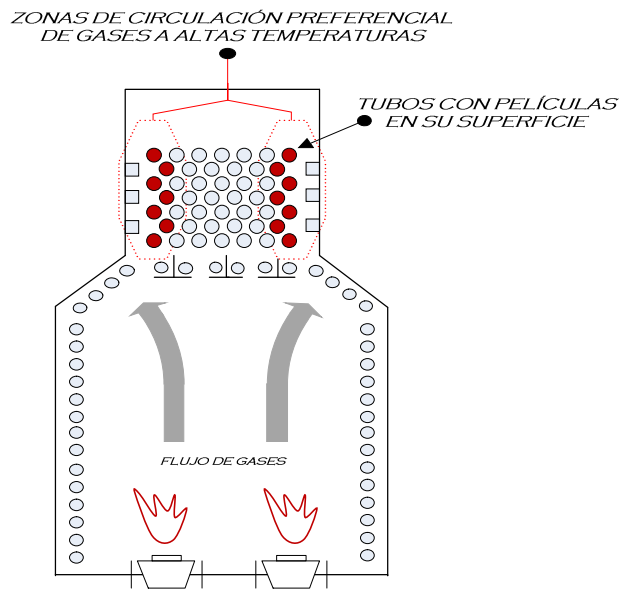


Figura 6. Representación gráfica del horno atmosférico donde se expone la ruta preferencial que siguen los gases a altas temperaturas en la zona de convección

El incremento de la velocidad de los gases calientes por zonas de menor resistencia al fluido, aumentó la temperatura y suministro de O_2 en un área de transferencia disminuida próxima a la pared del horno, condiciones que favorecen un incremento de las velocidades de difusión a través de la película de óxido de acuerdo a lo planteado por Federer (1986). Dichas condiciones propiciaron que el proceso de corrosión se intensificará por: tasas de reacción elevadas, generación de películas frágiles que no son capaces de soportar tensiones térmicas y productos carentes de carácter protector, lo que promovió la aparición de rutas de fácil acceso para el oxígeno, agudizando el proceso de degradación del material.

4. CONCLUSIONES

La investigación sobre la formación de inusuales películas sobre algunos tubos bajo aleado 5%Cr-0,5%Mo, en horno utilizado para el calentamiento de petróleo crudo, en la Unidad de Destilación Atmosférica y Vacío (UDAV) de una refinería, demostró que:

1. Las cenizas e inquemados obstruyeron el paso de los gases calientes entre los tubos de convección, lo que afectó la transferencia de calor y causó formación de flujos preferenciales en zonas próximas a la pared del horno.

2. Las películas halladas sobre la superficie exterior de los tubos próximos a la pared del horno, están constituidas por macrocristales de los óxidos magnetita y hematita, compuestos típicos de un proceso de oxidación del acero a altas temperaturas.
3. Las imágenes obtenidas por microscopía óptica de la película, mostraron la formación de una capa interna, con una superficie homogénea y compacta y una capa externa con abundantes defectos.
4. El significativo espesor de la película y los defectos observados en su estructura, evidencia el poco carácter protector de la misma.

REFERENCIAS

- Abdelrahman, S., High Temperature Corrosion of Steel Used in Petroleum Refinery Heater., Tesis presentada en opción al Grado Científico de Master en en Ciencias en Ingeniería Metalurgia y de Materiales, School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, Ankara, Turquía, 2005.
- Abuluwefa, H.T., Kinetics of High Temperature Oxidation of High Carbon Steels in Multi-component Gases Approximating Industrial Steel Reheat Furnace Atmospheres., International MultiConference of Engineers and Computer Scientists 2012, vol. II, March 2012, pp. 1664-1668, Disponible en: http://www.iaeng.org/.../IMECS2012/IMECS2012_pp.1664-1668.pdf
- API 571, AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Damage Mechanisms Affecting Fixed Equipment in the Refining Industry, API Recommended Practice 571: 2003, pp. 4-105, Washington, USA, 2003.
- Federer, J.I., Corrosion of materials by High-Temperature Industrial Combustion Environments-A Summary., United States of America (USA): OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. U.S. Department of Energy, 1986, pp. 45-46, Disponible en: <http://web.ornl.gov/info/reports/1986/3445601375869.pdf>
- Galvele, J.R., y Duffó, G.S., Degradación de Materiales-I. Corrosión., Vol. 1, UNSAM-CNEA, Corrosión, Instituto Sabato, 2003, pp. 2.1-2.19.
- Martin, G.R. and Barletta, T., Petroleum Technology Quarterly. Vacuum Unit Fired Heater Coking Avoid Unscheduled Shutdowns., 2001, pp. 119-125, Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/285007657_Vacuum_unit_firedheater_coking-avoid_unscheduled_shutdowns
- Grandmaison, E.W., Poirier, D., Matovic, M.D., Barnes, K.R. and Nelson, B.D., High Temperature Oxidation of Steel in an Oxygen-enriched Low NO_x Furnace Environment., IFRT Combustion Journal, Sept. 2006, No. 2006, Vol. 02, pp.1-5, Disponible en: http://www.industrial.combustion.ifrt.net/paper_download.html?paperId=71.
- Proy, M., Utrilla, M.V. y Otero, E., Estudio del comportamiento del acero 2.25Cr-1Mo frente a los fenómenos de oxidación cíclica e isoterma., Revista de Metalurgia, Vol. 50, No. 1, January-March, 2014, pp. 2-9.