

# 硫黄回收炉类设备耐火衬里失效原因浅析

唐昕 彭宛 周蓉 缪晖

中国石油集团工程设计有限责任公司西南分公司, 四川 成都 610041

**摘要:** 硫黄回收是天然气处理工艺中将脱硫单元附属生成的酸气回收制成硫黄的单元, 装置设备中介质  $H_2S$  含量高、温度高, 需在设备内部设置耐火衬里。以国外某重点工程中硫黄回收装置的再热炉、尾气焚烧炉耐火衬里耐压/抗折强度过低产生失效为例, 通过目测、回弹仪测试、力学试验测试、试验模型等试验对比和理论分析, 提出了耐火衬里在设计、施工中应注意的问题, 对今后工程中耐火衬里材料的选型、施工有一定的参考意义。

**关键词:** 硫黄回收; 耐火衬里; 耐压/抗折强度

DOI:10.3969/j.issn.1006-5539.2014.04.22

## 0 前言

硫黄回收是天然气处理工艺过程中将脱硫单元附属生成的酸气回收制成硫黄的单元。天然气经脱硫单元出来的酸气主要含有  $H_2S$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$  及少量烃类等, 为满足环境保护要求, 应全部回收其中的  $H_2S$ , 并转化为元素  $S_8$ 。

克劳斯硫黄回收法是目前广泛使用的硫回收法, 它是热反应和催化制硫的一种工艺方法。再热炉、尾气焚烧炉等高温燃烧设备是硫黄回收单元的重要设备, 直接关系到整个工程的投产和安全运行。经理论计算, 炉内燃烧区域温度可达  $2050\text{ }^\circ\text{C}$ , 炉壁的耐火衬里常被高温破坏<sup>[1]</sup>。因此耐火衬里的质量成为设备安全运行的关键, 其设计通常对耐火衬里材料的理化性能指标(如耐火度、荷重软化温度、耐压/抗折强度等)要求很高。

## 1 试验对比

国外某重点工程的再热炉、尾气焚烧炉耐火衬里材料的技术要求见表 1, 其参考标准为 GB 50474-2008《隔热耐磨衬里技术规范》<sup>[2]</sup>、JC/T 498-1992(1996)《高强度耐火浇注料》<sup>[3]</sup>和 GB/T 2994-2008《高铝质耐火泥浆》<sup>[4]</sup>等。

### 1.1 目测

现场采用某浇注料(下称品牌一)浇注的再热炉、尾

表 1 国外某重点工程的再热炉、尾气焚烧炉耐火衬里材料技术要求

衬里名称	再热炉、尾气焚烧炉耐火衬里
衬里形式	高强度耐火浇注料
$Al_2O_3$ /(%)	$\geq 94$
$Fe_2O_3$ /(%)	$\leq 0.35$
导热系数 $/(W \cdot (m \cdot K)^{-1})$	$\leq 1.7(1000\text{ }^\circ\text{C})$
烧后线变化率 $/(%)$	$\leq \pm 0.5(1500\text{ }^\circ\text{C} \times 3\text{ h})$
体积密度(110 $^\circ\text{C}$ 烘干密度) $/(kg \cdot m^{-3})$	$3000 \pm 50(110\text{ }^\circ\text{C})$
耐压/抗折强度(110 $^\circ\text{C}$ 烘干) $/MPa$	$\geq 40/6.0$



图 1 目测重质料品牌一拆模前表面质量

气焚烧炉的耐火衬里。2012年9月5日开始浇注, 6日完成, 8日拆模, 拆模后外观检查底部出现较大的孔洞, 表

收稿日期: 2014-01-03

基金项目: 中国石油天然气集团公司重点工程资助项目(S 2010-14 E)

作者简介: 唐昕(1981-), 男, 四川遂宁人, 工程师, 硕士, 主要从事压力容器设计和分析设计工作。



图 2 目测重质料品牌一拆模后表面质量



图 3 品牌一拆模后用手就可剥落

面质量较差，未达到设计要求和引证的标准规范的规定，需修补，拆模前后耐火衬里目测情况见图 1、2。部分衬里表面结构疏松，用手就可剥落，未形成强度，见图 3。

### 1.2 回弹仪测试

为查明原因，对现场采用品牌一已浇注的 1 台再热炉和 3 台尾气焚烧炉，用 ZC 3-W 型无线数字回弹仪进行了表面回弹测试，即混凝土抗压强度的无损检测。在

常温下对每台设备每列模具按上下左右的顺序进行测试，测试结果见表 2。

由表 2 的数据可看出，耐火衬里的表面强度不均匀，技术要求中材料耐压强度为 110 °C 烘干后大于 40 MPa，但是由于材料表面耐压强度过低，即使烘干后强度有所增加，也不能达到要求的 40 MPa。故已浇注的 4 台设备的耐火衬里不合格。

表 2 再热炉和尾气焚烧炉耐火衬里表面耐压强度回弹仪测试结果表

设备	耐压强度 / MPa																							
	再热炉施工 完成时间 28 d 后						尾气焚烧炉(一) 施工完成时间 15 d 后						尾气焚烧炉(二) 施工完成时间 5 d 后						尾气焚烧炉(三)施工 完成时间 1 d 后					
检查部位	一列	二列	三列	四列	五列	六列	一列	二列	三列	四列	五列	六列	一列	二列	三列	四列	五列	六列	一列	二列	三列	四列	五列	六列
上	20	28	16	14	19	16	-	14	-	14	-	-	18	16	22	24	34	14	11	12	13	14	14	24
右	17	20	24	16	18	15	14	11	13	16	16	13	20	20	16	16	16	11	14	-	12	14	15	18
右二	-	12	11	11	-	-	-	-	12	-	14	-	-	-	-	-	12	11	18	12	12	12	23	16
下	11	-	11	11	11	-	18	16	16	18	18	16	-	-	-	-	-	-	23	24	30	30	30	26
左一	13	15	12	-	13	13	12	12	-	11	-	19	18	14	14	14	14	12	20	17	22	18	17	16
左二	-	12	11	11	11	-	14	13	16	-	-	16	12	15	24	19	28	16	21	22	16	20	19	26

注：“-”为 10 MPa 以下，回弹仪无数字显示。

### 1.3 力学试验测试

将再热炉和尾气焚烧炉的施工标准试块 (40 mm×40 mm×160 mm) 在烘干机中 150 °C 烘 24 h，并进行耐压/抗折强度试验。抗折实验机见图 4，耐压试验机见图 5。再热炉和尾气焚烧炉施工标准试块耐压/抗折强度见表 3。

从表 3 显示两组试块耐压/抗折强度差异较大，第一组好于现场回弹仪测试的结果，初步判断是施工制作过程中造成的差异，两组试块均不能满足技术要求中耐压/抗折强度大于 40/6 MPa 的规定。



图 4 抗折试验机



图5 耐压试验机

表3 再热炉和尾气焚烧炉施工标准试块耐压/抗折强度

设备试块	抗折强度 /MPa	耐压强度 /MPa
再热炉施工完成时间 50 d, 烘干机中 150 °C 烘 24 h 的标准试块 (40 mm × 40 mm × 160 mm)	5.4	38.6
		36.6
	6.6	40.2
		38.2
	5	36.0
尾气焚烧炉施工完成时间 20 d, 烘干机中 150 °C 烘 24 h 的标准试块 (40 mm × 40 mm × 160 mm)	2.4	8.4
		11.1
	2.3	9.0
		10.9
	1.7	11.3
	9.2	

#### 1.4 试验模型

现场采用品牌一的浇注料 1:1 制作了炉内耐火衬里模型,严格按照厂家的配方和制作工艺,在自然养护 3 d 后,取样打磨成 40 mm×40 mm×160 mm 的标准试块,烘干机中 110 °C 烘 24 h 后进行耐压/抗折试验。制作的耐火衬里模型见图 6。



图6 制作的耐火衬里模型

取出耐火衬里试验模型中制作的 6 个标准试块进行耐压/抗折强度试验,试验结果见表 4。耐压强度平均 40.45 MPa,抗折强度平均 7.1 MPa,满足技术规格书中对耐压/抗折强度的要求。

表4 试验模型打磨成的标准试块烘干后耐压/抗折强度

设备试块	抗折强度 /MPa	耐压强度 /MPa
试验模型自然养护 3 d, 打磨成的标准试块后烘干机中 110 °C 烘 24 h, 标准试块 (40 mm × 40 mm × 160 mm)	6.0	39.1
		42.2
	6.8	40.8
		38.8
	7.2	38.4
		41.3
	7.9	41.1
		40.5
	7.9	38.5
		38.5
	7.2	42.1
		44.3

#### 1.5 耐火衬里品牌比选

采用现场两种品牌的耐火浇注料进行常温耐压/抗折强度的比选,共进行 6 组试验,自然养护 3 d,烘干机中 110 °C 烘 24 h 常温耐压/抗折强度比较见表 5。

表5 品牌测试烘干后耐压/抗折强度

耐火材料	平均抗折强度 /MPa	平均耐压强度 /MPa	密度 / (kg·m <sup>-3</sup> )
品牌二	≥11.7	77.3	3 068
品牌一	6.3	49	3 059
品牌一+品牌二的外加剂	8.7	66.9	3 107
配合比水泥为 10.6%	4.73	35.5	3 059
配合比水泥为 9.6%	4.23	33	3 059
品牌一取消外加剂	4.63	38.2	2 940

注:品牌二为尾气烟囱用重质浇注料。

由表 5 检测结果可知,前三组满足技术规格书的要求,其中第一组数据中耐压/抗折强度数据明显好于其他组;后三组不能满足技术规格书的要求。

## 2 理论分析

a) 已浇注 4 台设备的耐火衬里耐压/抗折强度均不合格,需重新浇注。

b) 炉内衬里分上、下侧分开施工,同一台设备浇注中总有一侧相对较好。

c) 完全按品牌一的配方和施工要求制作的试验模型试块,从测试结果看满足技术规格书的要求。

d) 品牌二的浇注料 110 °C 烘干的耐压/抗折强度的数据,满足技术规格书的要求。

e) 技术规格书引用标准和 GB 50211-2004 《工业炉砌筑工程施工及验收规范》<sup>[5]</sup>中对耐火衬里的要求性能参数的对比见表 6。

技术规格书中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量为 94%,110 °C 烘干的耐压强度 40 MPa,抗折强度 6 MPa,数值偏低,建议将来工程

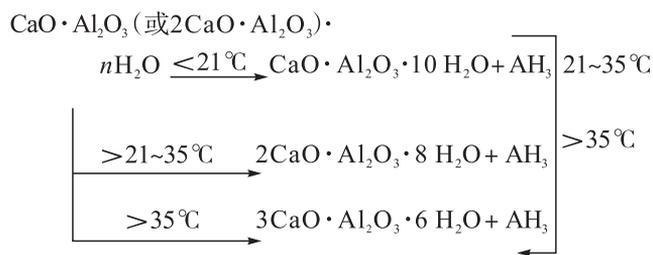
表 6 各规范标准中对于耐火衬里性能参数对比

标准名称	GB 50474-2008《隔热耐火衬里技术规范》	JC/T 498-1992(1996)《高强度耐火浇注料》	GB/T 2994-2008《高铝质耐火泥浆》	GB 50211-2004《工业炉砌筑工程施工及验收规范》
型号	高耐磨 A 级	优等品	GN-90 P	DL-80
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(%)	≥85	≥93	≥90	≥80
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(%)	≤1.0	-	-	-
导热系数 / (W·(m·K) <sup>-1</sup> )	-	-	-	-
烧后线变化率 / (%)	≤0~-0.3	≤0.5	-5~+1	≤±1
体积密度 (110℃ 烘干密度) / (kg·m <sup>-3</sup> )	2 950	2 900	-	-
耐压 / 抗折强度(110℃ 烘干)/MPa	≥80/10	≥80/8	≥-/2	≥40/6

中炉类关键设备在保留其他参数不变的情况下,材料的耐压/抗折强度提高为 60/8 MPa。

f) 对与水泥结合的浇注料在浇注、养护过程中,由于铝酸盐水泥特性,环境温度大于 35℃ 可能会造成结合强度降低。

水泥和浇注料水化时生成的水化物随养护温度变化而不同,在养护温度 21℃ 以下时生成水化物主要是 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·10 H<sub>2</sub>O(CAH<sub>10</sub>)和铝胶(AH<sub>3</sub>),在养护温度 21~35℃ 之间生成水化物主要是 2 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·8 H<sub>2</sub>O (C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>)和铝胶(AH<sub>3</sub>),在养护温度 35℃ 以上时生成水化物主要是 3 CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O(C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>)和铝胶(AH<sub>3</sub>),见下式。



在常温下,只有 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 是稳定水化物,CAH<sub>10</sub> 和 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 均为亚稳定水化物,随着时间延长,温度升高,它们均转化为 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>,这种转化会引起所结合

的浇注料强度下降,其原因是:

CAH<sub>10</sub> 和 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 为六方针状或片状水化物,而 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 为立方粒状水化物,C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 结合强度不如 CAH<sub>10</sub> 和 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub>;

CAH<sub>10</sub>、C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 和 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 的真密度分别为 1.72、1.95、2.53 g/cm<sup>3</sup>,因此由 CAH<sub>10</sub> 和 C<sub>2</sub>AH<sub>8</sub> 转化为 C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> 时胶结物相中空隙率增大,胶结物的结合面积下降导致强度下降;

氧化铝凝胶(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·aq)转化为结晶时,会出现密度增大,所结合的浇注料空隙率增大,使结合强度下降。

### 3 结论

a) 国外某重点工程选用的耐火衬里材料是高氧化铝浇注料。根据理论分析可知,水泥浇注养护过程的温度条件是相当苛刻的,必须控制在小于 35℃,在规范要求中,明确规定施工过程的温度为 5~32℃。国外沙漠地区夏季气温高,虽然在进行耐火衬里浇注施工采取了降温措施,但环境温度超过 35℃ 甚至更高的情况较多,时间也较长,导致浇注后自然养护期间耐火衬里强度下降。

b) 现场环境温度明显下降,在无日照情况下温度低于 30℃ 对浇注过程有利。

c) 因水泥成型为放热反应,而热量对于水泥成型后的常温强度不利,制作新的模具(底部模具改小并留排气眼、制作预留孔模具等),在水泥成型后应迅速拆除模具对保证耐火衬里的强度也有利。

#### 参考文献:

- [1] 王 澎. H<sub>2</sub>S 对天然气处理设备的腐蚀及相应对策 [J]. 天然气与石油, 2010, 28(2): 34-36.  
Wang Peng. Corrosion of H<sub>2</sub>S on Natural Gas Processing Equipment and Corresponding Countermeasures [J]. Natural Gas and Oil, 2010, 28(2): 34-36.
- [2] GB 50474-2008, 隔热耐磨衬里技术规范[S].  
GB 50474-2008, Technical Specification for Heat-insulation and Wear-resistant Linings[S].
- [3] JC/T 498-1992(1996), 高强度耐火浇注料[S].  
JC/T 498-1992 (1996), High-strength Casting Refractory [S].
- [4] GB/T 2994-2008, 高铝质耐火泥浆[S].  
GB/T 2994-2008, High Alumina Refractory Mortars [S].
- [5] GB 50211-2004, 工业炉砌筑工程施工及验收规范[S].  
GB 50211-2004, Specifications for Construction and Acceptance of Industrial Furnaces[S].