

石油化工设备设计参考资料

大型合成氨装置用材及腐蚀

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

石油化工设备设计参考资料

大型合成氨装置用材及腐蚀

上海化学工业设计院石油化工设备设计建设组

一九七四年三月

目 录

1. 蒸汽甲烷转化炉的金属学经验.....	1
2. 猪尾管用材.....	9
3. 热量回收换热器的改进.....	14
4. 废热锅炉故障.....	18
5. 吸收 CO_2 和 H_2S 的饱和沸腾钾碱液对钢材的腐蚀.....	23
6. 热碳酸盐系统中的缓蚀剂.....	28
7. 热碳酸盐系统的腐蚀.....	34
8. 脱碳系统的腐蚀控制.....	42
9. 热碳酸钾系统用填料.....	47
10. 高压离心压缩机环路.....	53
11. 合成氨装置的腐蚀及其分析、防治.....	59
12. 24 个转化制氢装置腐蚀问题调查	65
13. 34 个转化制氢装置材料和防腐调查	95
14. 进口合成氨及尿素装置主要设备用材简介.....	118
附图：日本“三菱重工”电渣熔铸炉管生产的有关图片.....	157

1. 蒸汽甲烷转化炉的金属学经验

【摘要】 美国加利福尼亚壳牌公司的 martinez 炼厂加氢装置日产 64,000,000 呎³氢气的蒸汽甲烷转化炉经过四年半操作后有些冶金和腐蚀方面的经验。问题包括次级集合管开裂，次级集合管钟形接口开裂，猪尾管腐蚀，猪尾管设计，炉板开裂，热电偶套管泄漏，蒸汽过热器损坏及转化炉管检验等。这些经验有助于避免其它炉子材料的失效。

导 言

加利福尼亚 martinez 壳牌石油公司炼厂制氢装置一九六六年投产。其蒸汽甲烷转化法设计能力是日产 64,400,000 呎³的 96.9% H₂。原料气包含炼厂废气和天然气。制氢步骤如下：

1. 原料气压缩
2. 脱硫
3. 蒸汽甲烷转化
4. 变换
5. 脱 CO₂
6. 甲烷化
7. 氢气压缩

本文仅涉及蒸汽甲烷化炉管，即上面第三项的问题。

转化炉由两个有耐火层的炉体及接连于其顶部的共用的对流段组成。其每一侧包括七组，每组各有十七根，共 119 根长 43 呎内径 5 $\frac{7}{8}$ " 的内装触媒的管子。管内是一种环状外径 3 $\frac{1}{4}$ " 内孔 1 $\frac{1}{4}$ " 的镍触媒。触媒装满炉管并以不锈钢锥形篦子支承。炉子为辐射式烧嘴炉型，共有 588 个侧部烧嘴全部为抽吸式 (inspiring) 短焰型，和 84 个自然通风 (natural draft) 烧嘴。

对炉管的传热主要靠辐射。在对流段烟道气依次通过 24 根转化用蒸汽盘管，16 根蒸汽过热盘管，24 根蒸汽发生盘管及 40 根锅炉给水盘管。辐射段的所有管子的外径都是 6 $\frac{5}{8}$ " 长 92 呎。

转化反应使烃转化为氢、一氧化碳、二氧化碳、甲烷和过量蒸汽的混合物。转化反应所需要的 300 磅/吋² (表压) 的蒸汽流经转化炉对流段的蒸汽预热盘管，在与原料气混合之前被预热至 870°F (465°C)，见图 1。蒸汽和烃的混物流经对称的管道到辐射段装有触媒的炉管内。吸热转化反应在这些管内发生，245 磅/吋² (表压) 和 1,400°F (760°C) 产品气体自炉底部，炉管下部流经猪尾管进下集气管后再进入一个内部绝热的碳素钢制集气总管。这种气体在进入自然循环的废热锅炉后被冷至 770°F (410°C) 并产生 600 磅/吋² (表压) 蒸汽。然后气体自废热锅炉流到变换器及本装置的其他部分。

转化炉遇到的金属学和腐蚀方面的经验和体会将按以下各题加以讨论：

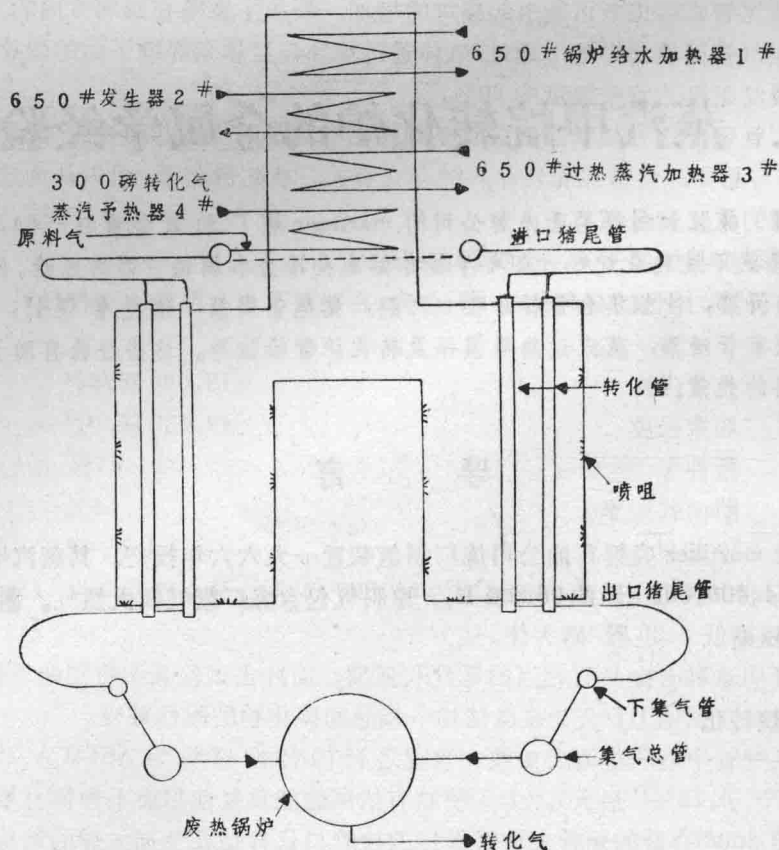


图1 转化炉示意图

- 一、下集气管开裂
- 二、下集气管钟形接口开裂
- 三、猪尾管腐蚀
- 四、猪尾管设计问题
- 五、炉板开裂
- 六、热电偶套管法兰泄漏
- 七、蒸汽过热器失效
- 八、反应管检验

讨 论

一、下集气管开裂

在炉子开工前初次试气压时,铸造后未经加工的下集气管泄漏了。 $\phi 8\frac{3}{4}$ "(外径) $\times \frac{1}{2}$ "(最大壁厚)的集气管是离心铸造的ASTMA-297HT(15%Cr, 35%Ni, 0.35~0.75%C)材料,而钟形接口和弯头是同样材料静态浇铸的。猪尾管与集气管的连接是承插焊于集气管中。在每根集气管上有十七个深 $\frac{7}{16}$ "的承插孔,是在集气管液压试验后钻出的。着色渗透检验发现有很多表面裂纹,既有靠近焊缝的也有远离焊缝的。据认为大部分裂纹是浇铸时的“热裂”造

成的。继焊上猪尾管之后也有可能引起裂纹的增加。裂纹主要是在圆周方向的。这些表面裂纹在猪尾管和集气管间填角焊缝下通过,气体通过承插口经填角焊缝下面的裂纹而泄漏出来。金相检查发现裂纹深度达管壁厚度的 20%。

在下集气管管壁上这种枝状晶间裂纹是焊接后在高温时受冷却而发生“热裂”的典型裂纹,“热裂”通常与晶界的熔析式脆性晶界的存在有关。在此情况下,可以认为这与半连续的、脆性的、枝晶间的碳化物金相有关。

不过,有些裂纹与焊接无关,裂纹就在铸造时发生。

一种有“热裂”敏感性的材料例如 HT 合金,在室温下也有脆性。这种材料在室温下的机械性能如下:

抗张强度	79,000 磅/吋 ²
屈服强度	49,000 磅/吋 ²
延伸率	17%
断面收缩率	14%
V-却贝	7.5 呎-磅

在 ASTM 标准中规定:最小抗张强度为 65,000 磅/吋²,最小延伸率为 14%。此外,我们认为 V-却贝值以不低于 20 呎-磅为佳。

抗张试验证明这种合金具有相当的延性和强度,而冲击试验表明特别缺乏韧性。这种显著的室温脆性进一步证明 HT 合金显微结构中枝晶间碳化物的脆性效应。

十四根下集气管中有三根需要更换。权宜之计的替换材料为 ASTM A-297HT 的改型 (21%Cr, 33%Ni, 0.25%C 最大)。为了使原有猪尾管能重复使用而不须额外增加一段管材,集气管装配是用 800# 合金的短管安放式焊接的接管口代替钻孔及插入焊的结构。

自开车以来,全部下集气管是满意的,没有要求额外的检修,不过对于新的下集气管或替换的备件推荐用轧制的材料。

二、下集气管钟形接口开裂

开车约三年后计划停车时因炉子运转中不易更换热电偶而在下集气管出口端装了新的温度计套管接口。这个新开口在集气管出口端弯头上原来开口的位置的 180° 处。该 $\phi 8''$ 弯头与 $\phi 8'' \times \phi 16''$ 的钟形接口相连接,钟形接口又与集气管相连,见图 2。

在非离心浇铸的 ASTM-297HT 不锈钢制铸造弯头上焊接新的温度计套管法兰时,有一环状裂纹在一个钟形接口上出现。内套是由厚度为 $1\frac{1}{2}''$ 的离心浇铸的 HT 不锈钢制成,与钟形接口的小端(厚约 1'')相填角焊接。在内套和钟形接口之间绝热。在全部 14 个钟形接口填角焊根上进行射线检验并注意了环向裂纹。

正常操作时,钟形接口的小端温度约 1,400°F,内套管焊缝处约 800°F,而钟形接口的大端温度为 300°F。据认为裂纹发生的原因是因为内套管(1,400°F)与钟形接口(800°F)焊接处大的温度梯度导致的应力。裂纹被认为随炉子每一开停车周期而有所发展。在一根内套管上也发现过环向裂纹。

对静态浇铸的钟形接口好坏两个部位静态浇铸钟形接口射线检验发现缺陷的部位,靠近离心浇铸的内套管上的至裂纹处进行了金属学试验。好的套管部分的抗张强度符合 ASTM 要求。但坏的套管部分及钟形接口(好坏两部分)不符合标准的强度要求(59,900 对 65,000

磅/吋²)。除那个坏的套管部分外所有试样都符合最小延伸率的要求。V-却贝冲击试验是在 75°F 和 350°F 进行的。静态浇铸钟形接口的试样冲击值低至 1 呎-磅。钟形接口试样金相检验证实了射线检验发现缺陷的部分存在有裂纹。在靠近主裂纹的内套管上也有延伸裂纹。

上述报导表明即使是铸造状态 HT 合金也是一种相对脆性的材料, 允许的最小延伸率为 4%。但在操作高温下将进一步降低其韧性及抗拉强度。HT 合金在 1,500°F 范围内为二次碳化物沉淀所脆化。虽然差别很小, 但离心浇铸的 HT 合金比静态浇铸下的室温冲击性能优越。一般说来, 这种合金对裂纹是敏感的, 而承受高的应力, 一般焊接连接能够预料是会发生裂纹的。

铸造钟形接口气割切除裂纹部分, 磨光后在最低预热至 800°F 下用 Inconel-182 焊条进行补焊。补焊应用着色渗透和射线检验。有四个钟形接口的裂纹环向位于或靠近修补焊缝, 这些钟形接口换上了新的锻造 800# 合金制钟形接口, 该 800# 合金就是前面推荐的用以代替铸造合金制下集气管的那种锻造材料。原厚度为 1/2" 外径为 8.75" 的内套管用厚度为 1/8" 的 304 型不锈钢所代替。

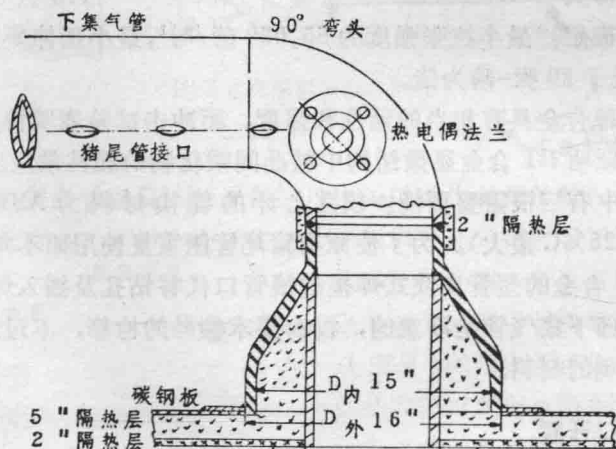


图 2 下集气管锥体简图

三、猪尾管的腐蚀

开车后约二个月, 有几根 800# 合金猪尾管因铝制保温箱熔融并与猪尾管形成合金而坏了。合金化导致条件苛刻一侧产生的麻坑穿透了猪尾管管壁。由此造成的着火虽然很小, 但是要求停车更换这些猪尾管。从反应管出口到下集气管的连接猪尾管组合件要求绝热以保存热量, 保护人体及使炉的外侧免于受热。最初的猪尾管设计是一个一个单独绝缘的。由于猪尾管间距限制及猪尾管同炉底间距的限制, 将每一组下集气管所连的管子要装在一个绝缘箱内, 整个绝缘箱改用 304 型材料。

上述替换上去的 800# 合金猪尾管没有如规定的那样进行固溶退火。使用不到二年, 金属学试验与检验表明这些猪尾管已严重地膨胀。卡规测量表明管子膨胀了 12%。金相试验发现膨胀较严重的那些猪尾管的晶界上已产生裂缝, 在基体金属包括其内表面上也观察到很多裂纹。有时, 这些裂缝开始互相联结形成较大的间距。

新的 800# 合金管的名义壁厚是 145/1,000", 膨胀严重的管壁厚度是 121/1,000", 管内

外表面晶界损伤各约 $8/1,000''$ ，在余下的 $105/1,000''$ 厚度上有很多上面说过的裂纹。相邻的经过固溶退火的 800* 猪尾管则没有蠕变、蠕变损伤或膨胀。

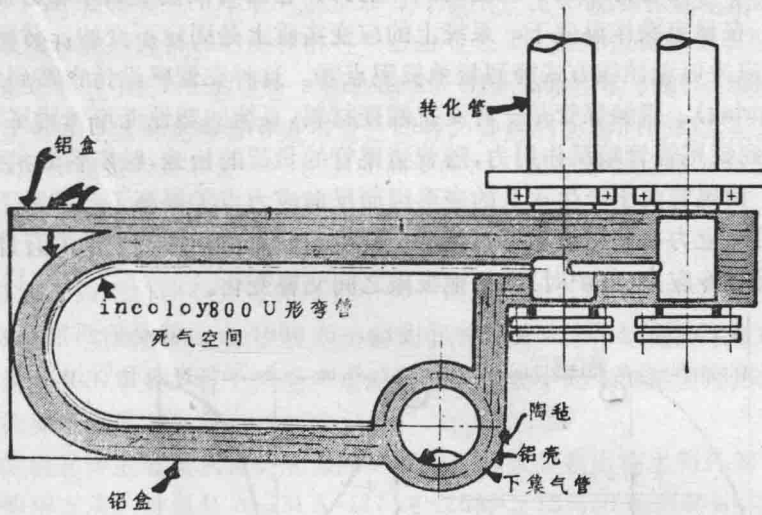


图3 猪尾管隔热盒简图

四、猪尾管的设计问题

运转约一年以后，炉子设计者将炉子出口端猪尾管与反应管连接可能发生的问题告诉了我们。在原设计时猪尾管连接没有考虑操作中发生的所有情况。特别是对转化炉内装有触媒的炉管设计成两排相互交错，因受热不均发生弯曲而顶、底两端都偏转使猪尾管产生应力的情况在设计中是没有考虑到的，见图4。

对此严重问题着手调查研究以决定是否应该采用校正措施。从现场测得的数据表示出管子的弯曲范围。这个情况使炉子设计者对由猪尾管所产生的应力进行理论上的计算。在 Martenez 厂的炉子当满负荷时测出弯曲的炉管的平均端部偏转角度约为 1.0° 。由于热膨胀的结果，管子偏转和其他盘管器集气管的变位计算得出在出口端的猪尾管的应力约为 $40,000$ 磅/吋²。这应力是产生在猪尾管和触媒管下端连接处。最大的偏转角度约为 1.7° ，与此相对应的总应力约为 $69,000$ 磅/吋²。这些假定数据是依据完全的弹性分析得出。

图5有助于说明应变引起的应力现象。它概括描述了炉膛温度——时间曲线和相对应的应力——时间曲线。点①代表炉子初次

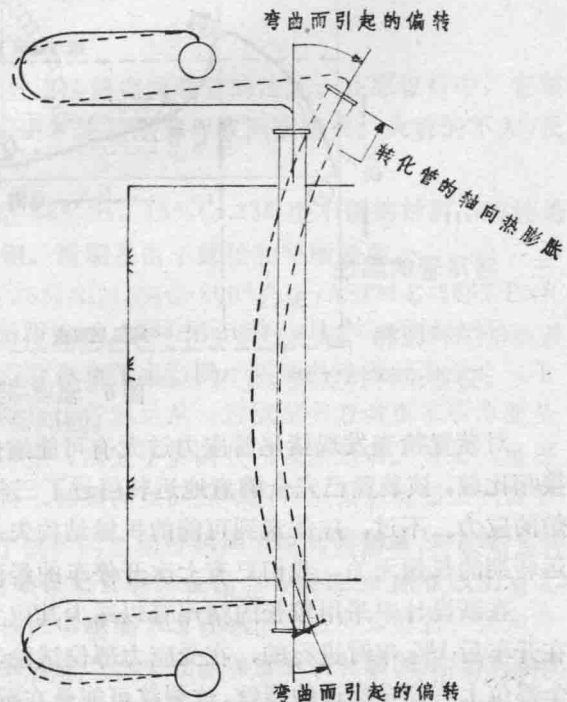


图4 转化管的弯曲

开车前管子系统的情况，这时，系统处于常温下其应力为零。当炉内热量增加，炉膛温度升高。因此，猪尾管、触媒管及集气管金属温度升高，随着产生热膨胀位移，触媒管就弯了。这种位移的结果，管子系统构件经受了应变(伴有应力)，它的增加直至如点②所描述的炉子达到操作温度为止。在稳定操作温度下，系统上的应变实质上是固定不变的，材料的蠕变使应力降低而松弛，此应力以渐伸线方式降到松弛极限点③。这种在管路设计中常碰到的现象，叫做“自弹”(Self-Spring)。因触媒管是一种高抗蠕变材料，系统的塑性变形为猪尾管所吸收。但是，因触媒管仅受到猪尾管管端反作用力，随着猪尾管的负荷的松弛，触媒管的负荷也松弛了。炉子冷却(停车)，猪尾管由于产生永久的变形因而反向应力点④提高了。常温下是不考虑蠕变的，如停炉时的冷应力在屈服点以下，就不会发生塑性流动。随着炉子的开停车，管子系统中的应力水平将在冷应力(停炉时)和松弛极限之间交替变化。

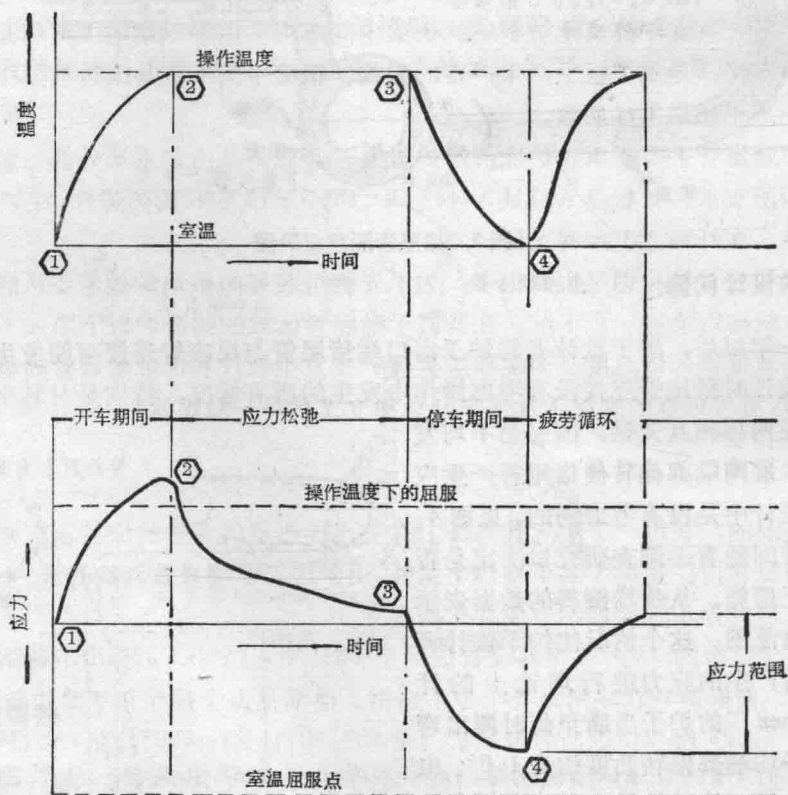


图5 温度-时间-应力曲线

对装置检查发现猪尾管应力过大有可能缩短运转寿命。曾与一类似设计的制氢转化炉直接相比较，该装置已完全满意地运转超过了三年，虽然它的猪尾管的应力水平是大于 Matinez 炉的应力。不过，应注意到可能的机械结构失效是与开停车(冷热循环)次数有关，而与实际运转期的长短无关。我们已有七次开停车的经验。

在新设计中采用较长的猪尾管以减少其应力，并已推荐替换到 Matinez 炉上去，替换是在开车后 1¼ 年时进行的，在受应力部位试验表明裂纹是象所预期那样发展。事实上，在一个部位上有完全穿透的裂纹，这裂纹可能是在拆卸时产生的，因在操作时并没有泄漏的迹象。

加长的猪尾管包含了对原有 800# 合金管材和新的 800# 合金管材的焊接。预料到旧材料

的敏感性，因此焊了包括新旧两种材料的试样进行显微检查，没有发现裂纹。其焊接程序被确认对旧的管材不须预先固溶退火。焊根部焊缝时是用钨极气体保护焊。此焊接程序避免收缩针孔形成。为了清静及防止有害气体，使用了氩气。其余部分焊缝是用 Inconel 182 电焊条以金属极气体保护焊完成的。

由于不希望再在 HK-40 触媒管上进行焊接，因此则在旧的 800# 合金猪尾管的小短节上进行焊接，这要在仔细对此短管节进行着色检查，并进行必要的修理之后才进行。焊后进行射线检验。

自改装后没有发生什么问题。

五、炉板开裂

运转两年后，发现炉外支承炉板结构钢梁中间下沉。由于钢梁的下沉引起脆的炉板支承不均匀而瓢曲不平，导致炉板上产生严重的裂纹。钢梁中间下沉是因过热。据认为是因有猪尾管保温箱使那里通风不足所致。

这炉子的触媒管主要支承在炉底部的炉板上。其载荷是由在水箱外部与触媒管顶部相连接的弹簧吊钩所支承。炉板是 ASTM A-447-II, 25%Cr 12%Ni 耐热铸件，在炉板上是用 5" 厚的纤维来隔热，在纤维之上砌耐火砖。

更换炉板和校直结构钢梁用费很多。为了安装组装好的整块炉板需要从触媒管上割下猪尾管。为减少结构钢梁进一步下沉，在暴露于触媒管区域的铸造炉板下填入 Kaowool 纤维和触媒管绝热以减低该区域温度。为缓和炉板进一步发生裂纹和保证触媒管的稳定性，新安装了 12 吋槽钢带有可调节的螺纹千斤顶来分别独立支承每一触媒管。

六、热电偶套管接口法兰泄漏

如上面述及的，在每一下集气管弯头上有一连接热电偶套管的法兰。在原设计中，它被放在猪尾管保温箱内。这除不易更换热电偶外，由于法兰泄漏导致两次着火。火着的不大，没有受到损害，但对停车与检修不方便并化费很大。

2,500 磅/吋² 级的 1½" 热电偶套管法兰是 33%Ni, 15%Cr 330 型不锈钢材料。螺栓是 304 型不锈钢，而椭圆环状垫圈是 347 型不锈钢。泄漏是由于螺栓和垫圈松弛。

新的 1½" 2,500 磅/吋² 级凸面带颈法兰是 35%Ni, 15%Cr 800# 合金/ASTM B-566 WPNIC 材料，在固溶退火后装在相对于原法兰 180° 的位置上，大气中受空气冷却。椭圆环型垫圈改为凸面缠绕垫圈。缠绕垫圈为 CGI-25F 型 Inconel 绕到 Inconel 环上，螺栓材料未改变。

自热电偶套管接口检修改进后没有出现什么问题。

七、蒸汽过热器失效

有过两次情况，一次是蒸汽过热管因积结了锅炉的水垢过热产生应力而爆破，导致紧急停车，烟道气蒸汽过热盘管包括四根平行的长 92 呎的翅片管。两根是 6 吋的 SCH40, ASTM A-106B 级，一根是 6 吋的 SCH40, ASTM P-1 级钢，一根为 P-5 级钢。

两次爆破都是发生在 A-106B 级管子上。相间的白的和黑的的水垢层，X 射线衍射分析为碳酸钠和硫酸盐与氧化铁的混合物，堆集在管子内表面上。在爆破点水垢厚 ⅝"。在靠近爆破处管子壁厚已减少了 27%。

由于汽包设计不佳，蒸汽夹带固体而产生结垢。汽包中水面实际上是在控制指示水面以下。结果，连续排污的下降管开口实际上位于汽包的水面以上，使汽包中水的固体含量很高。造成大量的夹带物。

重新调整了安装水面控制器的位置，更换了装于汽包内的包括净化器等新的内件，改正其缺陷。全部过热盘管换了用同样材料作的新件。

改装及新的内件已排除了蒸汽夹带的问题。这为改装前后所做的几个蒸汽纯度分析所证实。未发现进一步的问题。

八、触媒管

炉内包括 238 根 5 $\frac{1}{8}$ " (内径) \times 7" (外径) \times 43' 长的 25%Cr, 20%Ni 含 C 0.40% ASTM A-297HK 改型，内表面为铸态，外表面用喷铁粒处理的离心浇铸触媒管。

运转两年后，在离炉顶和炉底各 5 呎的部位取样做金属学试验。没有发现炉管有任何晶界氧化。在管内表面上发现沿晶界深约 150 密耳的收缩裂纹。据认为这些裂纹是在浇铸时产生的。没有管子因蠕变而失效。这归功于仔细地控制了诸如压力及温度等操作条件。触媒管的表面温度起报警作用，每班用光学高温计观测。操作者通过窥视孔来观察管子。

装置运转约三年半以后，当观测温度时，在一管子上发现一条 3 吋长和两条 1 吋长的纵向裂纹。裂纹喷出很小的火苗，将这一组触媒管的原料气切断，但用蒸汽在管内循环，未停车即将此损坏了的触媒管隔断。

测量触媒管外径是在 1,100°F 用一个“通过-不通过”的 U 型直径测量卡规装在一 6 呎长的杆上进行的。卡规通过窥视孔插入炉内，从热侧到冷测很快地测量管径，然后抽出炉外，测量约用 15 秒钟。

管子裂纹处的外径约 7.18 吋，膨胀约 20%。所有其余管子在同样高度上卡量出最大读数为 7.14 吋，膨胀约 1%。由于测量粗略而不太准确，我们没有判定裂纹是不是蠕变的结果。对此损坏的管子自炉内取出后将进行金属学检验。

译自“API Proceedings Division of Refining, 1971”, p. 636~653,

北京石油化工总厂设计院译

2. 猪尾管用材

R. E. Avery 及 H. L. Valentine (国际镍公司)

【摘要】 近来对转化炉猪尾管用钢包括 Incoloy 800 的损坏的研究, 已得出重要经验, 为今后高温管材系统的设计及制造提供参考。

在过去的一年中, 用于合成氨造气的转化炉猪尾管发生了一系列的损坏, 包括 Incoloy 800 在内。

近来, 转化炉操作温度及压力有所提高, 虽然这些提高导致了损坏, 但对损坏的其他原因的调查研究, 已经得出一些另外的重要的经验。为今后高温管材系统的设计、制造提供参考。

基本材料

一般说来, 石油化工的高温用钢的基本质量要求是抗氧化、抗硫、抗渗碳、抗腐蚀以及在所使用的温度下有一定的机械强度、热疲劳强度及持久强度性能等。另外, 材料必须可焊和可成型的。

Incoloy 800 能符合所有的要求。然而合金必须在正确的条件下使用, 并须有适当的技术工艺来制造, 以获得在转化炉使用条件下的最大的使用寿命。

因为在这种高温条件下(1,100°F 以上) 结构材料的设计应力通常以蠕变和持久强度为基础。持久强度的不足往往是猪尾管损坏的最普通的原因。

分析在六种不同情况下猪尾管的破裂已表明其材料是在不正当的条件下也即持久强度低的情况下破坏的。合金 800 的管子制成有三种状态: 钢厂退火 (mill-annealed), 固溶退火及挤压制成。挤压制成的性能近似于固溶退火的性能, 因为挤压工艺是在固溶退火的温度下进行的。为得到最大的持久强度, 合金必须是固溶退火或挤压的。

对于象猪尾管这样大小的管子一般为 1¼ 或 1½ 吋, 壁厚 40 或 80 线规 (Schedule) 通常是冷拉制成的钢厂退火材料。如果设计应力是基于固溶退火材料的蠕变和持久强度的, 则管子使用前必须进行固溶退火。上述所提的六种情况的损坏, 可以发现是由于材料没有恰当的热处理。实验室的检验指出钢厂退火的材料的最大能承受的温度是 1,900°F。对固溶退火的合金 800 至少要求 2,000°F。

在制造猪尾管时应首先决定制成材前进行固溶退火还是制成材后进行固溶退火。这大部分还取决于冷加工工作包括成型过程的冷加工及最大的使用温度。

冷加工对性能的影响

如果猪尾管是在成型前进行固溶退火, 不管是在钢厂进行还是制造单位进行, 都必须确

定冷加工对持久性能的影响。

实验室的试验指出：冷加工量高达 25% 合金 800 在再结晶温度以下使用时对其持久强度没有不利影响。冷加工材料的持久性能示于表 1 上。

冷加工在低于金属的再结晶温度下进行同样会在随后的热处理中影响其晶粒生长。

表 2 所示为合金 800 冷加工的一些断裂试验。持久试验的试样晶粒大小指出，冷加工 25% 的固溶退火的材料再结晶温度为 1,400°F—1,600°F 之间且可能是在 1,550°F 之上。此种材料因而可在低于 1,550°F 的温度下使用而不失其持久强度。当在更高的温度下使用时，材料必须在成型后再行固溶退火。

在制造猪尾管时，约有 10% 的弯曲冷加工。材料冷加工到这种程度的再结晶温度大约是 1,725°F。然而须记住，再结晶温度是大约的数字，且实际操作时也无法调整到一个精确的温度，因此在决定设计应力和操作温度时必须使用一个安全系数。

猪尾管如果使用温度在 1,500°F 以上，大致再结晶温度为 1,725°F，推荐在成型后进行固溶退火。

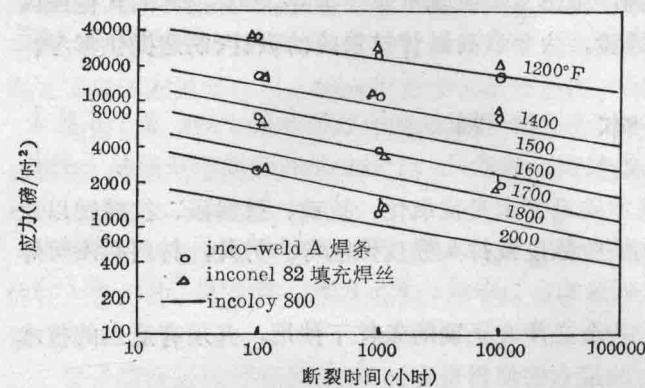


图 1 焊缝金属与固溶或挤压的 Incoloy 800 的持久强度

表 1 合金 Incoloy 800 冷加工的断裂寿命 (材料冷加工前进行固溶退火，试验在 1,500°F 及 8,800 磅/吋² 下进行。)

冷变形 (%)	断裂时间(小时)
0	41.9
2	41.6
10	130.3
25	175.6

特性的确定

保证材料是否有所要求的特性，第一步应了解它正确的成分。这最好的办法是按企业(如 ASTM、ASME 等)的标准购买。

这些标准所允许的化学成分方面的变化，不足以引起特性的大的变化。

在温度高于 1,300°F 时，固溶退火的材料持久寿命大约是钢厂退火材料的两倍。所以在使用管子时最重要的是要确定材料是否是固溶退火的状态。这有几种方法来实现：

确定材料真实状态的最可靠的方法是在系统操作温度下进行断裂试验。双倍于使用条件的持久试验是不实际的，因为转化炉一般都是设计使用 10 年以上的。在实际使用的温度下，但增加了应力来进行持久试验为确定材料的状态提供了切实可行的办法。

另一种可以用来显示出材料状态的试验是晶粒的大小。这办法虽不象持久试验那样可靠，但却是较经济和节省时间的。

目前还未遇到这样的报告，即晶粒大小为 ASTM 五级(平均直径 0.0025 吋)或更粗的合金 800 没有固溶退火的持久特性。当然在某些例子中，细晶粒的材料同样有高的持久强度。被断言为适当固溶退火处理过的且仍旧是细晶粒的材料可用上述所说持久试验来检验。

焊接金属

选择母体材料的许多标准也可适用于判断石油化工用高温焊接材料。另外在选择焊接材料及焊接工艺时还应考虑材料的高温下的强度和耐腐蚀性以及其它因素如可焊性、焊缝设计、夹渣的去除、制造系统的设计等。

持久性能

通常用于连接 Incoloy 800 管材的焊接用材料 (Incoloy 82 填充金属及 Inco-Weld A 焊条) 示于图 1。一般这些焊接用材料的持久强度要比 Incoloy 800 高 (在石油化工中常遇到的温度下)。

轧制的材料, 如合金 800 显示出在很宽的温度范围内好的持久断裂延性。焊接用金属的持久断裂延性一般比其相应的轧制的母材要低些。不锈钢与 Incoloy 合金成分的焊缝的持久断裂延性一般要比母材低 5% 或更多。

在设计高温管材系统时, 对焊缝金属的低持久断裂延性须有较清楚的了解。整个系统应这样设计, 即焊缝应在低的持久断裂延性影响较小的地方。一般包括将焊缝放在高温下变形最小的地方。

例如: 具有纵焊缝的水平位置的管子应将焊缝朝上比朝下好。如果焊缝朝下, 在高的使用温度下, 管子将下弯, 焊缝随同母材将被拉长, 当焊缝达到它的持久断裂延性时, 将产生裂纹而损坏。而焊缝朝上, 管子下弯时, 焊缝金属拉伸的量就大大减少。

热疲劳

焊接金属的热疲劳强度比轧制母材低。高的镍含量改善了焊缝的抗热疲劳性能。焊缝上含镍高的一种金属代替了另一种含镍低的金属, 从而提高了焊缝的使用寿命。当然设计通常需要修改, 以使焊缝能承受热疲劳的苛刻条件, 获得应有的寿命。

热疲劳基本上也是一个应力问题, 这种应力初始是热冲击而引起的温度梯度的结果, 虽然热疲劳损坏在发生时形状简单, 如圆棒形, 随后几何形状变化得复杂, 范围也大了, 就趋向于损坏。

修改设计, 减少热疲劳损坏, 焊缝应放在低应力地区。当焊缝处于转角处或断面形状尺寸经常变化的地区, 则引起焊接处应力集中; 还有焊接的缺陷诸如: 咬边、未焊透、有焊接弧坑以及过分的加强焊等都会进一步削弱焊缝。

在制氢炉的淬冷 (quench pot) 段发现热

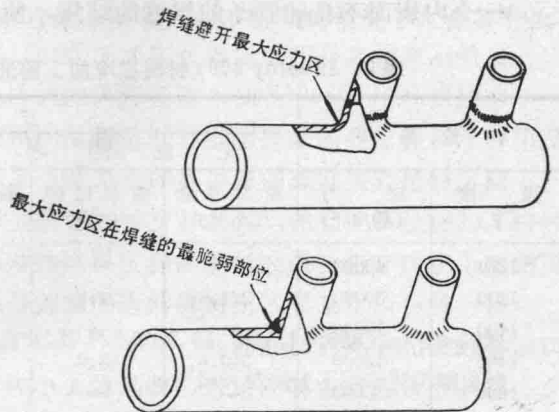


图 2 焊缝置于热疲劳损坏不易发生的低应力地区的例子

疲劳损坏是由于设计不当而引起的。图 2 所示的设计特别容易引起热疲劳而破坏。该图还示出设计的修改，将焊缝放在较有利的位置。

焊接夹渣的腐蚀

在高温下（通常高于 1,300°F）及在某些外界条件下，焊缝中的夹渣将引起严重的腐蚀。在氧化性的环境中，夹渣流动性增加，并强烈地腐蚀金属^[1]。在还原性的环境中，夹渣不断地吸收硫，引起母体金属的硫化。

几年前在东海岸炼油厂，积聚在夹渣中的硫引起制氢炉管的破裂。Incoloy 800 使用 Inco-Weld A 焊条焊接，在使用的头一个月炉膛的硫含量没有很好控制，其浓度达到 260 加伦/100 立方英尺，在焊缝周围形成一层坚硬的腐蚀残渣。仅使用一个月后炉管即破裂。

用喷砂法去除疏松的夹渣和腐蚀残渣，露出象金属一样的片层，分析此片层，为 11% 的总硫以硫化铬、硫化铬铁、硫化镍的形式出现。焊缝金属和母体金属都被腐蚀，管子铲除去高硫层后进行修理补焊。

这个事实表明应彻底除去焊缝外的所有焊渣，焊渣最好用磨削或喷砂法除去。

此事实还表示出，底层的焊缝最好不用包药皮焊条，因为很难从里边清除干净。无法清理的且可能曝置于腐蚀介质中的底层通常使用气体保护焊工艺，如气体保护钨极弧焊或气体保护金属极电弧焊。

渗 碳

某些石油化工工艺中，特别应注意的是乙烯的生产，最容易在炉管的内壁结焦。管内壁表面如粗糙和不连续，则加速结焦。焊根内表面如有过量的加强部分，沟纹或未焊透，就使得这个地方迅速结焦。在焊缝处过量的结焦将引起焊缝金属及附近的母材的渗碳。同样积聚引起金属温度的升高。温度的升高是因为一层焦碳就象一层保温层一样阻碍了工艺气流对其的冷却作用。在清焦的时候，在将所有的焦碳烧去前，焊缝须在这个温度上停留较长的时间，这两个因素都将引起焊缝及结焦区母材的断裂寿命的缩短。

一个内表面不良的管子的焊缝的结焦，使在某些地方出现选择性的焊缝金属的损坏。

表 2 Incoloy 800 (材料在冷加工前进行固溶退火)冷加工对断裂性能的影响

试验条件		冷 加 工 前					
		无 应 变		25% 拉 伸 应 变		晶 粒 大 小	
温 度 (°F)	应 力 (磅/吋 ²)	断裂寿命 (小时)	断裂延伸 (%)	断裂寿命 (小时)	断裂延伸 (%)	时	ASTM 级别
1200	40000	—	—	379.7	3.0	0.006	2½
1200	30000	221.9	24.0	—	—	—	—
1400	18000	—	—	674.2	4.0	0.006	2½
1400	12000	340.6	63.0	—	—	—	—
1600	6000	—	—	174.4	36.5	0.001~0.007	7½~2
1600	5000	364.9	31.0	—	—	—	—
1800	3000	234.9	36.0	52.1	46.5	0.0025	5

焊 接 技 术

钨极气体保护电弧焊工艺广泛地应用于转化炉管底层焊道中,这种工艺生产的焊口,焊透性好,无夹渣,根部焊层外表好。转化管尺寸通常在 $3\frac{1}{2}$ ~6吋之间,很易使用钨极气体保护电弧焊来焊接。

在某些浇铸不锈钢转化管中,底部焊层可不加填充金属;但如果焊口两边是锻造的 Incoloy 800 则须加填充金属。填充金属可用一种消耗性嵌条或人工把它加入接口中的方法来实现。

消耗性嵌条可用各种形状,某些常见的形状有 E.B 环, Grinnell 环, Kellogg 环和 Y 环。Y 环广泛地用于制氢转化炉子^[3]。不管所用的嵌条是什么样的, Inconel 82 填充金属的成分是较好的。

开口对焊设计和人工加填充金属的钨极气体保护电弧焊工艺广泛地应用于根部焊层中,坡口设计标准系斜度 $37\frac{1}{2}^\circ$,钝边 $\frac{1}{16}$ 吋,根部间隙 $\frac{1}{8}$ 吋。键孔(keyhole)技术用于根部焊层中,用这种技术时,根部焊层是这样形成的:在溶坑中完全焊透,退开电弧,加入填充金属,然后又把电弧移向新的位置,并重复这种程序。重叠交叉应尽可能地少,因为过多的熔化金属会影响焊透性而且使判断射线照片时带来困难。这种技术要求较小的焊接电流,一般为 90A,使用一种直径为 $\frac{3}{32}$ 吋的 Inconel 82 填充金属丝。

用消耗性嵌条或人工加填充金属法焊接,都须在管子内部充以惰性气体。使用人工加填充金属法焊接大型转化管时,有时也可不充惰性气体。不充惰性气体的焊口内侧由于氧化而起皱,在焊接过程中有时也会受氧化的干扰。焊口表面上的氧化层一般是很薄的,焊层一般也是好的,但是不充惰性气体保护的焊缝更容易结焦。

一般地转化管的焊道的填充焊是用包药皮焊条,常用的是 Inco-Weld A 焊条。当使用包皮电焊条时,焊道上的夹渣应全部清除。

制氢转化炉系统的猪尾管的焊接不同于转化管的焊接,这些管子直径小,一般只有 $1\frac{1}{2}$ 吋,虽然结焦不是什么问题,但焊缝通常承受严重的弯曲应力。如经得住这种应力,根部内表面应尽量光洁而且只能稍稍凸出。

钨极气体保护电弧焊应用于猪尾管的根部焊层中,并且也希望用这种工艺。消耗性嵌条法或人工填充金属法都可以使用,对小直径管而言嵌条法较好。不管任何情况下,最好管内充以惰性气体来保护以获得最好的根部表面。

参 考 文 献

[1] Pease, G. R., Welding J., 35, p. 469-S, (1956).

[2] Moore, K. L., Corrosion, 16, p. 26t, (1960).

[3] Johnson, C. W., Welding J., 44, p. 277, (1965).

译自“C.E P.” Vol. 64, No. 1 (1968), p. 89~92,

泸州天然气化工厂 罗明端译校

3. 热量回收换热器的改进

J. A. Moore

【摘要】 关于热回收交换器现存的很多问题,可因正确应用高合金材料而解决。

近年来由于很多原因(经济原因也是其中之一),热量回收换热器的应用愈来愈广,带来了重重困难。工艺蒸汽的温度和压力愈来愈高,使这项设备愈来愈难以设计。

本文讨论的热回收装置称为输送管交换器,用以使 80 磅/吋², 1,650°F 的炉气冷却至约 520°F,同时产生 600 磅/吋²的蒸汽。图 1 为其示意简图,图中注明汽包的高度。还可以看到每小时生产蒸汽约 73,000 磅的大型水管和蒸汽管线。循环率估计为 8 或 9 比 1。

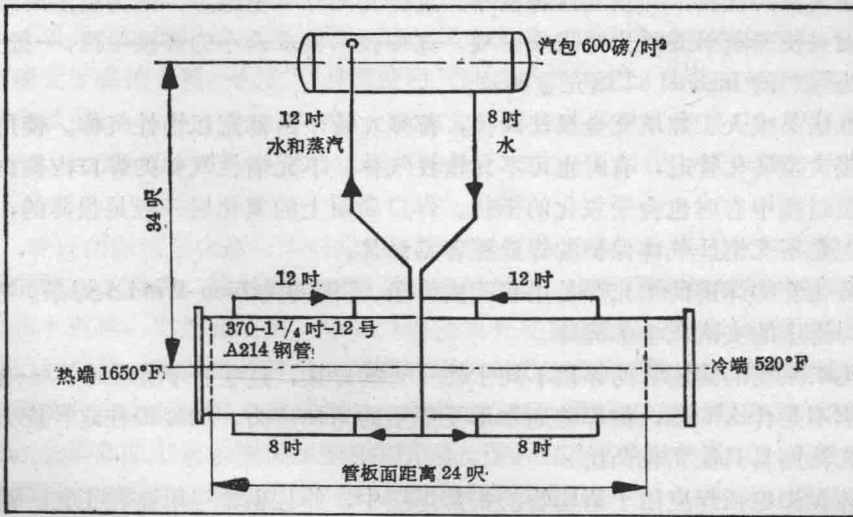


图 1 热回收系统

图 2 为设计良好的管板(花板)设施,水力学设计和传热性能均属优良,但原来的设计人员忽略了管束的热端,导致在运行约一年之后就告损坏。

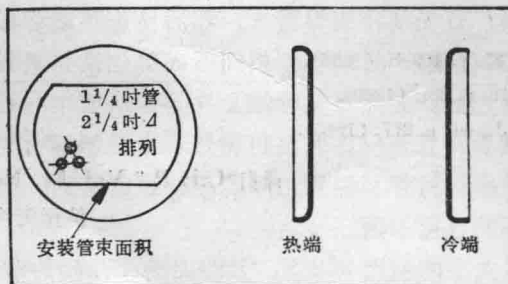


图 2 管板设施和断面