

2011NIAN YALI RONGQI SHIYONG GUANLI XUESHU HUIYI LUNWENJI

2011年 压力容器使用管理学术会议 论文集

中国压力容器学会 编
合肥通用机械研究院



合肥工业大学出版社

2011 NIAN YA LI RONG QI SHI YONG GUAN LI XUE SHU HUI YI LUN WEN JI

2011年

压力容器使用管理学术会议 论文集

中国压力容器学会 编
合肥通用机械研究院



227556

广西工学院鹿山学院图书馆



d227556

合肥工业大学出版社

本书是 2011 年压力容器使用管理学术会议的论文集萃,主要反映了我国压力容器使用管理方面的研究成果、技术发展动向、检测检验、失效分析和工程实践经验,具有很强的实用性,对我国压力容器的使用管理具有指导意义。

本书适用于全国石油化工、炼油、化工等行业的工程技术人员,以及从事压力容器研究、制造、使用、检验、安全监察的科技人员、高等院校的专业教师等。

图书在版编目(CIP)数据

2011 年压力容器使用管理学术会议论文集/中国压力容器学会 合肥通用机械研究院编. —合肥:合肥工业大学出版社,2011.3

ISBN 978-7-5650-0496-4

I. ①2… II. ①合 … III. ①压力容器—学术会议—文集 IV. ①TH49-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 063224 号

2011 年压力容器使用管理学术会议论文集

中国压力容器学会 合肥通用机械研究院 编

责任编辑 孟宪余 马成勋

出版 合肥工业大学出版社

地址 合肥市屯溪路 193 号

邮编 230009

电话 总编室:0551—2903038

发行部:0551—2903198

网址 www.hfutpress.com.cn

E-mail press@hfutpress.com.cn

版次 2011 年 3 月第 1 版

印次 2011 年 5 月第 1 次印刷

开本 889 毫米×1194 毫米 1/16

印张 9.5

字数 287 千字

印刷 合肥学苑印务有限公司

发行 全国新华书店

ISBN 978-7-5650-0496-4

定价: 60.00 元

如果有影响阅读的印装质量问题,请与出版社发行部联系调换。

目 录

1. 热壁加氢反应器材质裂化研究及运行对策	朱瑞松(1)
2. 重整装置国产板壳式换热器内漏原因分析与修复	奚冬兴等(10)
3. 复杂介质环境下的承压设备的失效分析探讨	陈学东等(15)
4. 炼油厂氯化铵腐蚀探讨	顾望平(26)
5. 前期循环加载历史对 316H 不锈钢蠕变变形的影响研究及其 寿命预测	范志超等(37)
6. 钛冷凝器设计、制造关键技术及高效化研究	张 莉等(45)
7. 复杂特种设备系统流动腐蚀预测及工程应用	偶国富等(54)
8. 复合甲基二乙醇胺(MDEA)冷却器开裂机理分析	董雪林等(63)
9. 加氢反应器堆焊层裂纹高温在线声发射监测	蒋 俊(71)
10. TOFD 检测技术在压力容器检验中的应用	阎长周等(89)
11. 脱硫化氢汽提塔顶回流罐脱水包缺陷分析和检测	董卫华等(97)
12. 新型高效换热器在石油化工生产中的应用	徐宏等(102)
13. 基于风险的承压设备管理	吕运容等(111)
14. 风险检验技术在加氢装置定期检验中的应用	邢 丽(124)
15. 板壳式换热器特点分析	朱玉华(133)
16. 关于定型锅使用中出现问题及解决方法的探讨	张 杰(139)
17. 加强压力管道监管工作保证压力管道安全使用	黄顺德(144)

热壁加氢反应器材质裂化研究及运行对策

朱瑞松

(中国石化扬子石化有限公司, 江苏南京 210048)

摘 要: 简单介绍某装置热壁加氢反应器的基本情况, 叙述热壁加氢反应器的选材、检验情况、材料劣化特征及相关检测试验成果, 说明在操作中, 尤其是开停车时, 应采取的防止劣化现象加剧的运行对策, 并对反应器寿命评估工作提出了见解。

关键词: 热壁; 加氢反应器; 材质劣化; 研究; 对策

Research on Material Deterioration and Operation Countermeasures of Hot-wall Hydrogenation Reactor

Ruisong Zhu

(Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, Jiangsu)

Abstract: In this paper, the basic information of hot-wall hydrogenation reactor is briefly introduced, material selection, inspection, material deterioration characteristics and related inspection/testing results of hot-wall hydrogenation reactor are described, which indicate that during the operation, especially in shutdown or startup, operation countermeasures should be taken for preventing aggravation of deterioration phenomenon, and opinions on assessment work of reactor life are given.

Keywords: Hot wall; Hydrogenation reactor; Material deterioration; Research; Countermeasure

1 概 况

加氢技术是炼油工业的一项重要技术, 其核心设备是加氢反应器。由于热壁加氢反应器在高温、高压及临氢环境下工作, 材料会产生回火脆化、氢腐蚀、氢脆、堆焊层剥离和开裂等劣化现象, 一旦加氢反应器失效, 其后果不堪设想。随着炼钢水平的提高, 人们并没有放松对反应器材料劣化的研究, 而是针对反应器劣化开展研究, 采取相应运行对策, 以减缓劣化程度, 延长反应器使用寿命。某装置加氢裂化采用美国联合油公司专利技术, 共有 5 台反应器, 其基本情况见表 1。

表 1 加氢裂化装置反应器基本情况

位 号	DC-101A	DC-101B	DC-101C	DC-102	DC-103
名 称	精制反应器	精制反应器	精制反应器	裂化反应器	裂化反应器
规格(mm)	$\phi 4285 \times 234$	$\phi 4277 \times 230$	$\phi 3200 \times 230$	$\phi 4269 \times 226$	$\phi 3521 \times 157$
壁厚(筒体/封头)(mm)	234/167	230/167.5	230/167.5	226/167.5	157/112
壳体材质	12CrMo910	12CrMo910	12CrMo910	12CrMo910	12CrMo910

(续表)

位 号	DC-101A	DC-101B	DC-101C	DC-102	DC-103
衬里材质	TP347	TP347	TP309L+ TP347	TP347	TP347
衬里厚度(mm)	3.5	3.5	4.5+5.5	3.5	3.5
操作/设计/ 试验压力(MPa)	17.12/18/ 23.4	16.85/17.7/ 23.01	17.12/18/ 23.4	16.6/17.44/ 22.67	16.6/17.44/ 22.71
操作/设计(°C)	427/442	427/442	427/442	427/442	394/409
制造厂	JSW	JSW	JSW	JSW	JSW
投用日期	1989.10	1989.10	1993.10	1989.10	1989.10
累计运行 时间(y/h)	21.5/172000	21.5/172000	18/144000	21.5/172000	11.5/172000

2 材料

2.1 基材

热壁加氢反应器长期在高温、高压、临氢的苛刻环境下工作,作为影响材质劣化的主要因素是操作温度和氢气压力,这些因素将可能使材料出现回火脆化、蠕变脆化、氢腐蚀和氢脆等现象,因此要求制作该反应器的钢材应该具备良好的高温性能和优越的抗氢腐蚀性能。一般要满足:(1)作为描述材料内质特性的致密性、纯净性和匀质性三方面要优良,尤其对较厚或大断面钢材更为主要;(2)要满足设计规范要求的室温及高温力学性能;(3)抵抗在高温临氢环境下长期使用的环境脆化。API 提出高温高压临氢用钢限,即“临氢作业用钢防止脱碳或开裂的操作极限”的 Nelson 曲线,该图中每一种钢的相应曲线下方为该温度和氢分压下的使用安全区。为满足以上要求,实际工作中常选用各种各样的 Cr-Mo 钢,如 1Cr-0.5Mo、1.25Cr-0.5Mo、2.25Cr-1Mo、2.25Cr-1Mo-0.25V、3Cr-1Mo 或 3Cr-1Mo-V 钢等。该装置热壁加氢反应器的材质为 12CrMo910(德国钢号),主要成分见表 2。

表 2 12CrMo910 化学成分(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	As	Cu
≤0.15	≤0.30	0.30~0.60	<0.03	≤0.03	2.0~2.25	0.9~1.1	0.01	≤0.20

改善材质加 V。在 2.25Cr-1Mo 中加 V,可以明显提高其高温强度,但加 V 后增加了焊接难度。但从表 3 中可看出,425℃、482℃时,加 V 钢的许用应力为不加 V 钢许用应力的 1.119、1.286 倍,由此可见加 V 钢的高温强度有所提高。V 同时还能提高抗剥离性,因碳化钒的热稳定性强,且能捕集游离氢,减弱氢在晶界的峰值,抵制剥离。

表 3 2.25Cr-1Mo 及 2.25Cr-1Mo-0.25V 钢许用应力比较

材 料	状 态	σ_b	σ_s	在下列温度(°C)下的许用应力(MPa)					
				≤20	100	200	300	425	482
2.25Cr-1Mo	锻件	517.1	310.3	147.5	147.1	142.2	140.9	133.3	108.9
2.25Cr-1Mo-0.25V	锻件	586.1	413.7	167.5	167.5	167.5	164.6	149.2	140.0

2.2 堆焊层

为抗高温硫化氢对反应器器壁的腐蚀(此腐蚀为均匀腐蚀),及停工时反应器器壁连多硫酸腐蚀,在

器壁内表面全面单层堆焊 TP347L,或双层堆焊 TP309L+TP347L 奥氏体不锈钢焊层 5~8mm。反应器 DC-101A/B/102/103 于 1980 年由日本制钢所(JSW)制造,采用单层 TP37L 堆焊层,厚 3.5mm。DC-101C 于 1993 年由 JSW 制造,采用 TP309L+TP347L 双层堆焊,厚度分别为 4.5mm、5.5mm。

3 检验检测及试块解剖

3.1 检验检测情况

5 台加氢反应器的结构类似,自投用以来,均按容规要求进行了全面检验。通过宏观、超声检测(UT)、磁粉检测(MT)、渗透检测(PT)、硬度测试、铁素体测定、TOFD 等检测方法,对主体焊缝、接管焊缝、凸台、管座焊缝、裙座焊缝、堆焊层等部位进行了检测。以 DC-101B 为例,检验情况如下:

1995 年,对主焊缝从外壁进行 100% 的超声检测,共检出 65 处有剥离缺陷讯号,没有裂纹缺陷讯号;内壁有超标缺陷 467 处,均为剥离讯号,其分布的位置与从外壁探得的讯号是一致的,讯号主要分布在三大区域,最大区域有 1800×1500mm 左右,最大单个面积有 340×65mm 左右,长度大于 100mm 的共有 31 处,但未见有层下裂纹性质的缺陷。

2004 年,对内壁堆焊层进行表面渗透探伤,共发现裂纹 49 处,裂纹最大尺寸约 50mm,检验时发现绝大多数剥离仍在以上三大区域之内,但区域面积有所扩大。

2008 年进行检验时,发现堆焊层裂纹 59 条,最长约为 65mm。

2010 年进行检验时,发现三大区域堆焊层剥离 2000×2400mm、1800×1900mm、2250×2100mm 有所扩大,堆焊层表面裂纹 93 处,最大裂纹尺寸约 70mm。

3.2 内置试块解剖情况

根据反应器设计商德国鲁奇公司原设计考虑,反应器制造单位日本制钢所在每台反应器底部,均放置了 4 块带主焊缝与器壁等厚度且六面同设备一样进行堆焊的大型试块,按照日本制钢所室兰钢厂研究试验室提供的《使用加氢反应器附加试验板为将来试验的建议书》,反应器每运行一个周期约 5 万小时(建议书为 5 年,即催化剂的寿命期),取出一块试验块进行一次“断裂安全性分析”,以确定操作全压时所必需的最低温度值。

1996 年 8 月,对 DC-101A 累计运行 48000h 的内置试块进行第一周期试块解剖分析,见表 4。2001 年 7 月,对 DC-101A 累计运行 92000h 的内置试块进行第二周期试块解剖分析。

表 4 DC-101A 试验块(48000 小时运行)材质劣化主要结论

序 号	研究内容	主要试验及判定方法	主要结论
1	无损检测 ^[6]	UT 堆焊层侧、母材侧测剥离,母材侧测堆焊层层下裂纹	(1)两侧检测准确率基本相同,但堆焊层双晶直探头比外壁单直探头测得更准确; (2)堆焊层层下裂纹检测方法尚不准确
2	焊缝及母材回火脆性 ^[7]	拉伸、冲击试验、步冷试验	(1)焊缝金属回火脆化敏感性比母材金属大; (2)反应器最低升压温度为-10℃,主要取决于焊缝金属回火脆化程度
3	门限应力强度因子 K_{IH} 测定 ^[8]	恒位移法	高温高压临氢环境下 $K_{IH}=0.502K_{IC}$ ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$, 常规断裂韧性),仅供参考
4	钢缺陷评定 ^[7]	J 积分绘制失效评定图(JFAD), R6 评定法	采用美国电力研究所(EPRI)的 J 积分工程化计算方法,作双判据(脆断与塑性失稳)失效评定图(FAD),证明采用 R6 评定方法(英国中央电力局的 R6 第 3 版失效评定图)来评定 2.25Cr-1Mo 钢缺陷是可靠的

1999 年 7 月,对 DC-102 累计运行 58000h 的内置试块进行第一周期试块解剖分析,见表 5。

表 5 DC-102 试验块(58000 小时运行)寿命评估结论

序 号	研究内容	主要试验方法或依据	主要结论
1	焊缝及母材回火脆性	常规力学性能 常温、高温冲击试验 步冷试验 修正步冷试验 650℃脱脆	(1)焊缝材料的脆化系数 $J=108, X=8.9$ 母材材料的脆化系数 $J=79.5, X=12.5$; (2)2.25Cr-1Mo 材料 58000 小时服役后材料产生回火脆化,母材脆化度 $\Delta V_{Trs}=22.1^{\circ}\text{C}$,焊缝脆化度 $\Delta V_{Trs}=25.5^{\circ}\text{C}$,焊缝的回火脆化敏感性大于母材
2	最低升压温度	假设裂纹 $a=30\text{mm}$,按模拟升压温度的设定法计算	最低升压温度为 -30°C
3	剩余寿命预测	以最低升压温度为依据,近似估算	剩余寿命约为 174000h(约 21.75 年,每年按 8000 小时计)

从以上试块解剖的情况看,DC-101A 反应器最低升压温度为 -10°C ,DC-102 焊缝、母材材料的脆化系数均正常,达到当年制造水平。

4 材质劣化

据有关资料介绍,热壁加氢反应器材质劣化表现为氢损伤及高温回火脆化。氢损伤按氢导致材料性能退化来看,主要是氢脆(包括氢应力开裂、氢环境脆化、氢致拉伸延性丧失三种)、氢化物氢脆、氢鼓泡、氢腐蚀、发纹或白点、流变特性退化、显微穿孔^[1]。而在高温状态长期运行,临氢设备还会产生回火脆化。

从 5 台加氢裂化反应器的容检情况及国内同类反应器试块解剖情况分析,该装置热壁加氢反应器最容易产生的材质劣化问题有:(1)不锈钢堆焊层表面产生裂纹;(2)不锈钢堆焊层与母材之间产生氢致剥离;(3)筒体母材及对接焊缝产生氢脆及氢致裂纹扩展;(4)高温回火脆化。

4.1 堆焊层表面裂纹

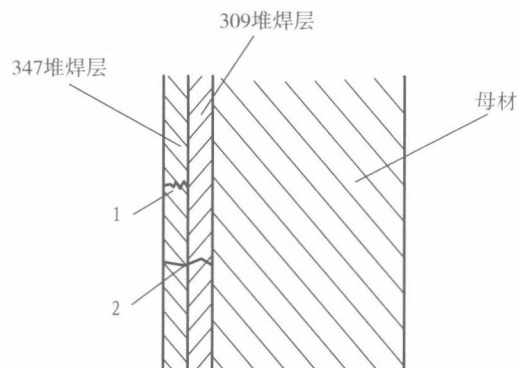
4.1.1 特征简述

堆焊层表面裂纹的特征是:(1)堆焊层表面裂纹通常在反应器的内表面或内件支撑凸台表面产生;(2)裂纹大多呈现周向性,轴向裂纹较少;(3)裂纹会从堆焊层表面向反应器内部扩展。如图 1 所示,一般裂纹终止于 347 与 309 堆焊层的交界面,也有少数裂纹会穿透 309 层,达到 309 与 Cr-Mo 钢壳体的熔合面。穿透堆焊层的裂纹,会使 Cr-Mo 钢母材直接接触到高温氢气及硫化氢,使材料发生高温硫化腐蚀。目前尚未见到堆焊层裂纹向母材基体中扩展的报道。

4.1.2 原因分析

表面裂纹的产生原因是由于局部应力集中(内部结构设计不合理所致)、热应力(温度变化引起)、焊接

残余应力(焊制时焊接工艺、焊材成分热处理、组织不均等引起)、氢腐蚀等因素综合作用的结果。同时,不可小看生产过程中的违反规程操作时造成的负面影响,在最低升压温度以下升压操作,在过大温差或过高升降压速度下开停车,非常不利,尤其过快降温降压,不仅不利于堆焊层及母材中溶氢的释放,同时增加了



1—终止于 347 与 309 堆焊层交界面的裂纹

2—终止于 309 与 Cr-Mo 钢交界面的裂纹

图 1 双层堆焊层表面裂纹示意图

构件的热应力,诱导堆焊层表面裂纹产生。

4.2 堆焊层氢致剥离

4.2.1 特征简述

(1)氢致剥离主要产生在不锈钢堆焊层与母材的熔合面的堆焊层侧,沿着生长在熔合面上的粗大奥氏体晶粒的晶界形成和扩展,剥离缺陷断口为典型的氢脆断口^[2]。

(2)在反应器运行过程中并不发生,主要发生在停工降温后。试验表明,剥离现象是冷却到室温后才逐步形成和发展的,剥离过程持续一段时间后便趋于停止^[3]。

4.2.2 原因分析

母材与堆焊层的热胀系数不同,会引起热应力,导致剥离可能发生。同时堆焊层的剥离还与堆焊层金属的化学成分有关,347 型的堆焊层抗剥离性好于 309 型;再就是与堆焊工艺有关,熔深的大小也会对剥离产生影响。

在操作过程中,反应器的堆焊层及母材一般会分别吸收 $(3\sim4)\times 10^{-6}$ 左右的氢。由于堆焊层与母材之间渗氢率、氢溶解量、氢扩散度不一致,停工过程中溶解在不锈钢堆焊层和母材中的氢分别为 10×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 左右,见表 6。反应器降温至 20°C 时,母材溶氢过饱和度为 8、堆焊层溶氢过饱和度为 3,显然停工时母材中的氢会向堆焊层一侧移动,方向见图 2 中的箭头所示。最终在堆焊层与母材的界面积聚高浓度的氢,温度低时,氢扩散很慢,界面产生脆相组织,使层间结合力下降,堆焊层与母材产生剥离。小尺寸的剥离缺陷会扩展、汇合成大尺寸的剥离,进一步发展时,可能会造成成片的堆焊层与器壁剥离,最终会形成鼓泡。

表 6 Cr-Mo 钢及堆焊层不同温度下溶氢量

项目	堆焊层	母材
400℃ 平均溶氢量(ppm)	30	4
20℃ 平均溶氢量(ppm)	10	0.5
过饱和度 A	$30/10=3$	$4/0.5=8$

华东理工大学的研究人员提出了“开裂氢浓度 G_{HS} ”理论^[2]。认为堆焊层的剥离与堆焊层熔合线附近的氢浓度水平密切相关,即当堆焊层熔合线附近异常积聚的氢浓度超过某一指标时,堆焊层就会产生剥离。

4.3 氢脆

4.3.1 特征简述

加氢反应器在正常操作温度下运行时:(1)筒体母材会吸收氢引起亚临界裂纹扩展;(2)氢脆与回火脆有交互作用,有研究表明,Cr-Mo 钢回火脆化前比脆化后有更高的氢敏感性;(3)除对母材有影响外,氢脆还会引起不锈钢堆焊层氢致开裂。

4.3.2 原因分析

在正常生产中,氢分子会分解成氢原子,透过堆焊层金属渗入母材基体中。进入反应器器壁的氢,在停工降温过程中,有一部分氢会通过器壁表面逸出,而大多数则滞留在器壁之中。当反应器壁温下降时,氢在钢中的溶解度迅速下降,氢在钢中的扩散速度急剧下降,导致大量氢分子来不及向外释放,到一定温度以下时,器壁中滞留的氢的浓度就会超过器壁材质在相应温度下的固溶极限。反应器壁温下降越低,滞留在器壁中氢的过饱和度也就越大。实验测定和计算分析结果均表明,热壁加氢反应器正常操作时器壁母材中的氢浓度水平为 $(3\sim4)\times 10^{-6}$ (ppm),反应器停工后器壁中的残留氢浓度水平则在 $(0.5\sim1)\times 10^{-6}$ (ppm)之间^②,此时氢在器壁中为过饱和状态,这就可能在反应器的停工或维修期间对器壁材质造成

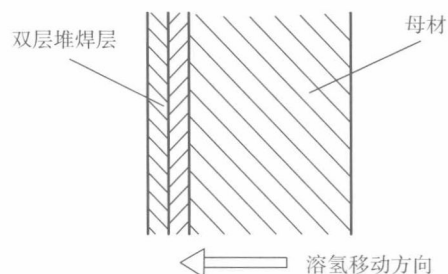


图 2 停工时溶氢移动方向

氢损伤,并引起亚临界裂纹扩展。随着反应器的开、停工循环,残留氢加速了破裂处前部的亚临界状态,破裂增长,造成了氢脆破裂。参照 $\alpha\text{-Fe}$ 中的溶解度 $[\text{H}]_{\alpha} = 134P_{\text{H}_2} (\text{MPa}) \exp\left[\frac{-27210(\text{J})}{RT}\right]$ 估计,若在钢淬火时溶有 3ppm 的氢,在降到 110°C 以下的平衡氢压可达 10000MPa ,已接近理论强度,故可在金属中产生原空隙起源裂纹^①。

国外关于不锈钢的研究表明,延伸性的损失与氢含量呈线性比例,并且也受铁素体和 σ 相含量影响。铁素体和 σ 相含量越高,则延伸性和韧性的损失也越大,越容易产生裂纹,操作中反复开、停工可使表面裂纹程度加深^③。一般规定,奥氏体不锈钢堆焊层铁素体相含量为 $3\%\sim 4\%$,最大为 $8\%\sim 10\%$,下限防止热裂纹,上限使 σ 相形成最小。堆焊层铁素体的含量可用谢菲尔图(Schaeffler)检查,或用铁素体含量测定仪在堆焊层上直接测量。

4.4 高温回火脆化

4.4.1 特征简述

操作温度 $375\sim 425^\circ\text{C}$,长期在此温度下工作材质会产生高温回火脆化(3Cr-1Mo、2.25Cr-1Mo 回火脆敏感性最大),表现为:(1)冲击韧性值下降;(2)脆性转变温度升高;(3)回火脆具有可逆性,即其脆性可以消除。南京化工大学对该装置热壁加氢反应器 DC-102 研究表明, $650^\circ\text{C}\times 2\text{h}$ 热处理得到的脱脆效果较好,脱脆后材料的 $v\text{Tr}54$ 和 $v\text{Tr}5$ 基本恢复到服役前的水平^⑤。

4.4.2 评价依据

4.4.2.1 脆性系数

J 系数、 X 系数、回火脆化成分参数 P_E ,一般以上系数越大,表明材料的回火脆性敏感性越大。

$J = (\text{Si} + \text{Mn})(\text{P} + \text{Sn}) \times 10^4$ (式中元素以百分含量代入,通常 < 100)

$X = (10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As}) / 100$ (式中元素以 ppm 含量代入,通常 < 25)

$P_E = \text{C} + \text{Mn} + \text{Mo} + \text{Cr} / 3 + \text{Si} / 4 + 3.5(10\text{P} + 5\text{Sb} + 4\text{Sn} + \text{As})^{[2]}$

4.4.2.2 脆化度

以脆性转变温度 $v\text{Tr}54$ 、 $2(54.2\text{J}$ 冲击功时对应的转变温度)和 $v\text{Tr}5$ (断口纤维率即解理断裂面积与纤维断裂面积之比为 50% 时对应的转变温度)的变化量 $\Delta v\text{Tr}54$ 、 $\Delta v\text{Tr}5$ 作为材料的脆化度参考,其值越大,材料脆化程度越高。如图 3、图 4 所示。

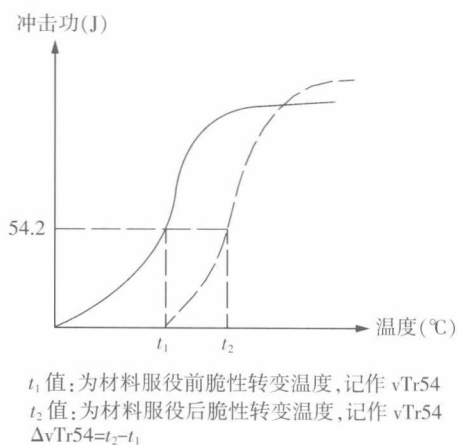


图 3 $\Delta v\text{Tr}54$ 示意图

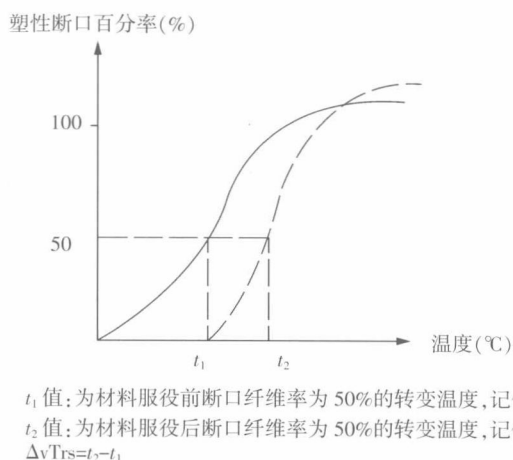


图 4 $\Delta v\text{Tr}5$ 示意图

需要说明的是,未服役的新材料如何评价其脆化性能 YB5485 标准中提出以下规定: $v\text{Tr}54 + 2.5\Delta v\text{Tr}54 \leq 38^\circ\text{C}$ (最近提出 $v\text{Tr}54 + 3.0\Delta v\text{Tr}54 \leq 0^\circ\text{C}$ 的回火脆控制指标)。有两种方法测定 $\Delta v\text{Tr}54$: 一是等温脆化处理法,因需 3 万~5 万小时的试验时间,通常不采用。另一种为美国 Socal 公司加利福尼亚标准石油公司提出,并由 API 定为标准方案,即步冷试验法。将材料在 $300\sim 600^\circ\text{C}$ 之间,按一定温度

与时间组合(如图 5 所示),进行加热和阶段冷却,从而使材料产生回火脆化。使未服役的材料加速脆化,以此模拟材料长期在高温下的等温回火脆化。步冷试验前后的 $v\text{Tr}54$ 差值即为 $\Delta v\text{Tr}54$ 。

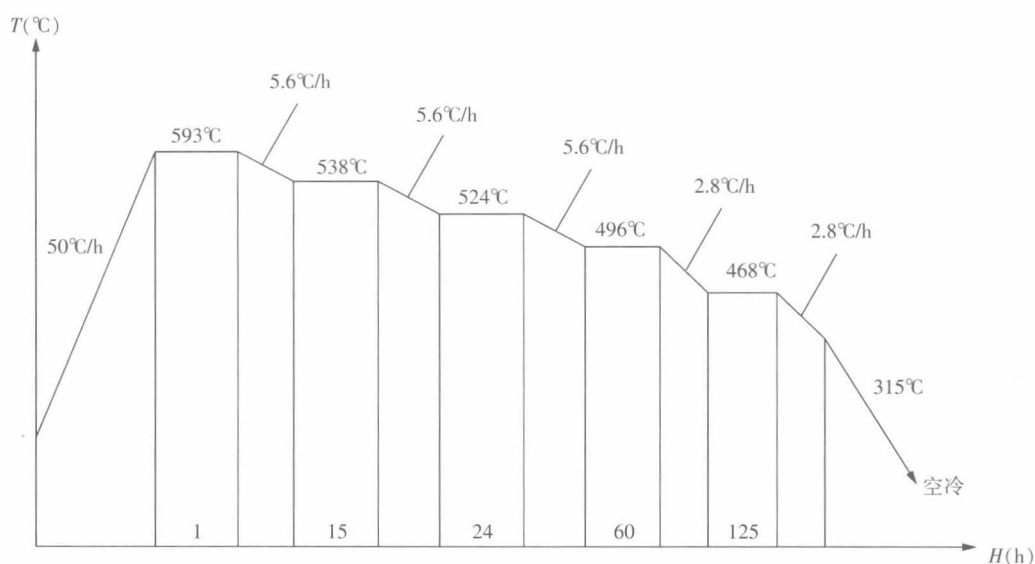


图 5 步冷试验温度曲线

5 运行对策

DC-101B 三大区域堆焊层剥离,堆焊层表面裂纹 93 处,根据目前的检验结果及研究成果,对其开、停工应特别精心,必须严格按照操作规程执行,且应努力遵循以下几点:

5.1 开工时先升温后升压,停工时先降压后降温

由于材料回火脆化,低温时材料脆性增大,在此温度下升压,易引起材料脆裂,因此,热壁加氢反应器开工时先升温后升压,停工时则相反,先降压后降温。一般升压温度 $>170^{\circ}\text{C}$ 。

5.2 停工时恒温脱氢

当反应器降温至 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$ 时,恒温 24h,目的是让溶在母材中的氢充分向外释放,这种“恒温脱氢”法能降低四壁中残留的氢浓度,对提高反应器的使用安全十分重要。

5.3 缩短停工周期

堆焊层长期在高温和 H_2 和 H_2S 的介质条件下操作生成 FeS ,当反应器停工或检修时,与水和湿空气中的氧接触反应产生连多硫酸,即



在一定应力条件下,就可能引起堆焊层开裂。

另外氢剥离、氢脆和回火脆都是在停工时产生,溶在母材或堆焊层中的氢不可能充分向外界释放,过饱和的氢可加剧堆焊层剥离,以及产生亚临界裂纹。

从以上分析可知,热壁加氢反应器应尽可能缩短停工周期。

5.4 避免较低环境温度下停工

环境温度越低,母材和堆焊层中的溶氢越少,氢的过饱和度越大,金属晶格间由此产生的氢分压则越高,因萌生裂纹,加剧剥离的可能性越大,因此热壁反应器停工尽可能避开冬季,选择春夏季为宜。

5.5 避免剧烈升降温、升降压

急剧升降温会带来热应力,加剧内件或堆焊层变形开裂,过快升降压会导致受压件损伤。

5.6 杜绝超温超压

在工艺和设备上超温超压,会带来催化剂结焦、材料高温下强度下降、受压元件超出设计条件、变形

失稳甚至破裂爆炸等一系列严重问题,因此运行中维持压力、温度稳定十分重要,必须严格遵守工艺操作规程,最大限度避免异常升温或紧急停车,在正常条件下停车也应采取使氢尽量释放出的停工方案,减少氢含量。

5.7 保温完好情况检查修补

热壁加氢反应器的外保温很重要,如果保温层缺损、漏雨,会对反应器造成一定的损伤。国外某厂曾因消防灭火时将大量水喷到反应器上而发生大面积剥离的实例。

6 有关材料裂化研究的建议

6.1 要注重研究对象的个性

在研究对象上,各台反应器之间必然存在个性差异。同样是热壁加氢反应器,20 世纪 70 年代和 90 年代的产品相差很大。由于冶炼水平的提高,90 年代生产的热壁加氢反应器,其材料的纯净性提高,如有的元素 S、P 已分别降到 $S \leq 0.003\%$ 、 $P \leq 0.005\%$ (目前中国一重已达到此水平),材料的 J 、 X 系数分别降到 100、15 以下。笔者认为研究热壁加氢反应器的材质劣化问题不能一概而论,应具体情况具体分析,逐台弄清楚以下问题:(1)自然状况。包括反应器的制造年代的原始材质精确成分,制造中焊接及热处理质量、原始缺陷等。(2)服役情况。包括准确的累计服役时间,开、停工年月及停工周期,停工期间的措施,操作温度压力,升降温升降压速度,典型操作波动下的最高温度压力及持续时间,工艺介质成分及 S 含量等。(3)基础研究。包括内置试验块的研究方法、试验手段和研究结果等。(4)检验情况。包括检测仪器和方法,缺陷大小、位置、性质、评定,缺陷产生原因等。

6.2 要注重试块与母材的差异

从现有的报道看,到目前为止世界上已损坏的被用来直接取样研究的仅有两台加氢反应器,一台是日本矿业公司水岛炼油厂渣油直接脱硫装置反应器,运行 3 万小时后,因改作间接脱硫反应器,在器壁上取 WOL 样后补焊,在焊后热处理时听到三次响声,产生三条环向裂纹;一台是美国运行 26 年的反应器,主焊缝存在线性缺陷,退股,取样解剖。

而大部分研究是基于反应器内置试块展开的,筒体母体与内置试块不可能完全等同,内置试块 6 面堆焊,且放在器内处于受压状态,既无温度也无梯度。因此内置试块的劣化情况仅反应出母材的劣化趋势,不完全代表母材的劣化情况。

6.3 要注重技术上的探讨

(1)应用晶界偏析理论展开寿命评估,如何准确测定微量杂质元素晶界偏析量(现用 Auger:俄歇能谱分析法),有无更优的方法? 每种有害杂质元素对脆化的贡献度及相互之间的影响如何定量确定?(2)开裂氢浓度理论,是否是纯氢脆研究结果,有无考虑回火脆的影响? 因为有关资料报道,2.25Cr-1Mo 和 3Cr-1Mo 存在回火脆与氢脆的叠加作用;(3)回火脆理论研究中,以最低升压温度估算总寿命时,服役后的材料脆化度 ΔvT_{rs} 与服役时间的比值,是否完全等于材料的原始脆化度与总寿命的比值? 即材料的脆化度是否与服役时间呈线性关系? 材料生命末期的脆化有无加速现象? 有研究表明,Cr-Mo 钢在回火脆化后比脆化前具有更高的氢脆敏感性,回火脆化的程度随着反应器服役寿命的增加而增加^⑧等等。这将是值得研究的课题。

参考文献

- [1]吴望周. 化工设备断裂失效分析基础. 南京:东南大学出版社,1991.
- [2]林建鸿,柳曾典. 热壁加氢反应器运行安全问题及其保障技术. 压力容器,1994.
- [3]刘海滨. 开停工过程造成加氢反应器破坏的原因分析及防护措施. 齐鲁石油化工,1999. 27 (3):192.
- [4]宫宏. 热壁加氢反应器在运行中的材质劣化及改进. 齐鲁石油化工,1999. 26(2):139.
- [5]南京化工大学化工机械研究所. 加氢反应器寿命预测研究报告,2000.

[6]南京化工大学化工机械研究所, 扬子石化公司, DC-101A 加氢反应器随机试块研究总结资料之一: 扬子石化公司 DC-101A 加氢反应器随机试块研究总结报告, 1997.

[7]南京化工大学化工机械研究所, 扬子石化公司, DC-101A 加氢反应器随机试块研究总结资料之二: 扬子石化公司 DC-101A 加氢反应器随机试块无损检测研究, 1997.

[8]南京化工大学化工机械研究所, 扬子石化公司, DC-101A 加氢反应器随机试块研究总结资料之四: 扬子石化公司 DC-101A 加氢反应器随机试块母材及焊缝金属在高温高压氢环境条件下 K_{IH} 的测试研究, 1997

[9]林建鸿, 柳曾典. 热壁加氢反应器运行中的材质劣化问题. 石油化工设备技术, 1997, 18(5): 7.

重整装置国产板壳式换热器 内漏原因分析与修复

奚冬兴 张志强

(中国石化扬子石化有限公司芳烃厂, 江苏南京 210048)

摘要: 本文介绍扬子石化重整装置国产板壳式换热器板束的内漏损坏情况, 初步分析其损坏的原因并提出修复与改进措施, 对国产板壳式换热器的应用与改进有借鉴意义。

关键词: 板壳式换热器; 泄漏; 修复

Cause Analysis and Repair of Internal Leakage of Localized Plate-shell Heat Exchangers for Reforming Units

Dongxing XI Zhiqiang Zhang

(Aromatic Hydrocarbon Plant of SINOPEC Yangzi

Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, Jiangsu)

Abstract: The internal leakage damage condition of plate bundle of localized plate-shell heat exchanger for reforming unit of Yangzi Petrochemical Co., Ltd. is introduced, the damage cause is preliminarily analyzed and the repair and improvement measures are proposed, which has the significance of reference for application and improvement of localized plate-shell heat exchanger.

Keywords: Plate-shell heat exchanger; Leakage; Repair

EA301A/B 为扬子石化重整装置反应进出料换热器, 其冷热流进出温差大、流量大、热负荷高, 因而其运行状况对于优化重整反应、降低重整装置能耗至关重要。该换热器原采用两台并联的立置管壳式换热器。由于传统管壳式换热器传热效率低, 且在装置改造扩能时没有对这两台换热器更换, 经多年运行后换热器热端温差最高达到 100℃, 造成空冷能力不足、第一反应加热炉负荷高, 影响了装置的高负荷生产。因而在 2010 年装置大修期间将两台列管式换热器更换为两台国产板壳式换热器。该换热器设计材质为 SUS321, 壳程为液体进料和循环氢, 板程为反应后出料。换热器参数见表 1。

表 1 板壳式换热器主要参数

换热面积(m ²)	设计压力(MPa)	工作压力(MPa)	设计温度(℃)	工作温度(℃)
4152	1.37/1.03 (板/壳)	1.12/0.87 (板/壳)	520/315(板) 540/315(壳)	88.6/480.7(板) 513/108(壳)

但是在运行后不久就出现重整反应后物料非芳含量明显升高, 最高达到 27.41%(正常值为 15.9%左右), 重整产氢量也出现了明显的下降, 表明换热器出现了泄漏。对反应后物料在进换热器前后分别采样分析, 判断 B 台出现了泄漏。检修过程中对 A 台打开检查发现同样出现了损坏。

1 国产板壳式换热器结构特点

板壳式换热器的结构形式介于管壳式换热器和板式换热器之间,并结合了这两种换热器的优点。20 世纪 80 年代欧美国家开始开发应用于炼油化工行业,其中法国 PACKINOX 公司开发的新型板壳式换热器在重整、加氢等炼油装置得到了广泛的应用。国内在 20 世纪 90 年代开始由兰州石油机械研究所与中国石化北京设计院根据国内炼油、化工领域生产装置的要求共同研制开发了大型板壳式换热器^[1]。

国产板壳式换热器由板束和壳体组成,结构如图 1 所示。冷流由设备底部进入板束板程,由设备顶部流出;热流由设备上侧开口进入板束壳程,由设备下侧开口流出,两流体在板束中呈全逆流换热。在板束上下端设置膨胀节用于解决热膨胀问题。换热器板束是由不锈钢板(一般厚度为 0.9mm)经模具压制成型后叠合焊接而成。采用电阻焊和自动氩弧焊焊接板片两侧纵向长焊缝组成板管,再将设计要求数量的板管叠合组成板束,在板束的两端焊接板管与板管间的横焊缝,最后将板束与分隔镶块焊接^[2]。换热器板束结构见图 2。

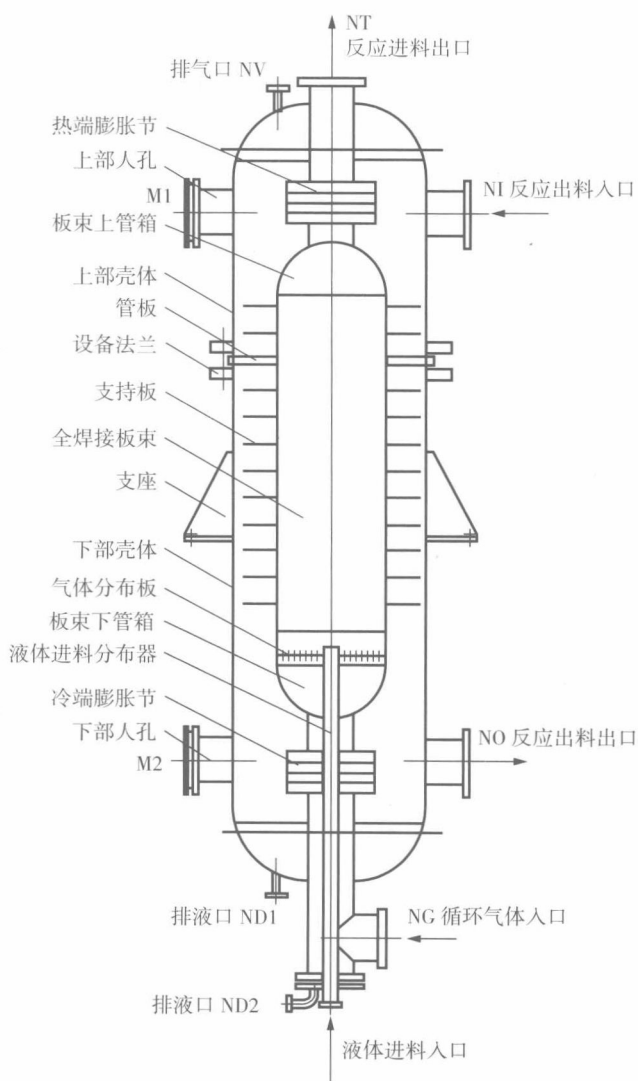


图 1 国产板壳式换热器结构简图

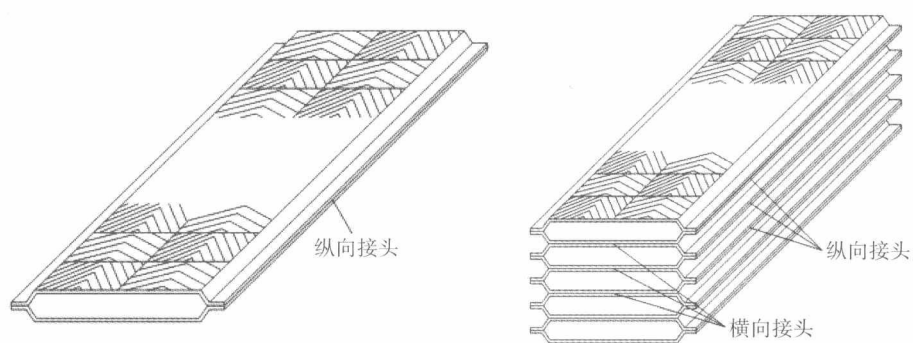


图2 国产板壳式换热器板管与板叠结构简图

板壳式换热器采用波纹板片作为传热元件,波纹板片具有“静搅拌”作用,能够在很低的雷诺数下形成湍流,传热效率是管壳式换热器的2~3倍,而且国产板壳式换热器首创了可拆卸结构,维修方便。

2 换热器损坏形式

装置倒空置换合格后换热器板壳程进出口加装盲板,对换热器进行碱洗后,打开人孔及吊开上部板程出口 L 形弯管,从人孔及板程出口接管进换热器进行检查。经检查发现两台换热器热端板束与拱相连的侧板内外两条焊缝开裂,B 台在拱的长边全部开裂;A 台局部开裂,开裂情况如图3~图5所示。

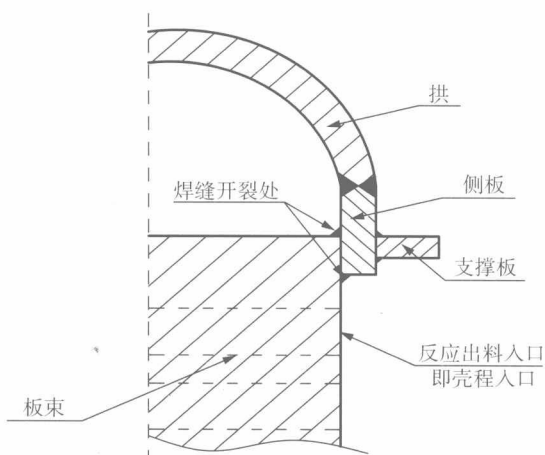


图3 EA301A/B焊缝开裂示意图

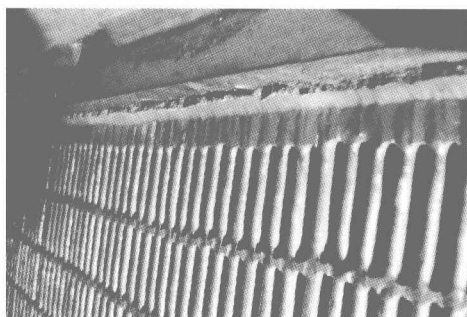


图4 EA301B损坏情况



图5 EA301A损坏情况

3 原因的初步分析

从 EA301A/B 两台换热器焊缝开裂的宏观表现看,两台开裂的起源点不相同。A 台为局部开裂,开裂的起源点在拱的长短边相交处;而 B 台为整体开裂且靠近角的部位间隙小、中间部位间隙最大。通过与厂家多次的讨论交流,开裂的原因倾向于换热器在设计和制造过程中拘束应力过大,高温下应力无法全部释放,造成焊缝最薄弱的部位先开裂后裂纹再延展。造成拘束应力过大的原因可能有以下几个方面:

(1)拱的制造尺寸可能存在偏差,在安装过程中应力过大。

(2)拱制造过程中未经过固溶处理,存在残余应力,高温下制造应力释放。

(3)管壳程在设计热端温差(36°C)下,板束与拱在板片宽度(1.2m)方向膨胀量相差约 1mm,从而产生应力。

(4)其他一些在设计制造过程中产生的应力,且开裂处焊接工艺为氩弧焊(密封焊)而非强度焊,无法承受过大的应力,从而造成焊缝的开裂。

4 修复与改进措施的制定

根据原因分析可以得出该换热器开裂的根本原因是设计与制造过程中存在的缺陷,鉴于现场检修的时间与条件的限制,无法对换热器做较大的改动。因此针对换热器损坏情况制定以下修复措施:

(1)对开裂部位焊肉进行打磨,侧板侧全部打磨干净,板片侧稍微打磨以保护板片和端缝,打磨后用丙酮对焊缝处进行清洗。

(2)割开拱的支持板,用楔子塞进支持板与拱之间尽可能地使缝隙合拢(B 台)。

(3)焊接时适当增加焊肉高度,焊肉靠近拱侧为 8mm,板管侧为 5mm(B 台)。

(4)制作不锈钢板条宽 30mm、厚 5mm,将支持板与拱之间的间隙塞实后焊接(B 台)。

(5)在支持板上下侧加三角加强筋(B 台)。

(6)上拱内焊接三道拉筋,拉筋长 1200mm,中间拉筋高 100mm,厚 30mm;两侧拉筋高 70mm,厚 24mm。

5 修复效果

(1)侧板与板束焊缝补焊效果(图 6、图 7)。

(2)拱内增加拉筋后情况(图 8)。

(3)拱外支撑板增加加强筋情况(图 9)。

EA301A/B 换热器于检修结束后装置投料开车一次成功,并很快达到满负荷,换热器各运行参数良好。在满负荷状态下,换热器热端温差 33°C ,T 形分布器压差 0.1MPa,板壳程压差为 0.12MPa,反应出料芳含 84%左右、芳产 69%左右,非芳含量 15.9%左右,运行状况良好。

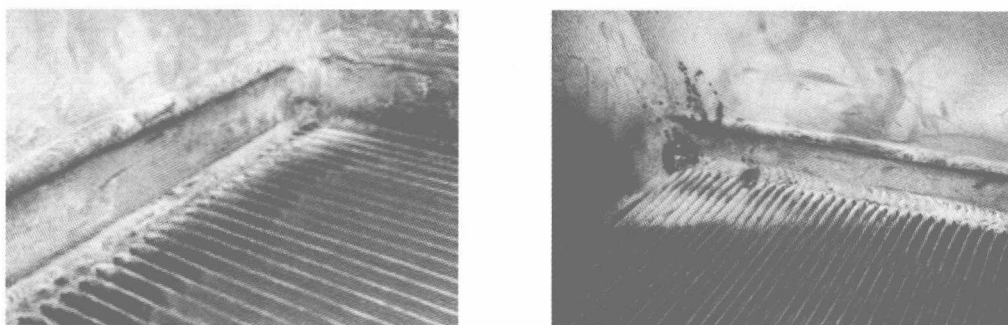


图 6 EA301A 焊缝修复情况