

石化用耐热合金管材的 服役行为

SHIHUA YONG NAIRE HEJIN GUANCAI DE FUYI XINGWEI

张麦仓 彭以超 杜晨阳 曲敬龙 陈思成 著



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

石化用耐热合金管材的 服役行为

张麦仓 彭以超 杜晨阳 曲敬龙 陈思成 著

北 京

冶金工业出版社

2015

内 容 提 要

本书系统地介绍了石化工业用新型耐热合金管材(乙烯裂解管)Cr35Ni45Nb合金服役过程中的组织演化、氧化、结焦、渗碳、高温应力损伤及剩余寿命评估等。全书由7章组成,第1章主要介绍了典型乙烯裂解管材料的基本知识;第2章介绍了乙烯裂解管材料高温服役过程中的组织演化;第3章对炉管内壁的氧化行为及机理进行了阐述;第4章介绍了Cr35Ni45Nb炉管服役过程的结焦机理和组织特征以及结焦对性能的影响;第5章介绍了未服役态和服役态乙烯裂解管材料在真空渗碳试验中的组织转变行为及组织演化机理;第6章分析了持久实验过程中的组织损伤;第7章建立了基于渗碳及蠕变损伤的Larson-Miller曲线寿命评估模型。

本书主要为作者的研究成果,可供材料科学与工程及相关专业的科技工作者和大专院校师生,以及从事石化相关工作的工程技术人员和研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

石化用耐热合金管材的服役行为/张麦仓等著. —北京:冶金工业出版社, 2015. 1

ISBN 978-7-5024-6813-2

I. ①石… II. ①张… III. ①石油化工行业—耐热合金—管材—研究 IV. ①TG132. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015) 第 000969 号

出 版 人 谭学余

地 址 北京市东城区嵩祝院北巷 39 号 邮编 100009 电话 (010)64027926

网 址 www.cnmp. com. cn 电子信箱 yjcs@cnmp. com. cn

责任编辑 李 臻 美术编辑 吕欣童 版式设计 孙跃红

责任校对 卿文春 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-6813-2

冶金工业出版社出版发行;各地新华书店经销;三河市双峰印刷装订有限公司印刷
2015 年 1 月第 1 版, 2015 年 1 月第 1 次印刷

169mm×239mm; 14. 25 印张; 277 千字; 218 页

48. 00 元

冶金工业出版社 投稿电话 (010)64027932 投稿信箱 tougao@cnmp. com. cn

冶金工业出版社营销中心 电话 (010)64044283 传真 (010)64027893

冶金书店 地址 北京市东四西大街 46 号(100010) 电话 (010)65289081(兼传真)

冶金工业出版社天猫旗舰店 yjgy. tmall. com

(本书如有印装质量问题,本社营销中心负责退换)

前 言

乙烯裂解炉管是石化工业生产乙烯的主要装置，辐射段炉管(RCTs)是裂解炉的关键部件，辐射段炉管任何形式的失效都可能导致系统的非计划停车、爆炸或者更加严重的后果。裂解管工作环境恶劣，炉管管壁处在管内烃类渗碳、管内外氧化或硫化及高温环境下，同时又承受内压、自重、温差及开停车所引起的疲劳与热冲击等复杂的应力作用。乙烯裂解炉管常见的失效形式有：渗碳开裂、弯曲、鼓胀、蠕变开裂、热疲劳开裂、热冲击开裂及氧化等，其中由炉管内壁氧化和渗碳引起材料失效的比例最大。鉴于辐射炉管的工作条件如此恶劣，在裂解炉的大型化、高效化、高参数趋势下显著增加经济效益的同时，装置发生各种损伤和事故的可能性势必有所增多，发生问题带来的损失和影响也会十分惊人。因此，避免运行中出现意外损伤，确保裂解系统长周期稳定可靠运行以及准确预测炉管的剩余寿命显得特别重要。

基于上述背景，本书系统介绍了乙烯裂解管材料（主要为HP40Nb和Cr35Ni45Nb）服役过程中的组织演化、氧化、结焦、渗碳、高温应力损伤及剩余寿命评估等。全书由7章组成：第1章主要介绍了典型乙烯裂解管材料的一些基本背景和相关知识，包括乙烯裂解管材料在国内外的的发展现状、裂解管材料强化原理、失效形式以及相关物理与力学性能等；第2章介绍了乙烯裂解管材料高温服役过程中的组织演化，主要包括炉管内部服役过程中碳化物的相转变以及形态、大小与分布位置上的变化，合金中元素的扩散及重新分配等；第3章具体对炉管内壁的氧化行为及机理进行阐述，包括氧化膜的特征、连续性氧化膜形成机理、复合氧化膜的抗氧化机制、氧化膜黏附性的改善、贫碳化物区形成机理以及渗碳区的形成等；第4章介绍Cr35Ni45Nb炉管服役

过程的结焦机理和组织特征以及结焦对性能的影响；第5章采用实验室模拟渗碳重点研究了未服役态和服役态乙烯裂解管材料在真空渗碳试验中的组织转变及相关机理，包括低压真空渗碳工艺（low-pressure vacuum carburizing, LPVC）、真空渗碳过程中的碳化物析出及演变行为、渗碳动力学、氧化膜的抗渗碳行为以及渗碳过程的 DICTRA 模拟等；第6章主要介绍持久实验过程中氧化膜破裂损伤、内氧化以及蠕变空洞形成和碳化物粗化等现象，探究了高温腐蚀环境的化学损伤和机械应力损伤对持久寿命的影响；第7章首先介绍了持久寿命评估的一些基本方法，然后阐述了分别采用扩散方程以及基于渗碳和蠕变损伤的 Larson-Miller 曲线进行寿命评估，最后讨论了渗碳对持久寿命的影响，并从微观角度分析了炉管材料的断裂特征及裂纹扩展机制等。

本书相关章节主要为作者近年来的研究成果。作者特别感谢研究生宋若康、肖将楚、李伟、王岩等同学在实验进行过程中所作的贡献，同时感谢在研究进行过程中中国特种设备检测研究院、北京科技大学实验中心、清华大学电镜实验室相关人员的大力帮助。

鉴于乙烯裂解管材料服役环境的复杂性，以及乙烯裂解管材料服役过程组织损伤与性能劣化机理的分析涉及材料学、工程力学等诸多领域，而作者水平有限，虽然经过多次整理修改，但仍难免有疏忽之处，恳请读者批评指正。

作 者

2014年9月

目 录

1 典型乙烯裂解管材料概述	1
1.1 乙烯工业生产现状	1
1.1.1 全球乙烯工业发展简述	1
1.1.2 我国乙烯工业的发展现状及存在的问题	2
1.2 乙烯裂解装置	4
1.2.1 乙烯裂解装置结构与功能	4
1.2.2 裂解炉的开发	6
1.3 乙烯裂解管材料发展现状	7
1.3.1 乙烯裂解管材料的发展历程	7
1.3.2 乙烯裂解管材料的分类	9
1.4 乙烯裂解管材料强化原理	12
1.4.1 乙烯裂解管材料中基体元素的作用	12
1.4.2 乙烯裂解管材料的固溶强化	16
1.4.3 乙烯裂解管材料的晶界强化	16
1.4.4 乙烯裂解管材料的第二相强化	16
1.5 裂解炉炉管的失效	17
1.5.1 炉管组织损伤研究现状	17
1.5.2 裂解炉炉管的失效形式	20
1.5.3 失效实例	26
1.6 典型乙烯裂解管材料的性能	29
1.6.1 物理性能	29
1.6.2 常规力学性能	31
1.6.3 蠕变极限	32
参考文献	34
2 高温服役过程中的组织演化	39
2.1 未服役乙烯裂解管材料的典型显微组织	40
2.1.1 未服役 HP40 合金的显微组织	40
2.1.2 未服役 Cr35Ni45 合金的显微组织	42

2.1.3 Nb 含量对耐热钢中碳化物析出的影响	45
2.2 服役态乙烯裂解管材料的典型显微组织	47
2.2.1 服役态 HP40 合金显微组织	47
2.2.2 服役态 Cr35Ni45 合金的显微组织	50
2.3 乙烯裂解炉管材料高温服役下的组织演化机理	53
2.3.1 枝晶间碳化物的组织演变	53
2.3.2 枝晶间含 Nb 相的组织演变	55
2.3.3 晶内二次碳化物的组织演变	57
参考文献	58
3 乙烯裂解管的氧化	61
3.1 耐热钢的高温静态氧化	61
3.1.1 金属氧化过程	61
3.1.2 氧化物膜的结构与性能	63
3.1.3 不同氧化物膜的特征	64
3.1.4 静态氧化后的合金组织	67
3.2 服役炉管内壁的氧化特征及机理	72
3.2.1 服役炉管内壁的氧化特征	72
3.2.2 连续性氧化膜形成机理	78
3.2.3 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 复合氧化膜的抗氧化机制	81
3.2.4 氧化膜剥落机制	82
3.2.5 氧化膜黏附性的改善	87
3.2.6 贫碳化物区	90
3.2.7 碳化物富集区	90
参考文献	92
4 乙烯裂解炉管服役过程的结焦机理及组织特征	95
4.1 结焦原理	95
4.1.1 催化结焦	96
4.1.2 自由基结焦	96
4.1.3 缩合结焦	97
4.2 结焦体的组织特征及形成机理	98
4.3 结焦后炉管的组织	100

4.3.1 结焦后炉管的组织演化特征	100
4.3.2 结焦后炉管的组织演化机理	101
4.4 结焦对炉管使用性能的影响	103
参考文献	104
5 乙烯裂解管的渗碳	106
5.1 低压真空渗碳	107
5.1.1 真空渗碳原理	108
5.1.2 真空低压渗碳工艺	109
5.1.3 渗碳的多元反应扩散热力学	110
5.2 未服役 HP40 合金的真空渗碳行为	112
5.3 服役态 HP40 合金的真空渗碳行为	114
5.3.1 未打磨内壁	114
5.3.2 打磨内壁	116
5.4 未服役 Cr35Ni45Nb 合金真空渗碳行为及组织演化机理	118
5.4.1 真空渗碳后炉管的组织特征	118
5.4.2 真空低压渗碳后炉管内壁的渗碳行为分析	121
5.4.3 炉管内壁渗碳后的组织演变机理	124
5.5 服役态 Cr35Ni45Nb 合金真空渗碳行为及组织演化机理	127
5.5.1 渗碳动力学	127
5.5.2 渗碳后炉管内侧组织特征	129
5.5.3 炉管的乙炔真空低压渗碳过程分析	132
5.5.4 氧化层对炉管抗渗碳能力的影响机理	133
5.5.5 碳化物转变规律	137
5.6 渗碳过程的 DICTRA 模拟	139
5.6.1 扩散动力学模型	139
5.6.2 分散粒子系统的扩散模型	143
5.6.3 耐热合金的渗碳过程模拟	143
5.7 耐热合金的抗结焦及抗渗碳研究进展	162
5.7.1 炉管材料的改进	162
5.7.2 炉管的表面处理	163
5.7.3 乙烯裂解工艺的控制	164
参考文献	165

6 高温应力损伤	169
6.1 乙烯裂解管的蠕变	169
6.1.1 蠕变的基本概念	169
6.1.2 乙烯裂解管的蠕变强度	171
6.1.3 炉管应力来源	171
6.1.4 蠕变总应力的计算	178
6.2 高温应力条件下氧化膜的破裂损伤及其对持久寿命的影响	179
6.3 合金内部组织变化及其对持久性能的影响	184
参考文献	189
7 剩余寿命评估	191
7.1 剩余寿命评估的基本方法	191
7.1.1 空洞面积率法	192
7.1.2 金相法	192
7.1.3 L-D 法持久强度外推模型	193
7.1.4 断裂力学方法	193
7.1.5 基于可靠性的寿命评估方法	194
7.1.6 Larson-Miller 参数外推法	194
7.2 根据扩散方程评估渗碳损伤炉管的剩余寿命	200
7.2.1 渗碳层厚度的计算	200
7.2.2 基于渗碳层厚度的寿命评定	201
7.3 基于渗碳和蠕变损伤的 Larson-Miller 剩余寿命评估	201
7.3.1 C 参数的估算	202
7.3.2 P 参数与应力 σ 的关系	203
7.3.3 渗碳和蠕变损伤的综合影响	204
7.3.4 其他因素的影响	206
7.4 渗碳处理对 Cr35Ni45Nb 合金持久寿命的影响	206
7.4.1 渗碳层深度与持久寿命的关系	207
7.4.2 长时高温应力条件下 Cr35Ni45Nb 钢的组织演化特征	208
7.4.3 炉管在高温应力条件下的断裂特征	212
7.4.4 渗碳对高温蠕变断裂的影响机理	213
参考文献	217

石油化工是推动世界经济发展的支柱产业之一，而乙烯作为石化工业的龙头产品，具有举足轻重的地位，是世界石化工业最重要的基础原料之一。目前约有75%的石油化工产品用乙烯生产，乙烯工业的发展水平总体上代表了一个国家石化工业的实力。

乙烯裂解炉是通过高温裂解生产乙烯的主要装置。近年来，乙烯裂解炉一直向着高温、高压及大型化方向发展。大型化的裂解炉特点是在较短的停留时间内，将裂解原料加热到很高的温度，从而提高其裂解深度，这就要求裂解炉关键的构件——裂解炉管应具有耐高温和高热传导性能，同时也对裂解炉管的安全可靠运行提出了极高要求。由于裂解原料越来越复杂和反应温度越来越高，裂解反应生成的焦炭导致裂解炉管的内壁渗碳加剧，并使其承受更为复杂的高温损伤，即蠕变损伤、渗碳损伤、氧化损伤、弯曲变形等，故裂解炉辐射段炉管一般采用高铬高镍合金，高含量的铬镍保证了材料的耐蚀性；同时在炉管中还含有铌、硅等微量元素以进一步提高材料的抗渗碳和抗高温蠕变性能。过去，一般采用主要成分为Cr25Ni20的HK40合金钢作为裂解反应管材料，可耐1050℃高温。由于工艺要求进一步提高炉管表面热强度，至20世纪70年代以后人们又改用含Cr25Ni35的HP40合金钢，可耐1100℃高温，以及最新的Cr35Ni45型合金钢，可耐1150℃高温。

鉴于辐射炉管的工作条件恶劣，在裂解炉的大型化、高效化、高参数趋势下显著增加经济效益的同时，装置发生各种损伤和事故的可能性势必有所增多，发生问题带来的损失和影响也会十分惊人。因此，避免运行中出现意外损伤，确保裂解系统长周期稳定可靠运行以及准确预测炉管的剩余寿命显得特别重要。

1.1 乙烯工业生产现状

1.1.1 全球乙烯工业发展简述

乙烯是石油化学工业最重要的基础原料之一，由乙烯装置及其下游装置生产的“三烯三苯”是生产各种有机化工产品 and 合成树脂、合成纤维、合成橡胶三大合成材料的基础原料。随着世界经济的迅速发展，国内外市场对乙烯的需求量不断上升，因此乙烯市场潜力巨大，对于世界各国来讲都有着广阔的发展空间^[1~7]。

早在 20 世纪 30 年代石油烃高温裂解生产乙烯的研究就已经开展,并在 40 年代初建成了管式炉裂解生产烯烃的装置。经过 60 多年的发展,现在已经确定了石油烷烃管式炉热裂解生产乙烯的方法在乙烯生产中的统治地位,其乙烯产量占乙烯生产总量的 99% 以上,世界乙烯生产技术已经在逐渐走向成熟。

从全球范围来看,美国、西欧和日本等发达国家和地区是世界乙烯的主要生产和消费国家或地区,同时也是乙烯生产技术的垄断国家和地区。从生产装置来看,世界乙烯装置的平均规模在逐年增大。选择建设大规模的乙烯装置,充分发挥装置经济规模的优势,已经成为世界各国发展乙烯过程中的共识^[8,9]。全球运行最大规模的乙烯装置是加拿大 130 万吨/年的乙烯装置,以乙烷、丙烷、NGL 为原料;以石脑油和轻柴油为原料规模最大的乙烯装置是美国得克萨斯州的 120 万吨/年的乙烯装置。

目前,世界石化工业的发展重心正在向亚洲和中东地区转移。今后一段时期内,由于欧美地区乙烯新增能力有限,中东以及东北亚和东南亚将成为世界石化工业新一轮投资的热点地区。中东将凭借廉价原料和低成本的显著优势,成为未来世界乙烯工业投资最集中的地区,而亚太地区凭借巨大的市场优势和快速增长的需求将成为世界乙烯投资的另一热点地区。中东和亚太将成为世界乙烯工业发展的主导力量,吸引来众多大型石化投资项目^[10~16]。

1.1.2 我国乙烯工业的发展现状及存在的问题

与世界乙烯工业发展相比,我国乙烯工业起步较早,但是由于种种原因发展缓慢,进入 20 世纪 80 年代以后才明显加快。随着中国国民经济持续稳定的发展,尤其是汽车、电子、建材等相关行业的发展,对乙烯及其衍生物的需求十分强劲,不仅超过了国民经济的增长速度,也超过了乙烯及其下游产品产量的增长速度。乙烯需求的增大带动了乙烯工业的发展。近几年来,我国的乙烯工业发展较快,2007 年全球乙烯产量达到 1.17 亿吨,其中我国乙烯产量达到 1156 万吨,较 2006 年的 967 万吨增加 19.5%。虽然我国乙烯存在巨大的市场缺口和消费增长空间,但是国产乙烯的市场占有率一直较低。为了缓解国内乙烯供应紧张的情况,满足国内经济发展需求,中国石油、中国石化和中海油加快实施乙烯扩能计划,从整体情况来看,中国乙烯工业还有较大的发展空间^[17~26]。

尽管我国的乙烯工业取得了快速发展,但同时还是存在布局不合理,规模、技术、原料等综合竞争实力不强等一系列问题。我国乙烯裂解技术仍与世界水平有较大的差距,主要表现在以下几点^[27~30]:

(1) 石油资源矛盾突出。我国的乙烯工业受资源限制,目前原料组成为石脑油 67%、加氢尾油 16%、轻柴油 12%、轻烃 5%。国内乙烯原料 90% 来自炼油厂,原料偏重,这就使得我国乙烯裂解装置单位投资高、能耗高、原料成本较

高。2007 年我国原油的进口量占总用量的 53% 左右,对国外的依存度很大,资源不足将会限制乙烯工业的发展。国外乙烯的原料中轻烃和气体原料比例较高,尤其是中东原料质优且价廉,随着近几年世界能源价格的大幅上涨,这种优势更加突出。因此相对世界而言,我国的乙烯平均水平低,综合能耗高,乙烯原料的构成在目前或将来都不占优势。

(2) 乙烯装置规模偏小。目前世界乙烯装置经济规模为 800 ~ 1000kt/a,美国、英国、沙特阿拉伯、荷兰等国现平均规模已超过 600kt/a;日本、德国、韩国、中国台湾已经超过 400kt/a。我国当前的 21 套乙烯装置平均生产能力为 413kt/a,其中有 11 套的生产能力为 120 ~ 240kt/a,即 1/2 以上的装置属于“小乙烯”的范围。

从企业规模上来看:2000 年,美国有炼油厂 158 个,总加工能力为 82560 万吨,单个炼油厂平均年加工能力为 522 万吨;墨西哥有炼油厂 6 个,单个平均年加工能力 1270 万吨;巴西有炼油厂 3 个,单个平均年加工能力 685 万吨;荷兰有炼油厂 6 个,单个平均年加工能力 990 万吨;德国有炼油厂 17 个,单个平均年加工能力 669 万吨;俄罗斯有炼油厂 43 个,单个平均年加工能力 775 万吨;韩国有炼油厂 6 个,单个平均年加工能力 2116 万吨;伊朗有炼油厂 9 个,单个平均年加工能力 818 万吨;而 2000 年,我国共有炼油厂 95 座,炼油企业平均年加工能力仅为 228 万吨,不到世界平均水平 535 万吨的一半。我国炼油厂年加工能力绝大多数在 100 万 ~ 500 万吨之间,千万吨级的炼厂只有 3 个。中石油和中石化两大集团下属的 67 家炼油厂平均加工能力仅为 334 万吨。虽然近几年来中国陆续在天津、茂名、抚顺、宁波、武汉等地建立 7 套百万吨乙烯装置,但是生产仍然赶不上下游产品的需要。乙烯装置规模越小,单位产品的投资和生产成本越高,就越缺乏市场竞争能力。因此,必须加快我国乙烯装置和裂解炉扩能改造的步伐。

(3) 技术重复引进,开发、创新步伐缓慢。20 世纪 80 年代前,我国的乙烯生产技术基本采用全套引进的建设模式,90 年代后才逐步过渡到只引进工艺包和部分关键设备。但是到目前为止,我国还没有自主设计全套大型乙烯工程的实践经验。虽然我国已开发了自己的裂解炉技术,但 10 多年只建设了十几台裂解炉,大多数裂解炉技术都是引进的,国有技术所占比例很小。从 20 世纪 70 年代开始先后重复引进了 17 套大中型乙烯装置,而对这些引进的大型技术的消化、吸收、创新不够,至今国产化的程度比较低,在引进若干年后,其产品性能、消耗指标落后于国际水平。目前石油石化企业的科研投入不足,技术创新能力小,主要表现在大部分炼厂和乙烯装置的能耗、物耗指标高于世界平均水平,许多大型技术和装备重复引进,消化吸收少,自主知识产权的核心技术少,高新技术和产品应用开发薄弱,在控制技术和信息技术应用方面差距较大。

(4) 能耗高和产品成本偏高。乙烯装置能耗中,燃料消耗所占的比例超过

了70%。由于目前裂解炉效率较低、能量回收利用不够和部分乙烯装置的规模较小等,乙烯平均综合能耗还比较高。例如,在裂解炉平均效率上,国际平均水平为94%,锅炉效率国际先进水平大于92%;而中国石油裂解炉平均效率仅为90%左右,锅炉效率在88%左右,与国际水平存在较大差距,并导致燃料的利用效率偏低。

以乙烷为原料的乙烯成本,中东地区120美元/吨,马来西亚170美元/吨;以石脑油为原料的乙烯成本,美国210美元/吨,欧洲230美元/吨,韩国310美元/吨,日本350美元/吨。2000年以后,沙特阿拉伯能以239美元/吨的价格向亚洲出口以乙烷为原料的乙烯,而我国由于乙烯装置建设投资高、能耗高和收率低等,乙烯成本比国外高数百元/吨。

(5) 环境保护方面的制约。乙烯工业是高耗能的企业,同时也是工业“三废”的排放量较大的企业,特别是废气中的 CO_2 、 NO_x 、 SO_2 等气体会造成环境污染、全球变暖等恶劣的后果,将威胁人类的生存。采用液体原料和蒸汽裂解工业生产乙烯时,每生产1t乙烯就要随烟道气向大气排入1t左右的 CO_2 。因此,要限制温室气体的排放量来保护环境,应该采取多方面的措施,例如,积极开发新技术,优化裂解炉燃料及原料结构,减少能量消耗,减少有害气体排放。在裂解炉中,由燃料燃烧引起的环境污染中,最难处理并且危害最大的就是氮氧化物。而 NO_x 的污染问题已经在世界范围内得到重视,我国已对 NO_x 排放制定了相应的标准,而在工业发达国家则早就制定了严格的排放标准,因此在此约束条件下,不仅烟气处理技术日趋成熟,而且低 NO_x 燃烧技术也在不断地优化。

综上所述,我国的裂解炉技术和世界水平相比还有较大的差距,但随着我国国民经济的迅速发展,国内市场对乙烯的需求不断上升,为了适应市场需要,必须加速发展我国乙烯工业。其中关键是必须加快乙烯技术的国产化技术创新,努力完成大型乙烯装置的工艺设计以及基础设计的攻关,形成具有自主知识产权、开发能力强、选择性高、热效率高、操作周期长的国产裂解炉,同时解决原料、能耗、环境保护等方面的问题,使主要的技术经济指标能接近和达到国际水平。

1.2 乙烯裂解装置

1.2.1 乙烯裂解装置结构与功能

乙烯裂解装置又是乙烯工业的龙头,主要以石脑油、轻柴油、加氢裂化尾油、液化气以及循环的乙烷和碳五等为原料,经过高温裂解、急冷、压缩、分离、汽油加氢精制等几道工序,生产乙烯、丙烯、裂解碳四、加氢汽油、乙炔、氢气、碳九、碳五等产品,以满足下游装置深加工的原料需求^[31]。

SRT管式裂解炉结构示意图如图1-1所示。

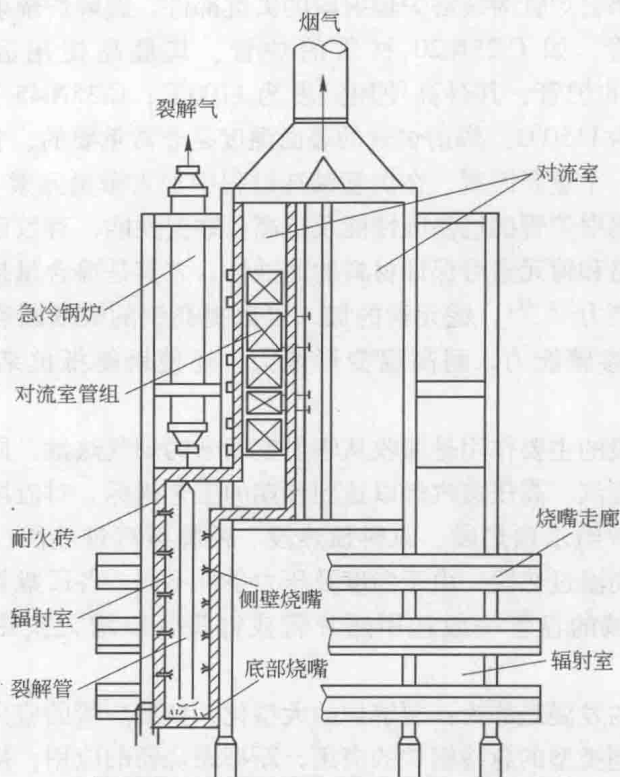


图 1-1 SRT 管式裂解炉结构

在生产乙烯的过程中，裂解炉为关键设备之一，目前国内外生产乙烯的裂解炉有如下几种：鲁姆斯（LUMMUS）的 SRT 炉、斯通·韦勃斯特（Stone & Webster）的 USC 炉、凯洛格（Kellogg）的 USRT 炉、福斯特·惠勒（Foster-Wheeler）的 MZPF 炉、西拉斯（SELAS）炉、日本三菱油化的倒梯台炉、我国 BPEC 研制的北方炉等。裂解炉的功用是使各种原料在炉管中并在高温条件下进行裂解反应，通过有效控制裂解反应温度，从而获得所需富含各种烃类的裂解气，再经分离系统生产出乙烯等产品。原料经换热器及裂解炉对流段预热，与一定量的稀释蒸汽混合，进入裂解炉对流段被加热至规定温度，再进入辐射段进行高温裂解反应，通过控制裂解气的炉出口温度来控制裂解反应的深度。原料在裂解炉辐射段的停留时间可随进料量、稀释蒸汽比和裂解压力的改变而变化。裂解气从裂解炉出来后，直接进入废热锅炉，在废热锅炉中迅速冷却至 $430 \sim 550^{\circ}\text{C}$ 以终止裂解反应，同时产生 $11.5 \sim 12.5\text{MPa}$ 的高压蒸汽。裂解炉的操作压力，由保持吸入压力为一定值的裂解气压缩机压力调节器进行控制。

裂解炉主要由辐射段、对流段、燃烧器、吹灰器、集烟罩、引风机、废热锅炉、钢结构等部分组成。裂解炉辐射段主要由辐射炉管、炉墙板、耐火衬里、燃

烧器组成,其中辐射炉管为裂解炉辐射段的关键部件。裂解炉辐射炉管均选用高铬高镍合金钢管,如 Cr25Ni20 材质的炉管,其最高使用温度为 1050℃;Cr25Ni35 型材料的炉管,其最高使用温度为 1100℃;Cr35Ni45 型材料的炉管,其最高使用温度为 1150℃。辐射炉管的表面温度是非常重要的,它是制约裂解炉运行时间长短的一个重要因素,在炉管制造过程中加入微量元素 V、W、Ti、Nb 等,可有效提高辐射炉管的抗渗碳性能及抗高温蠕变性能,有效延长炉管的使用寿命。高浓度的铬和镍元素可保证材料的耐蚀性,尤其是镍含量越高,越有利于改善钢的抗渗碳能力^[32~41]。铌元素的加入可以提高钢的蠕变断裂强度,钨元素可以改善钢的抗渗碳能力、耐高温变形能力,还使钢能抵抗结焦引起的材料损伤。

裂解炉对流段的主要作用是回收从辐射室而来的烟气热量,同时加热锅炉给水、原料、稀释蒸汽、高压蒸汽等以达到预期的工艺指标。对流段由多组盘管组成,一般分为锅炉给水预热段、原料预热段、稀释蒸汽过热段、高压蒸汽过热段、原料和蒸汽高温过热段,由于温度及压力条件不同,各段盘管的材料各不相同。温度较低区域的盘管一般选用翅片管或钉头管以增大换热面积,提高热效率。

今后裂解炉的发展趋势为:裂解炉的大型化,新型炉管的应用,新高温合金材料的应用,不同类型的急冷锅炉的应用,新型燃烧器的应用,抑制结焦。

1.2.2 裂解炉的开发

乙烯裂解技术目前被认为是一项比较成熟的技术,但是对乙烯裂解炉的设计方案的优化和改进一直未中断过,裂解炉的开发主要有两种趋势:

一种是开发大型裂解炉。目前,乙烯装置的设计朝向大型化发展,同时也促使了裂解炉向大型化发展。单台裂解炉的生产能力已达目前的 175~200kt/a,某些裂解炉甚至可以达到 280kt/a。例如,Stone & Webster 公司设计的 175kt/a 液体进料裂解炉和 235kt/a 气态原料裂解炉已经分别在墨西哥湾和加拿大 NOVA 公司投用。中国石油化工集团公司和美国 Lummus 公司也共同开发了 100kt/a 大型裂解炉,并将其命名为“SL”裂解炉,该裂解炉是目前我国单炉生产能力最大的裂解炉。其中的 10 台 100kt/a 的 SL-1、SL-2 型炉已经在中国石化第二轮乙烯改扩建中建成投产,另有 11 台大型裂解炉正处于设计开发阶段。目前两家公司还共同开发单炉生产能力达 150~200kt/a 的新型裂解炉。Lummus 公司还正在开发命名为 SRT-X 型裂解炉,其生产能力可达 230~280kt/a,近期还有可能实现 300kt/a 的裂解炉生产能力。

大型裂解炉结构的特点为紧凑,占地面积小,操作和维修简便,投资少。据了解,1 台 150kt/a 的裂解炉会比 2 台 75kt/a 的裂解炉节省投资 10%~

15%。由于大型炉节省投资,所以国外一些公司均朝着乙烯裂解炉大型化方向发展^[42]。

国内是否采用超大型裂解炉,还是要根据原料价格、操作难易、投资成本等各方面及乙烯装置规模来确定,不能盲目追求大型化。

另一种发展方向是开发新型裂解炉。应用超高温裂解,提高乙烷裂解制备乙烯的转化率,并防止焦炭的生成,主要有超高温裂解制备乙烯的陶瓷炉以及选择性裂解最优回收技术。陶瓷炉是裂解炉技术发展的一个飞跃,开发动力在于可超高温裂解,大幅提高了裂解苛刻度,且不易结焦,采用该陶瓷炉,乙烷制备乙烯的转化率可以达到90%,而传统炉管仅为65%~70%。Exxon-Mobil公司正采用与Kellogg Brown & Root (KRB)共同开发的选择性裂解最优回收乙烯技术建设1台200kt/a蒸汽裂解炉。它的优点包括:将乙烷转化率从传统的65%提高至75%;高选择性,低生产费用,在相同的裂解炉中具有可裂解乙烷或石脑油的灵活性,省略了1台循环乙烷裂解炉^[43]。

另外,过去辐射段炉管材料大多为Cr25Ni20、Cr25Ni35以及Incoloy800H(对单程炉管)。为了延长裂解炉的运转周期及炉管寿命,现在多采用Cr35Ni45。它具有较好的抗蠕变、防渗碳性能。另外,S&W公司还对新的Incoloy956进行了实验,它具有高蠕变强度、高熔点、防渗碳及因无Ni而降低催化结焦能力的特点。

美国Oak Ridge国家实验室开发的新材料,与普通的铬镍不锈钢炉管相比,在抑制结焦和防渗碳性能方面提高了一个数量级。这种新材料炉管在表面上有一层3.2mm厚的铝化物覆盖层,在炉管制造过程中,通过共挤出、共铸造把铝化物掺入炉管中。美国Exxon Mobil化学公司正在和该实验室合作研究这种新型炉管材料的工业化。S&W公司正在开发一种不结焦的“陶瓷裂解炉管”,可以从根本上避免炉管结焦,该技术得到了美国政府的支持。德国Linde公司也在开发类似的陶瓷裂解炉管技术。

1.3 乙烯裂解管材料发展现状

1.3.1 乙烯裂解管材料的发展历程

乙烯工业作为石化工业的重要分支,在国民经济中具有举足轻重的地位,如图1-2所示,近些年世界范围内的乙烯需求及生产能力也逐年升高。图1-3是常见的工业乙烯高温裂解装置,高温裂解是工业上获得乙烯的主要工艺,即在高温环境下,让石脑油烃类原料发生碳链断裂或脱氢反应,生成烯烃等产物^[44]。近年来为提高乙烯的收得率,并且降低成本,乙烯裂解装置的规模在不断地扩大,炉管操作温度也在不断地提高^[14,45]。

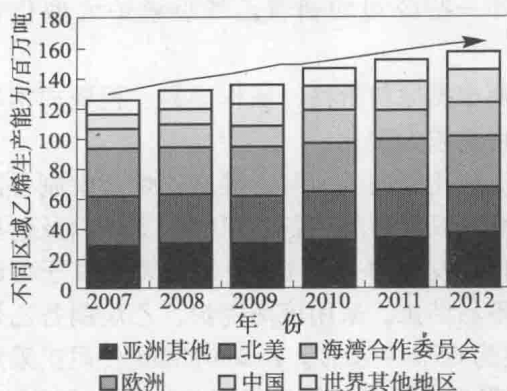


图 1-2 世界各区域乙烯生产能力

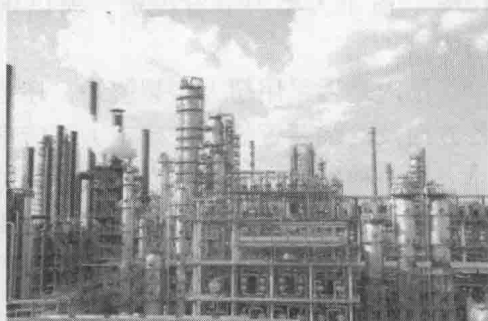


图 1-3 工业用乙烯高温裂解装置

现在最常见的高温裂解装置是管式裂解炉，图 1-4 为管式裂解炉的结构示意图，裂解炉主要分为对流段和辐射段。对流段的主要作用是回收烟气热量，该热量用于预热裂解原料和加热蒸汽，使裂解原料氧化并过热至裂解反应起始温度。对于辐射段，辐射室的两侧和底部有多排火嘴喷射燃料气，流经辐射段的裂解原料被高温燃烧气体加热并发生裂解反应。辐射段炉管垂直悬吊于炉膛中心，长度 25 ~ 120m，炉管直径 5 ~ 12cm，裂解气的流速达 100m/s 以上，停留时间 0.1 ~ 0.7s，裂解气出口温度为 800 ~ 900℃^[46]。辐射段出来的裂解气从炉管出来后马上进行急冷。急冷操作主要有两个优点：一是减少了促进结焦的二次反应的发生；二是对裂解后产生的高压蒸汽进行二次再利用以节省能源^[47,48]。

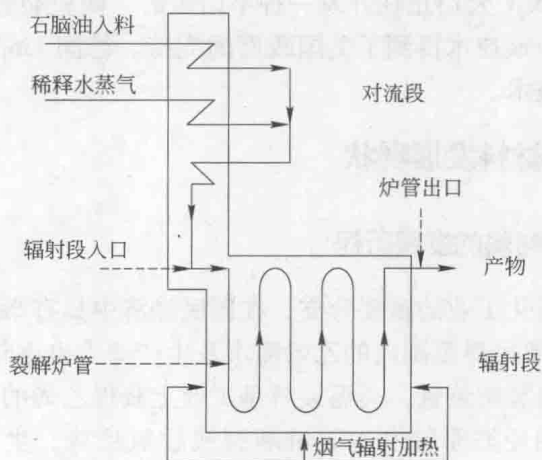


图 1-4 裂解炉的结构示意图^[49]