

加氢反应器壁原子氢分布的 在线、实时、无损检测新技术

余刚^{1,2} 张学元¹ 柯克¹ 苏俊华¹ 杜元龙¹ 杜鹏⁴ 闫一功³

(1 中国科学院金属腐蚀与防护研究所 金属腐蚀与防护国家重点实验室 沈阳 110015)

(2 沈阳工业大学 沈阳 110023)

(3 吉林工学院 长春 130012)

(4 中国科学院沈阳自动化研究所 沈阳 110015)

摘要 为了在线、实时、无损检测高温高压条件下运行的加氢反应器的多层器壁中原子氢的渗透速率和在任何指定剖面上的体浓度分布,发展了一种新型的检测技术,介绍了检测仪的结构设计及其特征。

关键词 检测技术 原子氢 分布 器壁 加氢反应器

学科分类号 TG174.3

加氢反应器在高温高压下运行,其器壁通常由多层钢结构构成,例如:347 不锈钢堆焊的内层,309 不锈钢堆焊的过渡层和 2.25Cr1Mo 抗氢钢的壳体。由于原子氢渗入到器壁中的相邻两层界面上,导致早期裂纹的产生和器壁的裂开。因此,测量原子氢在界面上和在任何剖面上的体浓度分布,对早期发现上述破坏的隐患,适时调优控制工况条件和工艺参数,避免由此而引起的恶性破坏事故,有重要意义。目前传统的检测方法是破坏性取样后,将试样带到试验室中进行分析,不能实现上述在线、实时、无损检测。本研究发展了一项满足上述工程需要的检测技术。本文介绍了检测仪的结构设计及其特征,研究了该项技术的可行性并探讨了在这项技术的基础上,研究开发其它新的应用技术的前景。

1 设计原理与结构

加氢反应器通常由两层或三层钢体结构组成,例如内部为厚度约 3.5 mm 的 347 不锈钢及 309 不锈钢堆焊内层和过渡层,外层为厚度在 90~250 mm 的 2.25Cr1Mo 抗氢钢的壳体。由于高温高压下分子氢会离解成原子氢,吸附在 347 钢的内表面。这样在 347 钢的内表面和器壁的外表面之间就产生了原子氢的浓度梯度,在这个浓度梯度推动下,原子氢会渗入到器壁内部。

随着原子氢在钢晶格中浓度的增大,钢的韧性降低,脆性增加。当原子氢在钢中的浓度和所受的张应力超过它们的临界值时,将会产生早期裂纹。其进一步扩展将引起钢的滞后断裂。

• 国家自然科学基金资助(59760111254)

收到初稿:1998-07-17,收到修改稿:1998-09-16

在加氢反应器中发生上述破坏最敏感的位置,是在 309 不锈钢和低合金 2.25Cr1Mo 钢之间的界面,靠 2.25Cr1Mo 钢的一侧.

对于稳态扩散,各扩散界面在单位时间、单位面积内的扩散通量 J 是相等的,但由于不同扩散层的材质不同,其扩散系数 D 值不同,氢在不同钢中的扩散速率就不同.由菲克第一定律可得加氢反应器内表面(0),309 和 347 堆焊层界面(1),309 堆焊层和 2.25Cr1Mo 之间界面(2)及传感器钨窗与电解质溶液之间的界面(3)的氢扩散通量为:

$$J_1 = -D_1(c_1 - c_0)/L_1 \quad J_2 = -D_2(c_2 - c_1)/L_2$$

$$J_3 = -D_3(c_3 - c_2)/L_3 \quad J_1 = J_2 = J_3 = i/nF$$

由于是稳态扩散,氢原子氧化转移的电子数 $n=1$.由测得的最大稳定电流密度 i_{\max} 代入上面的公式得:

$$i_{\max} = -FD_1(c_1 - c_0)/L_1 \quad c_0 = i_{\max} \cdot L_1/FD_1 + c_1 \quad (1)$$

$$i_{\max} = -FD_2(c_2 - c_1)/L_2 \quad c_1 = i_{\max} \cdot L_2/FD_2 + c_2 \quad (2)$$

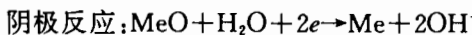
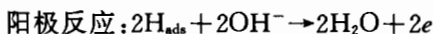
$$i_{\max} = -FD_3(c_3 - c_2)/L_3 \quad c_2 = i_{\max} \cdot L_3/FD_3 \quad (3)$$

上述公式中当 $c_3=0$ 时(扩散到集氢面上的氢原子立即被电离),只有 c_0, c_1, c_2 是未知数,故方程组有定解.先解式(3)求出 c_2 ,再解式(2)求出 c_1 ,最后解式(1)求出 c_0 .若电流密度、扩散系数、钢板厚度的单位分别为 $i(\text{A}/\text{cm}^2)$, $D(\text{cm}^2/\text{s})$, $L(\text{cm})$,则以上求得的氢原子的浓度单位为 mol/cm^3 .

如果在器壁的外面通过一传感器测量原子氢的扩散速率,可以由式(1)、(2)、(3)式计算出原子氢在界面上和在器壁任何剖面上的体浓度分布.上述测量和计算可以通过我们设计的外置式电化学传感器^[1]、微机系统和相应的辅助设备来实现.

加氢反应器器壁上原子氢浓度的分布检测仪的结构主要由下列元件组成:电化学传感器、微机系统和辅助设备.

外置式电化学传感器 传感器的结构如图 1 所示.它由钨合金箔(阳极)和氧化物粉末电极(阴极)浸在 KOH 溶液中构成.2.25Cr1Mo 钢体表面的分子氢会在钨合金箔的外表面离解为原子氢渗入到钨合金箔中,到达接触 KOH 溶液的内表面.当阴、阳极短路时,具有高活性表面的氧化物粉末阴极可为阳极提供一个稳定的氧化电位,将原子氢氧化成水.此时,发生下面的反应:



在这种情况下,恒电位仪和参比电极也就可以省略.

在稳态扩散情况下,原子氢的氧化电流密度正比于原子氢在钢中的扩散速率.阳极氧化电流密度的信号采用微机系统进行数据存储和处理,通过 LCD 进行显示和超微型打印机制表打

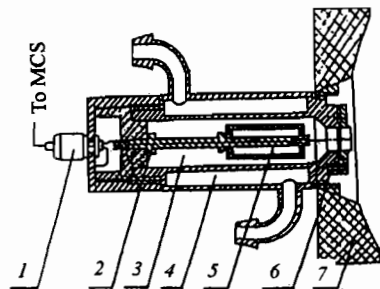


Fig. 1 Schematic diagram of the outward attached electrochemical sensor

1 electric socket, 2 Ni-rod, 3 alkaline solution, 4 cooling water jacket, 5 cathode (metallic oxides), 6 Pd₇₀Ag₃₀ foil, 7 mounted socket

印输出. 传感器可以固定和线密封在反应器的外表面.

微机系统 具有数据采集、存储、处理、结果评价判断和控制输出等功能. 微机系统的结构及其附属设备如图 2 所示.

键盘 有一个 16 位的键盘, 可以控制参数设置、功能选择和操作命令, 控制 LCD/超微型打印机. 通过键盘, 可以输入反应器的结构(双层或三层)、反应器的运行温度、传感器的有效面积和要求给出原子氢浓度的反应器壁的剖面位置等, 结果可以通过选择键由 LCD 屏动态跟踪显示或打印机上输出.

液晶显示(LCD)屏 通过 EDM-1602 LCD, 参数的输入、功能的选择和测量结果都可以实时显示和跟踪.

超微型打印机 通过 TP μ P-40A 超微型打印机, 检测的最终稳态结果可以由键盘输入命令来自动制表打印输出. 其中包括原子氢穿过器壁的最大渗氢量及原子氢在器壁界面或指定剖面处的浓度(质量分数浓度和体积摩尔浓度 mol/cm^3).

在控制面板上, 还设有电源、开关、信号输入插头和复位键. 同时, 上述的检测系统还考虑了防爆装置.

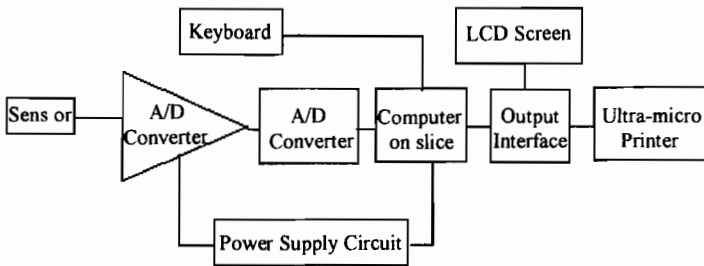


Fig. 2 Schematic diagram of the MCS and the periphery attachment

2 在水溶液中的模拟试验

试验槽: 含 H_2S 和不含 H_2S 的 $1 \text{ mol}/\text{L}$ H_2SO_4 溶液的 ABS 电解槽. 双面电极: 2 mm 厚的 UNS G10190 钢. 温度范围($^{\circ}\text{C}$): 10, 15, 25, 30, 35 和 40. 原子氢的电解充氢: 对双面电极一侧采用不同水平的恒电流充氢, 另一侧用传感器测量输出信号. 信号通过 350A 腐蚀测量仪 (EG&G, PARC) 输出. 在试验中, 在 $0 \sim 400$ 及 $400 \sim 4000 \mu\text{A}$ 的量程范围内, 测量了传感器的背景电流、信号输出及其偏差.

3 结果和讨论

测量结果打印按下列格式顺序依次连续输出: (1) Permeation Rate, i_{max} , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$; (2) Interf. H concn. mol/cm^3 , c_0 , c_1 , c_2 ; (3) Interf. H Conc. (10^{-6}), c_0 , c_1 , c_2 ; (4) Concn. Distribution At x . $C(x)$, $C'(x)$. 其中 c_0 , c_1 和 c_2 分别表示原子氢在 347 不锈钢表面, 347 与 309 不锈钢界面以及 309 不锈钢与 2.25Cr1Mo 钢界面上原子氢的体浓度, $c(x)$ 表示以 347 不锈钢内表面为原点, 距离为 x 处原子氢的体积摩尔浓度 (mol/cm^3), $c'(x)$ 为质量分数浓度 ($\text{mg} \cdot$

kg^{-1}).

3.1 传感器外冷夹套中冷却水的温度对背景电流的影响

采用超级恒温槽控制冷却水的温度,研究了温度对传感器背景电流的影响.试验结果如图3所示.随着温度的升高,背景电流增大.但是在试验条件下,所有的背景电流都小于 $1 \mu\text{A}$.对于 10 cm 厚的 2.25Cr1Mo 厚的钢板,内充氢表面的浓度达到 $2.5 \times 10^{-2} \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时就可以测到.一般说来,通过真空脱氧熔炼法测得的钢中原子氢浓度大约在 $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 左右.当钢中氢的含量达到 $1 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,可以观察到氢脆现象,此时氢的氧化电流可以达到 $40 \mu\text{A}$ 左右.对于加氢反应器 ($360 \sim 427^\circ\text{C}$, $7.1 \sim 14.1 \text{ MPa}$),氢在 2.25Cr1Mo 钢中的浓度可达 $2 \sim 6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$;对于不锈钢堆焊层,可达 $20 \sim 40 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1[2]}$.因此考虑到上述如此大的输出电流,传感器的背景电流没有必要纠正,可以忽略.

3.2 微机系统的信号输入与输出的关系

随着充氢的进行,从传感器输入微机系统的电流随时间逐渐增大,输出信号也逐渐增大(图4).结果表明信号输出和输入非常一致.

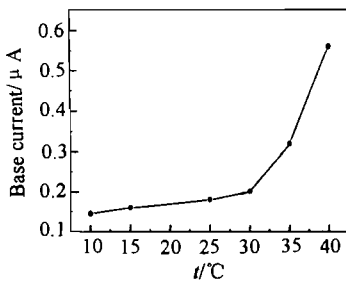


Fig. 3 The effect of temperature on base current

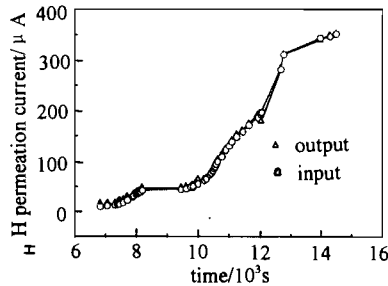


Fig. 4 The relationship between the signals input into and output from MCS

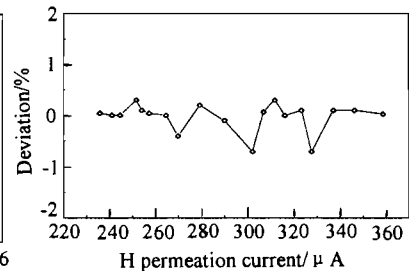


Fig. 5 Change of the deviation of the result measured from the input signal with hydrogen permeation rate

3.3 测量结果对输入信号的偏离

原子氢渗透速率的测量结果与输入信号的偏差变化如图5所示.很明显,测量结果的偏离小于 1% ,因此测量的准确度已经足够满足实际检测的需要.

4 结束语

研究/发展原位检测高温高压加氢反应器器壁中的原子氢的浓度分布是可行的.结构设计和本技术装置的性能能够满足准确测量加氢反应器器壁中的原子氢浓度分布的工程需要.输入信号的偏差小于 $\pm 1\%$.本项检测技术还有非常广的其它应用前景,例如:确定腐蚀失效的评价判据和边界条件后,可研究/发展原位、实时、无损检测加氢反应器在高温高压下的氢致腐蚀裂开敏感性检测技术;研究/发展原位、实时、无损检测消氢焊接中氢致腐蚀裂开的敏感性,同时具有安全指示和超限报警功能的检测技术等.

参考文献

- 1 中国发明专利: 95111971.0 (1995)
- 2 化学工业部化工机械研究院主编. 腐蚀与防护手册-化学工业设备中的腐蚀与防护. 北京: 化学工业出版社, 1991, 318

**A PROBE TECHNIQUE FOR IN-SITU INSPECTION OF
CONCENTRATION DISTRIBUTION OF HYDROGEN
ATOM IN THE WALL OF HYDROGENATION REACTOR
AT HIGH TEMPERATURES AND PRESSURE**

YU Gang^{1,2}, ZHANG Xueyuan¹, KE Ke¹

SU Junhua¹, DU Yuanlong¹, DU Peng⁴, YAN Yigong³

(1 *State Key Laboratory for Corrosion and Protection Institute of Corrosion and Protection of Metals,
The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110015*)

(2 *Shenyang Polytechnic University, Shenyang 110023*)

(3 *Jilin Institute of Technology Changchun 130012*)

(4 *Shenyang Institute of Automation, The Chinese Academy of Sciences Shenyang 110015*)

ABSTRACT For in-situ, instantaneous and non-destructive inspection of the concentration distribution of hydrogen atoms in the multi-layer wall of hydrogenation reactor operating at high temperatures and pressures, a new probe technique was developed as a substitution for conventional methods. In the paper, technical consideration, structure and characteristics of the technique are presented. In addition, the prospect for other application of the technique is also discussed.

KEY WORDS probe technique, distribution, hydrogen atom, wall, hydrogenation reactor