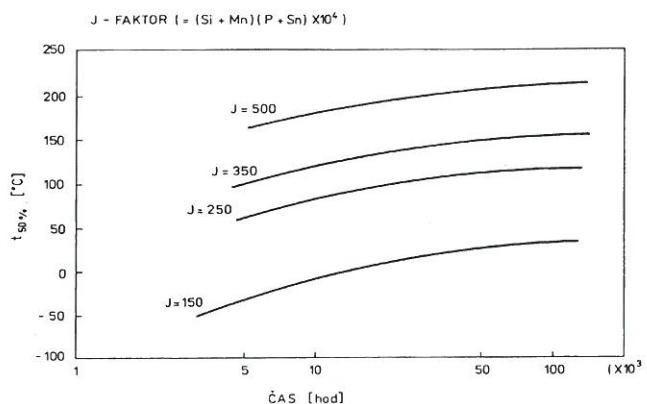


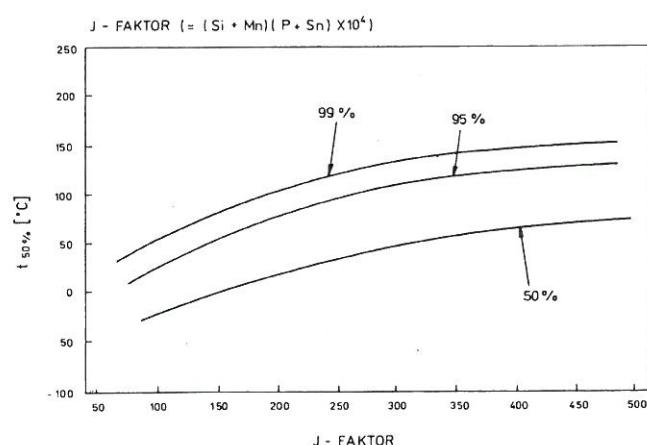
Základní faktory a jejich vliv na integritu reaktoru zařízení hydrokraku

O. Libra
Z. Uher,
J. Konečný

V průmyslu zpracování ropy byla vyvinuta řada technologií pro vyšší výtěžnost benzínových produktů z ropy. Jedním z takových postupů je hydrokrakování. Proces probíhá za přítomnosti velkého množství vysokotlakého vodíku v reaktorech při tlacích přibližně 15 Mpa a teplotách kolem 440 °C. Typickými rozměry reaktorů jsou průměry 2500–4000 mm, tloušťka stěny 150–250 mm a výška 14 až 20 m. Vzhledem k parametrům procesu s vysokotlakým vodíkem jsou reaktory většinou vyráběny z oceli



Obr. 1 – Závislost $t_{50\%}$ na provozní teplotě při různém J -faktoru [2]



Obr. 2 – Závislost $t_{50\%}$ na J -faktoru stanovená z dlouhodobých zkoušek[2]



Hydrokrak

2,25CrMo. Vytvoření korozivzdorného návaru na vnitřních plochách je vynuceno přítomností H_2S .

V provozu reaktorů dochází ke změnám původních vlastností materiálu a svarových spojů následkem tepelného a vodíkového křehnutí. Pro zajištění integrity těchto tlakových nádob v případě, že obsahují defekt typu trhliny, je nutné znát součinitel intenzity napětí na čele trhliny. Vedle namáhání reaktorů vnitřním tlakem jde dále zejména o vliv zbytkových napětí způsobených rozdílnou roztažností návaru a základního materiálu a tepelné pnutí vyplývající z tepelného gradientu v tloušťce stěny reaktoru. Komplexně pojatý součinitel intenzity napětí je porovnán s hodnotami lomové houževnatosti s cílem posouzení úrovně bezpečnosti provozování reaktoru.

V dalším bude pojednáno o jednotlivých vlivech majících význam při hodnocení integrity reaktoru.

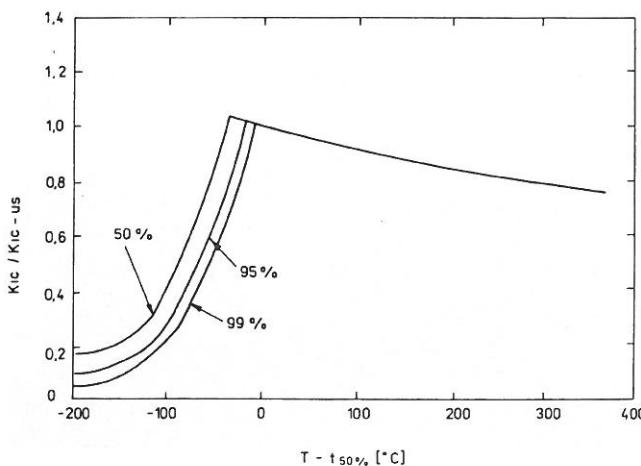
VЛИV TEPELNÉHO KŘEHNUТИ

O příčinách tepelného křehnutí v souvislosti s ocelí a svarovými spoji 2,25CrMo bylo již referováno např. [1,10]. Jednoduchou metodou předikce degradace houževnatosti v důsledku tepelného křehnutí navrhl Iwadate et al [2]. Metoda využívá statistického vyhodnocení dlouhodobých i krátkodobých zkoušek materiálu. Bylo zjištěno, že maximální úrovňe zkřehnutí se dosahuje přibližně po $50 \cdot 10^3$ hodin provozu. Praktický postup tohoto návrhu spočívá ve výpočtu faktoru $J = (Si+Mn) \cdot (P+Sn) \times 10^4$ nebo $X = (10P+5Sb+4SnAs) \times 10^{-2}$, odhadu maximální hodnoty $t_{50\%}$ (obr. 1,2), výpočtu K_{IC-US} z rovnice

$$(K_{IC-US}^2 / RP_{0,2}) = 0,6478 [(KCV_{US} / Rp_{0,2}) - 0,048],$$

kde KCV a $RP_{0,2}$ jsou hodnoty získané při nejnižší teplotě, při které lom ještě nevykazuje přítomnost křehké oblasti (horní platý přechodové křivky – upper – shelf). Z obr. 3 se pak odvodí hodnota K_{IC} .

Citlivost k tepelnému křehnutí je rovněž závislá na mikrostrukturu. Intenzivní tepelné křehnutí se vyskytuje nejen v případě vysokého obsahu výše uvedených prvků, ale i tam, kde se vyskytuje jednotná bainitická nebo martenzi-



Obr. 3 – Základní vztah pro predikci hodnot K_{IC} pro ocel 2,25Cr1Mo [2]

tická struktura jako důsledek vyšších ochlazovacích rychlostí z austenitické teploty.

PŮSOBENÍ VODÍKU

Základní informace o působení vodíku byly rovnež publikovány [3,4,10]. V provozu reaktoru dochází k difúzi vodíku do stěny. Výsledkem je jeho vysoký obsah v pláštích reaktoru. Rychlé ochlazení z provozní teploty může iniciovat trhliny nebo přispět k šíření již existujících trhlin v důsledku vodíkového křehnutí. Zvláště kritická situace je na přechodu návaru do základního materiálu s rizikem tzv. disbondingu. Difúzi je možno popsat Fickovým 1. zákonem vyjádřeným vztahem [5] $J = -D \frac{dC}{dx}$, kde J vyjadřuje množství vodíku, který difunduje jednotkou plochy za časovou jednotku, C je koncentrace vodíku, D – součinitel difuze. Při označení t pro tloušťku a indexy \underline{m} pro základní materiál a \underline{n} pro návar, rovnice pro tento lineární systém může být přepsána $-J = D_n(C_1 - C_2)/t_n = D_m(C_3 - C_4)/t_m$.

Indexy 1,2,3,4, jsou patrné z obr. 4. Koncentrace C je ve vztahu k parciálnímu tlaku vodíku p_{H_2} a rozpustnosti S vyjádřena Sievertovým zákonem $C = S(p_{H_2})^{1/2}$. Na vnitřní povrch reaktoru působí tlak rovnající se parciálnímu tlaku vodíku. Na vnějším povrchu reaktoru je parciální tlak vodíku nulový, to znamená

$$C_1 = S_n(p_{H_2}(1))^{1/2} \text{ a } C_4 = S_m(p_{H_2}(4))^{1/2} = 0$$

a v přechodu návar – základní materiál

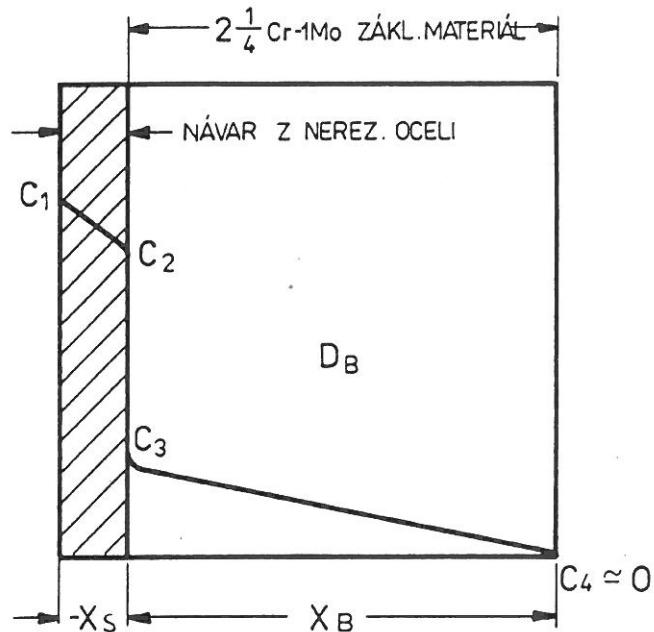
$$C_2 = S_n(p_{H_2}(\text{prechod}))^{1/2} \text{ a } C_3 = S_m(p_{H_2}(\text{prechod}))^{1/2}, \text{ tedy } C_2/C_3 = S_n/S_m. \text{ Dalšími úpravami možno získat}$$

$$C_2 = \frac{C_1}{1 + D_m S_m t_n / D_n S_n t_m} \text{ a } C_3 = \frac{C_1}{S_n S_m + D_m t_n / D_n t_m}$$

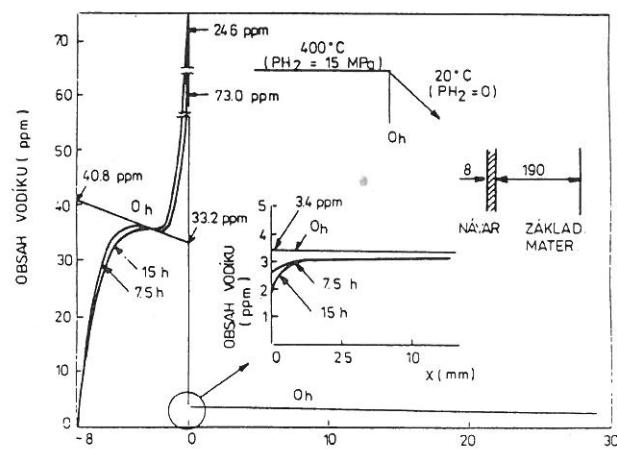
Z těchto rovnic je možno stanovit koncentrace vodíku. Parciální tlak, na rozdíl od koncentrace, tvoří po tloušťce spojitou funkcií (tzn. $p_2 = p_3$ i když $C_2 > C_3$). Koncentrace vo-

díku C může být nahrazena p a S . Z výše uvedeného vztahu se stane $J = -DS/t (p_a^{1/2} - p_b^{1/2})$, kde p_a a p_b jsou hodnoty parciálních tlaků v libovolných místech a a b v průřezu stěny reaktoru. Při vhodné úpravě může být tato rovnice využita i jako časová funkce. Difuzní podmínky a rozpustnost se mění pro různé materiály ve vyjádření různých koeficientů [8]. Použití příslušných koeficientů v rovnicích pro difuzi a rozpustnost umožňuje stanovit průměrné hodnoty [5]

$$\begin{aligned} S_n &= 12,88 \exp(-1078/T) & [\text{ppm}] \\ S_m &= 43,0 \exp(-3261/T) & [\text{ppm}] \\ D_n &= 93,1 \exp(-6767/T) & [\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}] \\ D_m &= 5,04 \exp(-1600/T) & [\text{cm}^2 \text{ h}^{-1}]. \end{aligned}$$



Obr. 4 – Schema rozdělení koncentrace vodíku [3]



Obr. 5 – Rozdělení vodíku v tloušťce stěny reaktoru [3]

Praktické řešení problému vodíkového křehnutí spočívá ve vytvoření podmínek pro difuzi umožňující snížit úroveň vodíku na 3 ppm a nižší, před ochlazením reaktoru do křehké oblasti (cca pod 200 °C). Příklad rozdělení vodíku v tloušťce stěny reaktoru je uveden na obr. 5.

Lomová houževnatost stanovená na vzorcích s vodíkem je značně nižší ve srovnání se vzorky nenavodíkovanými. Nejnižší hodnoty se získávají v teplém ovlivněné oblasti základního materiálu a ve svarovém kovu a to v tepelně zkřehlé stavu. Vodíkové prostředí rovněž urychluje růst únavových trhlin [6]. K významnému snížení únavové pevnosti při pokojové teplotě však nedochází. Nejsou rovněž známy údaje potvrzující růst trhlin při vyšších teplotách v prostředí vysokého tlaku vodíku.

Pokud nebyly vytvořeny podmínky pro degradaci, buď v průběhu odstávky stěna reaktoru přesycena vodíkem s rizikem snížení integrity nádoby. Získané výsledky potvrzují, že lomová houževnatost se snižuje významněji v důsledku vodíkového křehnutí v porovnání s křehnutím tepelným. V případě působení obou druhů křehnutí dochází k největšímu snížení lomové houževnatosti s výskytem hodnot i 45 až 30 MPa.m^{1/2}[5].

Stanovení kritických hodnot není ani v současné době jednoduché s ohledem na simultární působení mnoha faktorů, jakými jsou např. pevnostní charakteristiky materiálů (tvrdost), degradace houževnatosti v průběhu dloudobého provozu, mikrostruktura a intenzita napětí na čele trhliny.

VЛИV NAVAŘENÉ AUSTENITICKÉ VRSTVY

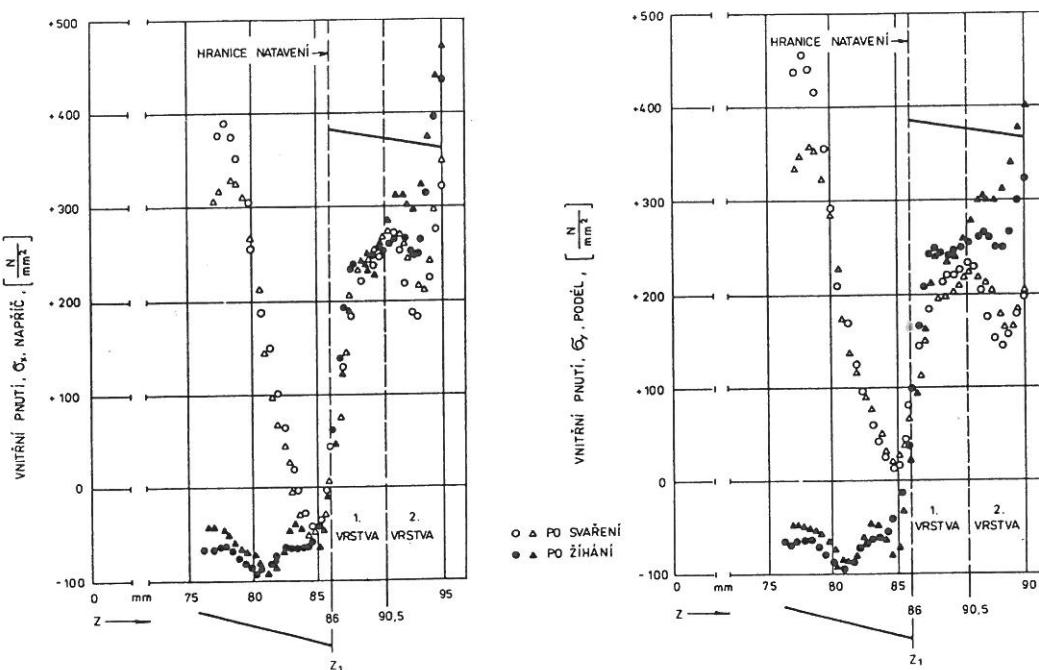
Velký tepelný příkon spojený s páskovým navařováním indukuje dvojoseé napětí jak v návaru, tak i v základním ma-

teriálu. Špičky dosahují meze kluzu. Typický příklad rozdělení pnutí u dvouvrstvého návaru z páskového navařování, kde každá vrstva má tloušťku 4,5 mm, je patrný z obr. 6. Pro první vrstvu se použila páiska v nominálním chemickém složení 24Cr13Ni a pro druhou vrstvu se složením 21Cr10Ni. Z obrázku jsou patrná dvouosá vnitřní pnutí ve stavu po navaření dosahující na povrchu návaru hodnot 200 MPa ve směru navaření a 350 MPa ve směru kolmém.

Vlivem tepelného zpracování po navaření mohou vnitřní pnutí relaxovat, ale vzhledem k rozdílným součinitelům tepelné roztažnosti návaru a základního materiálu, zůstávají maximální vnitřní pnutí stále na úrovni meze kluzu (obr. 6). Např. žíhání při 600 °C efektivně snižuje pnutí v základním materiálu, zatímco napětí na mezi kluzu zůstávají na povrchu návaru.

Při „studenné“ tlakové zkoušce se napětí od vnitřního přetlaku superponují na vnitřní pnutí a dochází k relaxaci. Maximální napětí v návaru bude (σ_o (návar) - σ_{ZM}), kde σ_{ZM} představuje napětí v základním materiálu na rozhraní s návarem, indukované tlakováním. Na základě závěru z dosažených výsledků se počítá s hodnotou σ_o (návar) = 350 MPa. Vztah (350 - σ_{ZM}) bude vyjadřovat úroveň tahových vnitřních pnutí v austenitickém návaru po tlakování [7].

Posouzení vnitřních pnutí v návaru reaktoru vyžaduje vztí v úvahu i napětí vyvolaná teplotními změnami za provozu. V důsledku vyššího součinitele tepelné roztažnosti návaru ve srovnání s feritickým materiálem se budou napětí v návaru snižovat v závislosti na zvyšování teploty až do jejich případné změny v napětí tlaková, pokud bude teplotní změna dostatečně velká. Odhad pro teplotní změnu ΔT , nezbytnou pro eliminaci napětí v návaru, může vyniknout ze vztahu



Obr. 6 – Vliv navařování a žíhání na rozdělení vnitřních pnutí ve stěne reaktoru [7]

$$(E/1 - \sqrt{ }) \cdot (\alpha_{\text{návar}} - \alpha_{\text{ZM}}) \cdot \Delta T$$

a se srovnáním s mezí kluzu návaru. Pro většinu případů s austenitickým návarem je tato teplota přibližně 300°C [7]. Složitější analýzy založené na rovnováze sil a momentů mezi návarem a základním materiálem prokázaly téměř shodnost výsledků [7].

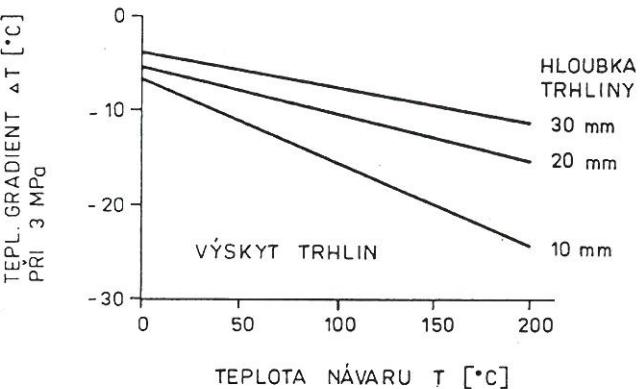
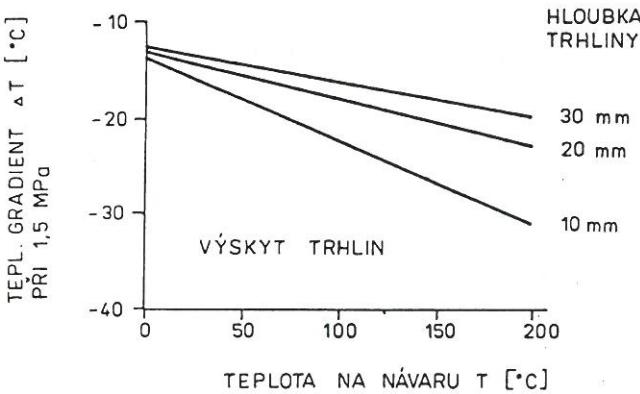
SOUČINITEL NAPĚTÍ V DŮSLEDKU VNITŘNÍHO PŘETLAKU

Na podélnou trhlinu orientovanou ve směru osy reaktoru působí indukované obvodové napětí z vnitřního přetlaku včetně napětí způsobeného tlakem v trhlině. Rook et al [5] řeší takovou kombinaci vztahem pro dutý válec

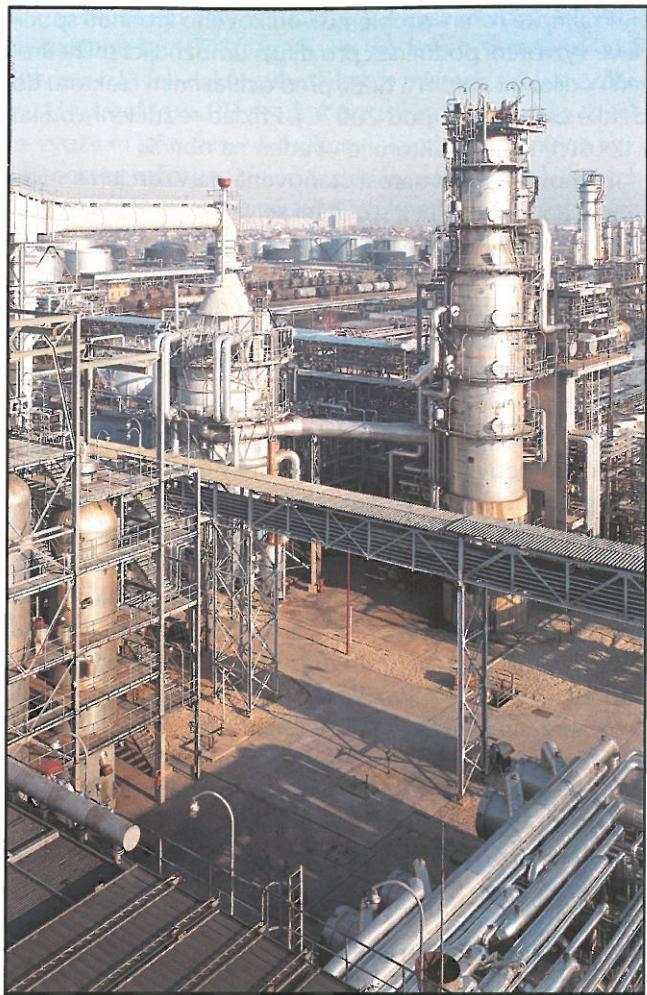
$K_p = 2 Pr_o^2 (\pi a)^{1/2} \cdot C_f / Ro^2 - Ri^2$, kde hodnota C_f vyjadřuje korekční faktor závisející na průměru nádoby. Pro trhlinu menší než 20 % tloušťky stěny představuje $C_f = 1,8$ konzervativní hodnotu. Tak např. pro průměr reaktoru 3000 mm a tloušťku stěny 150 mm je možno uvedený vztah zjednodušit na funkci tlaku a velikosti trhliny $K_p = 19P \cdot (\pi a)^{1/2} [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$.

VЛИV TEPLITNĚ-NAPĚŤOVÉHO GRADIENTU

Při ustáleném procesu v reaktoru vyvolá teplotní gradient tepelného toku tloušťkou stěny reaktoru i gradient napěťový. Intenzivní ochlazování vnitřního povrchu pak dále vyvolá zvýšení napěťového gradientu. Pro vysvětlení



Obr. 7 – Příklady oblastí s dovolenými a kritickými oblastmi v závislosti na teplotním gradientu [5]



je možno využít desku s upnutými okraji s teplotním rozdílem ΔT mezi oběma povrhy. V případě, že vnitřní povrch reaktoru je o T teplejší než jeho vnější povrch, průběhy obvodových a osových napětí v tloušťce stěny jsou stejné a mají tentýž tvar jako radiální rozdělení teploty ve stěně. Rozdíl v napětí mezi vnitřním a vnějším povrchem je konstantní a úměrný výrazu $E \cdot \alpha \cdot \Delta T / 1 - \sqrt{ }$. Absolutní hodnota napětí na vnitřním povrchu se rovná rozdílu napětí korigovaného faktorem ležícím v rozmezí 0,5–1 a závislým na rozdělení teploty. Např. faktor 0,5 platí pro lineární rozdělení teploty a nejvyšší hodnota 1 se použije pro okamžitou teplotní změnu. Při lineární změně napětí je součinitel intenzity napětí u trhliny $K_T = (1,12\sigma_1 + 0,43\sigma_2) \cdot (\pi a)^{1/2} [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$, kde napětí se mění lineárně z hodnoty σ_1 na čele trhliny do $(\sigma_1 + \sigma_2)$ v místě největšího rozevření trhliny [5].

Pro ustálený proces chlazení vnitřního povrchu reaktoru protékajícím plynem, kdy rozdělení teplot je parabolické, dává výše uvedený vztah konzervativní hodnotu součinitele intenzity napětí. Konzervativní hodnota může být rovněž získána lineární interpolací napětí na povrchu jako funkce hloubky trhliny a tloušťky stěny. Např. pro tl. stěny 150 mm je součinitel $K_T = (4,8 - 49a) \cdot T \cdot (\pi a)^{1/2} [\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}]$. Trhлина se bude šířit pouze v případě, že vnitřní po-

vrch bude namáhán tahem (DT negativní), takže K_T bude odečítaná od ostatních působících složek.

SUMÁRNÍ HODNOTA SOUČINITELE INTENZITY NAPĚtí

Při komplexním hodnocení vlivu defektu typu trhliny v reaktoru je nezbytné vzít v úvahu všechna působící namáhání. Vnitřní stěny s austenitickým návarem indukuje vnitřní pnutí způsobená rozdílnými tepelnými součiniteli teplné roztažnosti obou materiálů. Teplotní gradient v tloušťce stěny vyvolá další pnutí.

Sumární hodnota součinitele intenzity napětí se potom skládá ze složky vyplývající z působení vnitřního přetlaku, zvýšené o složku reprezentující zbytková pnutí a sníženou o složku vzniklou z teplotního gradientu.

Praktická aplikace výsledků zkoušek a rozboru komplexně pojatého součinitele intenzity napětí pro případ reaktoru s tloušťkou stěny 150 mm a průměru 3000 mm, zahrnující působení tlaku, teploty návaru a teplotního gradientu s definovanými oblastmi pro zabezpečení integrity reaktoru, v závislosti i na rozměru trhliny, je patrná z obr. 7.

ZÁVĚR

Lomová mechanika je využívána rovněž pro stanovení optimálních provozních podmínek reaktorů zařízení hydrokraku. Použitý materiál i svarové spoje jsou ovlivněny tepelným a vodíkovým křehnutím. Pro bezpečné provozování jsou zvláště kritické fáze najíždění reaktoru do provozu a fáze odstavování reaktoru z provozu. Při teplotách pod cca 200 °C se může podstatně znížit lomová houževnatost. Napětí v návaru jsou přitom tahová a v případě intenzivního chlazení z vnitřní strany reaktoru vzniknou další tahová napětí v důsledku teplotního gradientu. Výsledkem je pak stanovení bezpečného režimu najíždění a odstavování reaktoru z provozu tak, aby součinitel intenzity napětí spojený s defektem typu trhliny nepřesáhl hodnotu lomové houževnatosti. Správně stanovený režim umožní vydifundování vodíku před ochlazením na nízké teploty. Nižší teplotní gradient přispěje i ke snížení tahových pnutí. ■

LITERATURA

1. Libra, O., Soukup, K.: Křehnutí svarových spojů a materiálů tlakových nádob při provozních teplotách. Zváranie 34 (1985), č. 1
2. Iwadate, T. et al: Prediction of Fracture Toughness KIC Transition Curves of Pressure Vessel Steels from Charpy V-Notch Impact Test Results. Journal of Pressure Vessel Technology, 1994, č. 11
3. Libra, O., Soukup, K.: K problematice tvoření vodíkem indukovaných trhlin u vysokotlakých nádob s návary. Zváranie 34 (1985), č. 10
4. Libra, O., Soukup, K.: Změna vlastností oceli 2,25CrMo a svarových spojů ve vodíkovém prostředí. Zváranie 37 (1988), č. 3
5. Adams, N.J.I et al: The Practical Application of Fracture Mechanics to Hydrocracker Reactor Vessels. API/MPC Meeting HPV – 50, Orlando, May, 1990
6. Viswanathan, R. et al: 2 1/4Cr-1 Mo Steels for Coal Conversion Pressure Vessels. Transaction of the ASME, 1982 (104), č. 7
7. Lidbury, D.P.G.: The Significance of Residual Stresses in Relation to the Integrity of LWR Pressure Vessels. Int. J. Press. Vess. and Piping, 1984 (17), str. 197
8. Barsom, W.M. et al: ASTM STP 466, 1970, str. 281
9. Bagdasarian, A. J. et al: Material Degradation and Hydrogen Assisted Crack Growth in First Generation Hydroprocessing Reactor Vessels. Sborník přednášek z mezinárodní konference o působení vodíku, Vídeň, říjen 1994
10. Libra, O. : Zváranie – Svařování 45 (1996), č. 5

Ing. Otakar Libra
Královopolská a.s., Brno

Ing. Zbyněk Uher
Královopolská a.s., Brno

Ing. Jaroslav Konečný
Slovenská Montáž a Opravy, a.s. Bratislava