



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104937141 A

(43) 申请公布日 2015. 09. 23

(21) 申请号 201380070871. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 12. 13

C23G 1/02(2006. 01)

B08B 3/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/737, 126 2012. 12. 14 US

14/104, 421 2013. 12. 12 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 07. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2013/074875 2013. 12. 13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/105455 EN 2014. 07. 03

(71) 申请人 泰坦金属加工厂

地址 美国加利福尼亚

(72) 发明人 T · F · 乌科洛维茨

S · F · 穆斯卡雷拉

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 李英

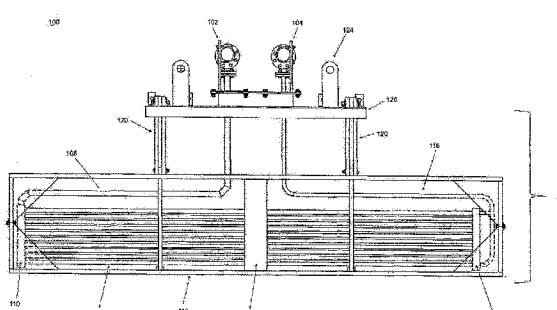
权利要求书2页 说明书13页 附图11页

(54) 发明名称

用于酸洗的系统和方法, 以及制造钢制品的方法

(57) 摘要

用于钢酸洗装置的部件由主要包含铌和钽的合金形成。所述部件可以是由主要包含铌和钽的合金形成的热交换器部件, 例如管或管板衬里。还公开了包括所述部件的热交换器, 使用所述热交换器用于酸洗的系统和方法, 以及制造钢制品的包括酸洗方法的方法。



1. 用于钢酸洗装置的部件,其中所述部件由主要包含镍和钽的合金形成。
2. 权利要求 1 的部件,其中所述合金包含至少 30 重量% 的钽,优选至少 45 重量% 的钽,更优选至少 55 重量% 的钽。
3. 权利要求 1-2 任一项的部件,其中所述合金包含至少 25 重量% 的钽,优选至少 35 重量% 的钽。
4. 权利要求 1-3 任一项的部件,其中所述部件为热交换器部件,例如管或管板衬里。
5. 用于加热盐酸酸洗溶液的热交换器,所述热交换器包含至少一个由主要包含镍和钽的合金形成的管。
6. 权利要求 5 的热交换器,其中所述合金包含至少 30 重量% 的钽,优选至少 45 重量% 的钽,更优选至少 55 重量% 的钽。
7. 权利要求 5-6 任一项的热交换器,其中所述合金包含至少 25 重量% 的钽,优选至少 35 重量% 的钽。
8. 权利要求 5-7 任一项的热交换器,其中管的壁厚为 0.1 英寸 (2.54mm) 或更小,优选 0.03 英寸 (0.76mm) 或更小,更优选 0.015 英寸 (0.38mm) 或更小。
9. 权利要求 5-8 任一项的热交换器,进一步包含:  
设置于多个管的第一端的第一管板,设置于所述多个管的第二端的第二管板;和  
围绕所述多个管的壳,所述壳包含:  
管程进口,用于使盐酸流经第一管板和所述多个管;  
管程出口,用于使加热的盐酸从所述多个管和第二管板流过;  
壳程进口,用于使加热流体流进所述壳内以加热所述多个管;和  
壳程出口,用于使加热流体流出所述壳。
10. 权利要求 9 的热交换器,其中第一和第二管板包含由与主要包含镍和钽的合金不同的材料形成的基底,其中将衬里设置在每个管板背离多个管的一侧上,并且其中所述衬里由主要包含镍和钽的合金形成。
11. 权利要求 9 或权利要求 10 的热交换器,其中壳程出口包括用于由所述壳释放不可冷凝物的壳程通风口,和用于排出过量液体的壳程排水管。
12. 权利要求 5-8 任一项的热交换器,进一步包含:  
蒸汽进口;  
至少一个管的盘管,其中所述盘管将热量从经由其中通过的蒸汽传递至与盘管外部接触的盐酸;和  
冷凝物出口,用于从所述盘管去除冷凝的蒸汽。
13. 权利要求 12 的热交换器,进一步包含将蒸汽分散至多个管中的进口歧管,和从所述多个管合并冷凝蒸汽的出口歧管。
14. 权利要求 12 或权利要求 13 的热交换器,进一步包含用于支撑盘管的保持架,其中保持架组件包含聚丙烯和聚四氟乙烯中的至少一种。
15. 用于酸洗的系统,包含:  
包含盐酸的酸洗容器;和  
权利要求 5-14 任一项的热交换器,与酸洗容器流体连通,用于加热盐酸。
16. 用于酸洗的方法,包含:

使钢制品经过包含盐酸的酸洗容器；和  
利用权利要求 5-14 任一项的热交换器加热盐酸。

17. 权利要求 16 的方法，其中将与盐酸接触的至少一个管的至少是管壁加热至高于盐酸的沸点。

18. 制造钢制品的方法，包含：  
热轧钢以形成热轧带材制品；和  
根据权利要求 16 或权利要求 17 的方法来酸洗带材。

## 用于酸洗的系统和方法,以及制造钢制品的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求于 2012 年 12 月 14 日提交的美国临时专利申请号 61/737,126 的优先权,通过引用将上述申请的全部内容并入本文。

[0003] 发明背景

### 发明领域

[0004] 本发明涉及用于钢酸洗装置的部件,例如用于加热盐酸酸洗溶液的热交换器部件,以及相关的系统和方法。

### 背景技术

[0005] 当例如在热轧期间或其后在高温下将钢暴露至氧时,氧与钢的热表面发生化学反应,并形成通常称作锈皮的化合物。在进一步的加工(例如冷轧、拉延、冲压等)之前,通常必须将这种锈皮去除。

[0006] 可以通过机械方法来去除锈皮。然而,机械锈皮去除损伤钢的表面。作为替代,通过化学处理来去除锈皮允许快速且完全地去除锈皮,而不造成表面损伤。这种锈皮去除方法通常称作酸洗,并且最初通常使用硫酸来实施。

[0007] 在二十世纪六十年代早期,高速酸洗技术发生了重要变化:引入了盐酸(HCl)酸洗。盐酸成为硫酸的有吸引力的替代物,因为其能够再生,并且因为其允许更高的酸洗速度。然而,盐酸具有其缺点。一个缺点在于盐酸与硫酸相比具有大得多的腐蚀性,这对用于处置盐酸的材料提出了挑战。

[0008] 酸洗槽的温度和浓度对酸洗效率起着重要的作用。随着酸洗槽的浓度和温度的升高,酸洗速率极大地提高。因此,为了提高酸洗速度,将高浓度的盐酸加热至高温,其高至约 22 重量% 的盐酸和约 210 °F (99 °C)。

[0009] 为了维持酸洗槽的高温,可使用石墨热交换器。然而,由于蒸汽和酸的交叉污染、频繁的泄露、孔的堵塞以及对于保养的定期需求,这些石墨热交换器具有较低的效率。

[0010] 可替代地,可以在所述槽中使用直接蒸汽注入来维持高的酸洗槽温度。然而,这导致酸洗槽稀释,其降低了酸浓度,并由此降低了酸洗效率。

[0011] 使用包括聚四氟乙烯(PTFE)管道的热交换器也是可能的。然而,PTFE 热交换器装置并不是对于所有的酸洗应用都是可行的。

[0012] 可以使用其它类型的热交换器来维持高的酸温度。例如,热交换器可以包括在接触所述管道的一个表面的盐酸溶液与接触所述管道的相对表面的加热流体(例如蒸汽)之间传递热量的金属管道。由此,将热量由蒸汽传导至盐酸溶液。热交换器与盐酸溶液接触的导热部分必须具有对酸性的和含氯化物的环境的高耐腐蚀性,从而获得充足的使用寿命。另外地,热交换器充当热传递介质的部分应当具有高的导热率,以允许有效地加热盐酸。

[0013] 通常来说,钽(Ta)为在碳钢的酸洗中使用的用于加热高浓度盐酸酸洗溶液的热交换器管道中使用的主要合金。钽为可得到的最耐腐蚀的材料之一。在低于

300 °F (149 °C) 的温度下,对于所有浓度的盐酸,都认为钽是惰性的。另外地,钽具有 32Btu/hr-ft °F (57.5W/m-K) 的导热率,其在加热流体和盐酸溶液之间提供极佳的热传递。然而,钽为昂贵的(约 \$ 300/lb ; \$ 0.66/g) 并且具有高密度 (16.6g/cm<sup>3</sup>)。因此,用于制造所需厚度的钽的成本是非常昂贵的。

[0014] 钽热交换器极佳的耐腐蚀性允许热交换器管道无限期地使用。然而,由于钽的高成本,仅热交换器与盐酸接触的部分由钽形成。热交换器的其它部分由其它材料例如碳钢形成。

[0015] 钢厂中的酸洗作业线为非常苛刻的环境。大多数热交换器的失效不是因为钽管道的失效,而是因为钢零件的腐蚀或者缺乏保养。虽然应当筛除酸洗酸中的固体,但是过滤器可快速填满并经常被绕过。由此,这些热交换器可变脏并需要清洁。因此,取决于保养的程度和热交换器的具体应用,热交换器典型地会在少于 10 年内失效。

## 发明内容

[0016] 根据一种或多种实施方案,目的在于提供用于钢酸洗装置的部件,例如用于加热盐酸酸洗溶液的热交换器,其克服了现有技术的一个或多个问题。

[0017] 另一个目的在于降低用于钢酸洗装置的部件成本,同时提供在高温下在高浓度盐酸中极佳的耐腐蚀性。

[0018] 另一个目的在于降低热交换器的成本,同时甚至是在超过盐酸沸腾温度的温度下在高浓度的盐酸中确保接触酸的表面的五年寿命、优选十年寿命并且更优选二十年寿命。

[0019] 根据一种示例性的实施方案,提供了用于钢酸洗装置的部件,其中,所述部件由主要包含铌和钽的合金形成。所述合金可以包括至少 30 重量% 的钽,优选至少 45 重量% 的钽,更优选至少 55 重量% 的钽。所述合金可以包括至少 25 重量% 的铌,优选至少 35 重量% 的铌。所述部件可以是热交换器部件,例如管或管板衬里。

[0020] 根据另一种示例性的实施方案,提供了用于加热盐酸酸洗溶液的热交换器。所述热交换器可以包括至少一个由主要包含铌和钽的合金形成的管。所述合金可以包括至少 30 重量% 的钽,优选至少 45 重量% 的钽,更优选至少 55 重量% 的钽。所述合金可以包括至少 25 重量% 的铌,优选至少 35 重量% 的铌。管的壁厚可以是 0.1 英寸 (2.54mm) 或更小,优选 0.03 英寸 (0.76mm) 或更小,更优选 0.015 英寸 (0.38mm) 或更小。

[0021] 在一种示例性的实施方案中,热交换器还可以包括:设置在多个管的第一端的第一管板,设置在所述多个管的第二端的第二管板;和围绕所述多个管的壳,所述壳包含:管程进口,用于使盐酸流经第一管板和所述多个管;管程出口,用于使加热的盐酸由所述多个管和第二管板流过;壳程进口,用于使加热流体流至所述壳内以加热所述多个管;和壳程出口,用于使加热流体流出所述壳。第一和第二管板可以包括由与主要包含铌和钽的合金不同的材料形成的基底,其中将衬里设置在每个管板背离所述多个管的一侧上,并且其中所述衬里由主要包含铌和钽的合金形成。壳程出口可以包括用于由所述壳释放不可冷凝物的壳程通风口,和用于排出过量液体的壳程排水管。

[0022] 在另一种示例性的实施方案中,热交换器可以包括:蒸汽进口;至少一个管的盘管,其中所述盘管将热量由经由其中通过的蒸汽传递给与盘管外部接触的盐酸;和冷凝物出口,用于将冷凝的蒸汽由所述盘管去除。所述热交换器还可以包括将蒸汽分散至多个管

的进口歧管,和从所述多个管合并冷凝蒸汽的出口歧管。所述热交换器还可以包括用于支撑所述盘管的保持架,其中保持架组件包含聚丙烯和聚四氟乙烯中的至少一种。

[0023] 在本发明的另一种示例性的实施方案中,提供了用于酸洗的系统,包括:包含盐酸的酸洗容器;和如上所述的热交换器,其与酸洗容器流体连通,用于加热所述盐酸。

[0024] 在本发明的另一种示例性的实施方案中,提供了用于酸洗的方法,包括:使钢制品经过包含盐酸的酸洗容器;和利用如上所述的热交换器加热所述盐酸。在一种优选的实施方案中,将至少一个管的至少是管壁与盐酸接触,将其加热至高于盐酸的沸点。

[0025] 在本发明的又一种示例性的实施方案中,提供了制造钢制品的方法,包括热轧钢以形成热轧带材制品,并根据如上所述的酸洗方法来酸洗带材。

[0026] 这些和其它的特征和特点,以及操作方法和相关的结构元件的功能和零件的组合以及生产的经济性,将在考虑以下参考附图的说明和所附的权利要求时变得更加明显,所有附图形成本说明书的一部分,其中相似的附图标记表示不同附图中相应的零件。如在说明书和权利要求书中所使用的,单数形式“一种(a)”,“一个(an)”和“该(the)”包括复数指代物,除非上下文另外清楚地说明。

[0027] 附图简要说明

[0028] 图1描述了根据本发明的一种实施方案的示例性浸渍式盘管热交换器的正视图,用虚线显示隐藏部分。

[0029] 图2描述了图1的浸渍式盘管热交换器的俯视图,用虚线显示隐藏部分。

[0030] 图3描述了图1的浸渍式盘管热交换器的侧视图,用虚线显示隐藏部分。

[0031] 图4描述了根据本发明的一种实施方案的示例性管壳式热交换器的正视图。

[0032] 图5描述了图4的管壳式热交换器的左视图。

[0033] 图6描述了图4的管壳式热交换器的壳的正视图。

[0034] 图7描述了图4的管壳式热交换器的管板的正视图(面向管程面)。

[0035] 图8描述了图7的管板沿着线A-A截取的截面图。

[0036] 图9描述了图4的管壳式热交换器的衬里的正视图。

[0037] 图10描述了图9的衬里的右视图。

[0038] 图11描述了根据图4的管壳式热交换器的一种例子的连接至壳的管板组件的局部截面图。

[0039] 图12描述了根据图4的管壳式热交换器的一种例子的表示管板组件的另一个局部截面图。

[0040] 图13描述了表示图4的管壳式热交换器的一种例子的分解局部透视图,将壳的一部分去除以揭示其中的管。

[0041] 图14描述了使用一个或多个根据本发明的一种示例性实施方案的管壳式热交换器的钢酸洗系统。

[0042] 图15描述了使用一个或多个根据本发明的一种示例性实施方案的浸渍式盘管热交换器的钢酸洗系统。

[0043] 所说明的实施方案的详细描述

[0044] 本说明书描述的所有组成均以重量百分比计,除非另外明确表示。

[0045] 根据本发明的一种实施方案,用于钢酸洗装置的部件由主要包含镍和钽并添加少

量其它元素的合金形成。优选地，所述合金包括的镍和钽的总量为至少 92 重量%，以确保在盐酸溶液中充足的耐腐蚀性。对所述部件的元素组成进行选择的原因描述如下。

[0046] 钽

[0047] 钽向合金提供了极佳的耐腐蚀性，但是成本高。当所述合金包含小于 30 重量% 的钽时，合金在暴露至低浓度的盐酸时保持耐腐蚀性，但是在暴露至高浓度的盐酸时，耐腐蚀性恶化。因此，所述合金优选包含至少 30 重量% 的钽，更优选至少 45 重量% 的钽，并且甚至更优选至少 55 重量% 的钽。当在高温下暴露至高浓度的盐酸时，增加钽的浓度提高合金的耐腐蚀性。

[0048] 铌

[0049] 铌是合金组成所需要的，用于在盐酸中充足的耐腐蚀性以及降低部件的材料成本。优选地，所述合金包含至少 25 重量% 的铌，以提供耐腐蚀性和材料成本节约的良好组合，并且更优选至少 35 重量% 的铌。

[0050] 其它元素

[0051] 设想可以将另外的元素添加至所述组成，只要它们不会显著地降低部件的耐腐蚀性，优选添加最大 8 重量% 的其它元素。更特别地，所述合金可以包括最大 6 重量% 的钨和 / 或钼，其可以提高合金的强度，并且所述合金可以包括最大 2 重量% 的贵金属（例如铂、钯或钌），其可以改善耐氢脆性。

[0052] 所述合金的优选钽含量为从 30 重量% 至 90 重量% 钽，更优选为从 45 重量% 至 75 重量%，甚至更优选为从 55 重量% 至 65 重量%。所述合金的优选铌含量为从 10 重量% 至 70 重量% 铌，更优选为 25 重量% 至 55 重量% 铌，并且甚至更优选为 45 重量% 至 55 重量% 铌。可以利用除了铌和钽以外的元素来替代最高至 8 重量% 的铌，从而使得所述合金包括的铌和钽的总量为至少 92 重量%。

[0053] 根据本发明的一种实施方案，所述部件可以是热交换器部件，例如在热交换器中使用的管或管板衬里，以在酸溶液和加热流体（例如蒸汽）之间交换热量。根据优选的管道构型，管和 / 或管板衬里的壁厚可以是 0.1 英寸 (2.54mm) 或更小，优选 0.03 英寸 (0.76mm) 或更小，并且更优选 0.015 英寸 (0.38mm) 或更小。

[0054] 浸渍式盘管热交换器

[0055] 图 1-3 描述了根据本发明的一种实施方案的示例性浸渍式盘管热交换器，用虚线显示隐藏部分。

[0056] 浸渍式盘管热交换器 (100) 经设计以浸渍到盐酸槽中，特别是其类型可用于钢酸洗的酸洗作业线中，所述槽典型地具有浓度介于 4 重量% 和 22 重量% 之间的盐酸。

[0057] 浸渍式盘管热交换器 (100) 可以包括蒸汽进口 (102)，冷凝物出口 (104) 和盘管 (106)。可将加热流体（例如蒸汽）泵送至蒸汽进口 (102) 内，经过盘管 (106)，并从冷凝物出口 (104) 排出。通过使加热流体通过盘管 (106)，由此加热盘管 (106) 以实现盐酸槽的加热。

[0058] 所述盘管 (106) 可以包括一个或多个加热流体可以通过的中空管。所述盘管 (106) 应当优选具有高导热率，从而有效地允许盘管 (106) 内的加热流体和周围的盐酸之间的热传递。所述盘管 (106) 必须具有极佳的耐腐蚀性和良好的耐热性，从而使得其承受酸槽的高温。根据本发明，所述盘管 (106) 包括如先前更加详细地描述的主要包含铌和钽

的合金。

[0059] 如在图 1-3 的实施方案中所描述的，盘管 (106) 可以包括进口管（例如进口立管 (108)）、进口歧管 (110)、多个分支管 (112)、出口歧管 (114) 和出口管（例如出口立管 (116)）。在这种情况下，盘管 (106) 使加热流体由蒸汽进口 (102) 通过进口立管 (108) 到进口歧管 (110)，所述进口歧管 (110) 将加热流体流分至多个分支管 (112) 中。分支管 (108) 随后使加热流体通过出口歧管 (114)（所述流在此处合并），并且加热流体移动经过出口立管 (116) 到冷凝物出口 (104)。尽管未描述，但是可替代地，盘管 (106) 可以保持单一路径。

[0060] 在图 1-3 所描述的实施方案中，多个分支管 (112) 中的至少一个包括如上所述的主要包含镍和钽的合金。优选地，分支管 (112) 全部包括本发明的合金，并且更优选地，进口立管 (108)、进口歧管 (110)、多个分支管 (112)、出口歧管 (114) 和出口立管 (116) 全部包括本发明的合金。

[0061] 浸渍式盘管热交换器 (100) 还可以包括包围所述盘管 (106) 的保持架 (118)。所述热交换器 (100) 还可以包括保持架支撑件 (120)，用于支撑所述保持架 (118)。所述保持架 (118) 和保持架支撑件 (120) 优选地由在暴露至沸腾的盐酸时具有高温耐腐蚀性的耐腐蚀热塑性聚合物（例如聚丙烯）形成。

[0062] 所述保持架 (118) 还可以包括管桁条 (122)，用于保持所述盘管 (106)。管桁条 (122) 和保持架与盘管 (106) 表面接触的其它零件（未示出）优选由在暴露至过热盐酸时具有高温抵抗性的耐腐蚀热塑性聚合物（例如聚四氟乙烯 (PTFE)）形成。

[0063] 浸渍式盘管热交换器 (100) 还可以包括用于支撑热交换器的结构，例如一个或多个提升结构（例如吊耳 (124)），以便升高和降低所述浸渍式盘管热交换器 (100)，和 / 或一个或多个稳定结构，例如与外部结构（未示出）相配合的顶板 (126)，以防止所述浸渍式盘管热交换器 (100) 摆动。

[0064] 如在图 3 中所述，浸渍式盘管热交换器 (100) 可以包括第一盘管 (101a) 和第二盘管 (101b)。如所述的，第一盘管 (101a) 和第二盘管 (101b) 可以共用相同的蒸汽进口 (102) 和冷凝物出口 (114)。

#### 0065] 管壳式热交换器

[0066] 图 4-6 描述了根据本发明的一种实施方案的示例性管壳式热交换器 (200)。

[0067] 所述管壳式热交换器 (200) 包括多个管 (320) 和围绕所述多个管 (320) 的壳 (202)。可以将加热流体例如蒸汽泵送至壳 (202) 内，加热流体在其中与所述多个管 (320) 的外侧接触，由此加热通过多个管 (320) 内部的盐酸。根据本发明的所有实施方案，所述多个管 (320) 中的至少一个并且优选全部包括如先前更加详细地描述的主要包含镍和钽的合金。

[0068] 壳 (202) 可以包括壳程进口 (204) 和壳程出口 (206)。在加热流体为蒸汽的情况下，可将蒸汽泵送至壳程进口 (204) 中，此后所述蒸汽在与所述多个管 (320) 接触时冷凝，并且可以通过壳程出口 (206) 从壳 (202) 提取冷凝的蒸汽。

[0069] 壳 (202) 可以包括管程进口 (208) 和管程出口 (210)。在这种情况下，所述多个管 (320) 通过管程进口 (208)，延伸至壳 (202) 内，并通过管程出口 (210) 离开。通过使多个管 (320) 通过壳 (202)，从而通过与在所述多个管 (320) 的外侧流动的蒸汽的接触来加热所述的多个管 (320) 和在其中流动的酸。

[0070] 壳 (202) 还可以包括壳程通风口 (212), 用于释放不可冷凝物, 例如空气。所述壳 (202) 还可以包括壳程排水管 (214), 用于排出过量液体。

[0071] 壳 (202) 还可以包括用于支撑热交换器 (200) 的结构, 例如一个或多个吊耳 (216) 和 / 或吊耳支撑件 (218), 以便于升高和降低热交换器 (200)。所述壳 (202) 还可以包括一个或多个尾部吊耳 (220), 用于帮助将热交换器 (200) 吊至所需位置。

[0072] 热交换器 (200) 还可以在管程进口 (208) 和管程出口 (210) 的每一处包括管板组件。所述管板组件可以包括管板 (300)。图 7 描述了示例性管板 (300) 的正视图, 并且图 8 描述了图 7 的示例性管板 (300) 沿着线 A-A 的截面图。

[0073] 如所述的, 管板 (300) 包括面向壳 (202) 内部的壳程面 (302), 面向壳 (202) 外部的管程面 (304), 和使所述多个管 (320) 经由其中通过的多个管孔 (306)。为了将多个管 (320) 牢固地连接至管板 (300) 内, 所述管孔 (306) 优选包括凹槽 (308), 并且优选将多个管 (320) 用辊膨胀至管板 (300) 的凹槽 (308) 内。

[0074] 壳程面 (302) 并不需要对盐酸具有耐腐蚀性。然而如所述的, 在管程进口 (208) 和管程出口 (210) 处进入和离开多个管 (520) 的盐酸将不会由所述多个管 (520) 容纳。因此, 管板 (300) 的管程面 (304) 会暴露至所述盐酸。

[0075] 因此, 将可以由低成本金属例如碳钢形成的管板 (300) 与由本发明主要包含铌和钽的合金形成的衬里 (314) 组合, 在管板 (300) 的管程面 (204) 上设置所述衬里。所述管板 (300) 还可以包括说明问题端口 (tell tale port) (310), 其将由衬里 (314) 所覆盖, 用于检测管板组件中的泄露。所述管板 (300) 还可以包括紧固孔 (312), 用于采用外部管道来紧固管板 (300), 所述外部管道用于输送将通过热交换器 (200) 来加热的盐酸或者已由热交换器 (200) 加热的盐酸。

[0076] 图 9-10 描述了图 4 的管壳式热交换器的衬里 (314)。所述衬里 (314) 包括用于使所述多个管 (320) 通过的衬里孔 (316)。所述衬里可以包括孔缘 (318), 其在衬里 (314) 的管程面的方向上向内倾斜。所述孔缘 (318) 可以由工艺例如旋锻来形成。

[0077] 图 11 描述了根据图 4 的管壳式热交换器的一种例子的连接至壳的管板组件的局部截面图, 并且图 12 描述了根据图 4 的管壳式热交换器的一种例子的表示管板组件的另一个局部截面图。

[0078] 如上所述的, 可以通过将管 (320) 用辊膨胀至如在图 11 中所示的管孔 (306) 的凹槽 (308) 内, 来将多个管 (320) 连接至管孔 (306) 内。

[0079] 而且, 如在图 11 中所示的, 可以通过工艺例如焊接将壳 (202) 冶金接合至管板 (300)。

[0080] 另外地, 如在图 12 中所示的, 可以通过工艺例如焊接将衬里 (314) 的孔缘 (318) 冶金接合至管 (320)。尽管不必将衬里 (314) 接合至管板 (300), 但是可以如在图 12 中所示的通过工艺例如钎焊将衬里 (314) 冶金接合至管板 (300)。

[0081] 热交换器 (200) 还可以包括垫圈 (400), 进口压力通风系统 (500) 和出口压力通风系统 (501)。例如可以通过在图 4 中所示的紧固孔将所述进口压力通风系统 (500) 和出口压力通风系统 (501) 在热交换器 (200) 的每一端紧固至管板 (300)。在每个压力通风系统 (500, 501) 和管板 (300) 之间设置垫圈 (400) 以防止其间的泄露。

[0082] 如上所述的, 可将加热流体例如蒸汽经过管程进口 (204) 泵送至壳 (202) 内, 加热

流体在其中与多个管 (320) 的外侧接触。加热流体随后经过壳程出口 (206) 离开壳 (202)，此后可以将所述加热流体再次加热并再循环。在加热流体为蒸汽的情况下，通过与多个管 (320) 的外侧接触使蒸汽冷凝，并且冷凝的蒸汽经过壳程出口 (206) 离开壳 (202)，此后可以将其输送至蒸煮器以再次汽化。

[0083] 盐酸溶液在管板 (300) 的管程面 (304) 处接触衬里 (314)，可通过进口压力通风系统 (500)，并流至多个管 (508) 内。盐酸随后离开所述管 (320)，在管板 (300) 的管程面 (304) 处接触衬里 (314)，并通过出口压力通风系统 (501)。

[0084] 随后可将加热的盐酸输送至酸洗槽 (未示出) 中，并且此后再次再循环经过管壳式热交换器 (200)，用于进一步的加热。

[0085] 进口压力通风系统 (500) 和出口压力通风系统 (501) 的一个或多个接触酸的表面可以包括如上所述的主要包含钽和铌的合金。可替代地，进口压力通风系统 (500) 和出口压力通风系统 (501) 的接触酸的表面可以包括耐腐蚀的氟碳聚合物，例如 PTFE。

[0086] 图 13 描述了表示图 4 的管壳式热交换器的一种例子的局部分解透视图，将壳的一部分去除以揭示其中的管。如在图 13 中所示的，热交换器 (200) 可以包括隔板 (322)，用于保持多个管 (320)。所述隔板可以由耐腐蚀热塑性聚合物形成，例如聚四氟乙烯 (PTFE)，其具有足够的高温抵抗性，从而应付被过度加热至大大高于盐酸的沸点。

#### [0087] 用于酸洗的系统和方法

[0088] 根据本发明的另一种实施方案，提供了用于酸洗的系统和方法。图 14 描述了使用浸渍式盘管热交换器的系统 (1000) 的一种实施方案，而图 15 描述了使用管壳式热交换器的系统 (1100) 的一种实施方案。

[0089] 每个系统均可以包括至少一个包含酸洗溶液例如盐酸的酸洗容器 (1002a、1002b、2002a、2002b)，以及一个或多个浸渍式盘管热交换器 (100a、100b) 或者一个或多个管壳式热交换器 (200a、200b) 和如上所述的热交换器 (100a、100b)。每个热交换器均与各自的酸洗容器流体连通，用于加热酸洗溶液。酸洗槽温度可以维持在高温下，例如约 85 至 88°C (185 至 190 °F)。

[0090] 用于酸洗的方法可以包括使钢制品 (1006、2006) 通过包含酸洗溶液例如盐酸的酸洗容器，并用热交换器加热所述酸洗溶液。在所述方法中，优选将与盐酸接触的至少一个管的至少是管壁加热至高于盐酸的沸点以快速地加热盐酸。

[0091] 钢制品 (1006、2006) 可以是弹性片的形式，通过多个辊 (1008、2008) 或者通过其它移动机构来使其移动经过酸洗作业线。在通过最终的酸洗槽后，钢制品 (1006、2006) 可通过冲洗和 / 或干燥设备 (1010、2010)，其可以使用常规手段例如为水、吹送空气和 / 或摩擦以从钢制品 (1006、2006) 去除酸溶液。

[0092] 酸洗方法可以包括使钢制品通过一个或多个容器 (1002a、1002b、2002a、2002b)，每个容器包含不同浓度的盐酸，其中与至少一个容器相关的至少一个部件由主要包含铌和钽的合金形成。所述一个或多个容器可以包含介于约 4% 和约 22% 之间的盐酸。

[0093] 在这种情况下，钢制品 (1006、2006) 可以通过第一容器 (1002a、2002a)，随后通过第二容器 (1002b、2002b)，其中第二容器 (1002b、2002b) 与第一容器 (1002a、2002a) 相比具有更高的盐酸浓度。部件

[0094] 例如为与具有较低盐酸浓度的容器一起使用的热交换器部件可以由不同的材料

(例如商业纯铌)形成。对于具有较高盐酸浓度的第二容器来说,与第二容器相关的至少一个部件例如热交换器部件可以暴露至第二容器的盐酸。

[0095] 特别地参见图 14,可在酸洗碳钢制品 (1006) 的方法中使用浸渍式盘管热交换器 (100a、100b)。可以使钢制品通过包括一个或多个容器 (1002a、1002b) 的酸洗作业线,每个容器包含不同浓度的盐酸,例如加热至约 210 °F 的介于约 4 重量% 和约 22 重量% 之间的盐酸。将浸渍式盘管热交换器 (100a、100b) 与钢制品一起浸渍于每个容器中。将加热流体例如蒸汽泵送经过蒸汽进口、经过盘管并由冷凝物出口离开。所述盘管包括如上所述的主要由铌和钽组成的合金。

[0096] 特别地参见图 15,可在酸洗碳钢制品 (2006) 的方法中使用管壳式热交换器 (200)。可以使钢制品通过包括一个或多个容器 (2002a、2002b) 的酸洗作业线,每个容器包含不同浓度的盐酸,例如加热至约 210 °F 的介于约 4 重量% 和约 22 重量% 之间的盐酸。每个容器包含容器进口 (2012a) (由此经加热的盐酸由管壳式热交换器移动至所述容器中) 和容器出口 (2014a) (由此盐酸离开所述容器,此后通过热交换器对其进行再加热)。

[0097] 可以使钢制品通过具有多个盐酸容器的酸洗作业线,并且每个连续的容器可以具有从约 4 重量% 至约 22 重量% 的提高量的盐酸。如上所述的,商业纯铌可以用于较低浓度的盐酸,但是优选限于最大 8 重量% 的盐酸,并且更优选限于最大 6 重量% 的盐酸。本发明的合金优先用于铌不能应付的所有酸浓度。

#### [0098] 制造钢制品的方法

[0099] 根据本发明的任一种实施方案,提供了制造钢制品的方法。所述方法可以包括根据常规方法来热轧钢以形成热轧带材制品,并且此后根据如上所述的酸洗方法来酸洗所述钢。

[0100] 下文描述了对本发明的合金执行的腐蚀试验,其显示出用于钢制造装置的部件例如热交换器部件的合金的适用性。

#### [0101] 第一腐蚀试验 - 沸腾的盐酸溶液

[0102] 在具有氯化铁的沸腾的 20wt % HCl 中实施三个钽 - 铌组的腐蚀浸渍试验,持续 30 天。暴露每个 Ta-Nb 组的两个试样。

[0103] 试验溶液一将 Ta-Nb 试验试样暴露至 20wt % HCl 试验溶液,每升溶液添加 200 克的氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>)。通过利用合适量的实验室制备的去离子水 (DIW) 稀释 (36wt % ) HCl 来产生 20wt % 的稀释浓度,由此制备约 4 升的试验溶液。随后,将 200 克试剂级 FeCl<sub>3</sub> 添加至 20wt % HCl。使用磁力搅拌器搅拌所述溶液,直至溶解所有的 FeCl<sub>3</sub>。试验溶液的外观为深红棕色。

[0104] 试验试样 - 测试了六个试样。将两个样品标识为合金 1A 和 1B,将第二对标识为合金 2A 和 2B,并且将第三对标识为合金 3A 和 3B。使用 120 目砂纸使所有的试验试样给出光滑光洁度。在暴露之前,将每个试样用肥皂和水冲洗、用溶剂脱脂和热空气干燥。经清洁的试样测定为最接近 0.01mm 并称重为最接近 0.0001 克。

[0105] 试验步骤 - 试验由通过将两个试样全部浸渍于约 600ml 沸腾的试验溶液而被暴露来构成。将每个试验试样暴露于单独的试验容器中,并在每个试验容器中使用 PTFE 搅拌使其悬浮在恰当的高度处。在暴露 30 天之后,将试验试样移除、冲洗、照相、随后清洁、再次称重和评价。所使用的试验步骤符合 ASTM G31(用于金属的实验室浸渍腐蚀试验的标准方

法) 和 ASTM G1( 用于制备、清洁和评价腐蚀试验试样的标准方法)。

[0106] 结果 - 暴露试样的腐蚀速率基于质量减少(或增加)测量来计算, 并且在表 1 中示出。在冲洗之后采集暴露试样的照片, 随后, 在数次尝试使用粉末清洁剂和毛刷移除紧密附着的腐蚀产物之后, 浸渍在超声清洁机中。对试样中局部形式的腐蚀的存在进行光学评价。在任一个试验试样上, 均未观察到局部腐蚀的证据。

[0107] 表 1- 在沸腾的 HCl-FeCl<sub>3</sub> 溶液中对钽 - 钮进行的 30 天腐蚀试验

[0108]

合金	组成	密度	腐蚀速率 (mpy) <sup>1</sup>	质量变化 (%)
1A	Nb-40wt% Ta	10.6 g/cc	0.01	<0.01
1B	Nb-40wt% Ta	10.6 g/cc	0.02	<0.01
2A	Nb-50wt% Ta	11.3 g/cc	<0.01	<0.01
2B	Nb-50wt% Ta	11.3 g/cc	<0.01	<0.01
3A	Nb-60wt% Ta	12.1 g/cc	-0.01	-0.01
3B	Nb-60wt% Ta	12.1 g/cc	-0.01	-0.01

[0109] <sup>1</sup>mpy = 毫英寸每年, 1 毫英寸 = 0.001 英寸

[0110] 合金 1A 和 1B- 腐蚀速率在表 1 中示出。在暴露之后和在清洁之后, 在两个试样上均观察到紧密附着的多色彩色调。

[0111] 合金 2A 和 2B- 腐蚀速率在表 1 中示出。在暴露之后和在清洁之后, 在两个试样上均观察到紧密附着的多色彩色调。

[0112] 合金 3A 和 3B- 腐蚀速率在表 1 中示出。在暴露之后和在清洁之后, 在两个试样上均观察到紧密附着的多色彩色调。

[0113] 讨论 - 计算的腐蚀速率假定为在试验试样的整个表面上均匀的质量减少。如在这些试验中所证实的, 合金呈现出紧密附着的氧化物膜, 这可导致轻微的质量增加(当发生极少腐蚀或者不发生腐蚀时)。

[0114] 在大致如钢酸洗应用中通常所使用的那样强和那样高的温度下实施这些腐蚀试验。腐蚀试验的结果示出所述合金极少腐蚀。因此, 所述合金可用于暴露至高浓度盐酸(甚至是在酸的沸点下)的钢酸洗装置的部件, 而且预期所述部件将会保持长期使用。

[0115] 第二腐蚀试验 - 过热的盐酸溶液

[0116] 在具有氯化铁和氯化亚铁的 20wt% HCl 中实施三个钽 - 钮组的腐蚀浸渍试验, 在 370 °F (188°C) 下持续 30 天。暴露每个 Ta-Nb 组的两个试样。

[0117] 试验溶液 - 将 Ta-Nb 试验试样暴露至具有 15wt% 氯化铁 (FeCl<sub>3</sub>) 和 15wt% 氯化亚铁的 20wt% HCl 试验溶液。通过利用合适量的 FeCl<sub>2</sub> 和 FeCl<sub>3</sub> 以及合适量的实验室制备的去离子水 (DIW) 稀释 (36wt%) HCl 来产生 20wt% HCl、15wt% FeCl<sub>2</sub> 和 15wt% FeCl<sub>3</sub> 每升的稀释浓度, 由此制备约 1 升的试验溶液。试验溶液的外观为深红棕色。

[0118] 试验试样 - 测试了六个试样。将两个试样标识为合金 1A 和 1B, 将第二对标识为合

金 2A 和 2B，并且将第三对标识为合金 3A 和 3B。使用 120 目砂纸使所有的试验试样给出光滑光洁度。在暴露之前，将每个试样在肥皂和水中洗涤、用溶剂脱脂和热空气干燥。经清洁的试样测定为最接近 0.01mm 并称重为最接近 0.0001 克。

[0119] 试验步骤 - 试验由通过将试样全部浸渍于约 75ml 的试验溶液而被暴露来构成。将每个试样暴露于单独的试验容器中。由于试验的温度超过盐酸溶液沸点，所以将一个试验试样置于小玻璃烧杯中，将所述烧杯填充约 3/4 满，随后置于用 PTFE 衬里的压力密闭容器中。将密封的试验容器置于加热至 370 °F (188°C) 的对流炉中，持续 33 天（在 30 天加上由于假日的另外 3 天）。在暴露 33 天之后，将试验试样移除、清洁、再次称重和评价。

[0120] 所使用的试验步骤符合 ASTM G31 (用于金属的实验室浸渍腐蚀试验的标准方法) 和 ASTM G1 (用于制备、清洁和评价腐蚀试验试样的标准方法)。

[0121] 结果 - 暴露试样的腐蚀速率基于质量减少测量来计算，并且在表 2 中示出。在清洁之后采集暴露试样的照片。对于试样中的局部形式的腐蚀的存在进行光学评价。

[0122] 表 2- 在过热的 HCl-氯化铁-氯化亚铁溶液中于 370 °F (188°C) 下对钽-铌进行的 33 天腐蚀试验

[0123]

合金	组成	密度	腐蚀速率 (mpy) <sup>1</sup>	评价
1A	Nb-40wt%Ta	10.6 g/cc	5.3	全面腐蚀
1B	Nb-40wt%Ta	10.6 g/cc	4.2	
2A	Nb-50wt%Ta	11.3 g/cc	1.6	全面腐蚀
2B	Nb-50wt%Ta	11.3 g/cc	1.6	
3A	Nb-60wt%Ta	12.1 g/cc	0.4	全面腐蚀
3B	Nb-60wt%Ta	12.1 g/cc	0.3	

[0124] <sup>1</sup>mpy = 毫英寸每年, 1 毫英寸 = 0.001 英寸

[0125] 热交换器在比其试图加热的酸更高的温度下运行。因此，为了将盐酸加热至其沸点，热交换器必须在超过盐酸沸点的温度下运行。在这种情况下，用于热交换器的部件的材料必须抵抗在暴露至过热的盐酸时的腐蚀。

[0126] 上文的腐蚀试验模拟了热交换器的实际管壁处的条件。钢酸洗工业中的热交换器利用高至 150PSIG 和 365 °F 的蒸汽进行加热。因此，选择 370 °F 作为试验条件。

[0127] 这些试验具有与在沸腾酸溶液中的腐蚀试验大为不同的结果。

[0128] 合金 1A 和 1B- 试样经历了三种合金中的最高腐蚀速率。由于这种合金在这样的条件下的高腐蚀速率，这种合金的高腐蚀速率使所述合金不适合在用于将高浓度的盐酸酸洗溶液加热至沸腾温度的热交换器中使用。

[0129] 合金 2A 和 2B- 试样经历的腐蚀速率比合金 1A 和 1B 低 50% 以上。所述合金可适合在用于将高浓度的盐酸酸洗溶液加热至沸腾温度的热交换器中使用。然而，1.6mpy 的高腐蚀速率无法确保热交换器在最苛刻的条件下大负荷使用的长寿命。

[0130] 合金 3A 和 3B- 腐蚀速率比前述的试样低得多。0.4mpy 的低腐蚀速率暗示所述合

金可以承受在钢酸洗应用中作为热交换器部件的长期大负荷使用,甚至是在最苛刻的条件下。

[0131] 如上所解释的,实施上文在 370 °F 和 20% HCl 下的试验来模拟钢酸洗热交换器的管壁处的腐蚀状况。管壁比酸本体的温度更热,因为热蒸汽加热管道。对于 Nb-50 重量% Ta 合金来说,存在约 1.5mpy (毫英寸每年) 的腐蚀速率。酸洗热交换器中的典型管壁为 0.015 英寸厚。当设计用于这些热交换器的管道时,优选向应力计算施加 4 至 1 的安全因数,由此所述管道可以应付至少 4 倍的设计压力下。换句话说,当其为新的时候,管壁为应付热交换器的管应力所需要厚度的至少 4 倍。采用这样的安全因数以确保热交换器管道能够应付包括在使用时制备和腐蚀的所有变量。1.5mpy 的腐蚀速率是指在 5 年内壁厚会减小至 0.075 英寸。这被认为是过大的,因为在腐蚀条件中其将安全因数降低至数值 2。

[0132] 60% 钽 / 40% 钨管显示出 0.4mpy 的腐蚀速率。这意味着 0.015 英寸壁厚管在 5 年内将腐蚀 0.002 英寸,这会将壁厚在 5 年内减小至 0.013 英寸,并在 10 年内减小至 0.011 英寸。这意味着安全因数会在 5 年内减小至 3.47,并在 10 年内减小至 2.93。这是可接受的,并在钢酸洗中发现的最有侵蚀性的条件下产生至少 10 年的寿命。

[0133] 根据下文的表 3-6,考虑到钽目前的成本几乎为铌目前的成本的三倍 (\$300/lb 对 \$110/lb),基于试验获得的最高腐蚀速率来获得 0.010 英寸 (0.025cm) 的最终厚度,计算每个试验合金的材料成本节约和提高的初始流体压力性能。

[0134] 表 3- 相对于一年寿命的 100% 钽管的材料成本节约和提高的初始流体压力性能

[0135]

组成	最终厚度	腐蚀速率	起始厚度	成本节约	初始流体压 力性能
Nb-40%Ta	0.010 英寸 (0.025 cm)	5.3 mpy	0.015 英寸 (0.038 cm)	+39%	+50%
Nb-50%Ta	0.010 英寸 (0.025 cm)	1.6 mpy	0.012 英寸 (0.030 cm)	+46%	+20%
Nb-60%Ta	0.010 英寸 (0.025 cm)	0.4 mpy	0.010 英寸 (0.025 cm)	+43%	相同
100%Ta	0.010 英寸 (0.025 cm)	0 mpy	0.010 英寸 (0.025 cm)		

[0136] 如在上文的表 3 中所示的,如果管道的寿命不是本质上的考虑因素,即一年寿命,那么三种合金中的每一种相对于 100% 钽管道均示出大量的成本节约。而且,用以补偿预期腐蚀的 Nb-40% 和 Nb-50% 的提高的起始厚度会允许初始流体压力提高 50% 和 20%。

[0137] 表 4- 相对于五年寿命的 100% 钽管的材料成本节约和提高的初始流体压力性能

[0138]

组成	最终厚度	腐蚀速率	初始厚度	成本节约	初始流体压 力性能
Nb-40%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	5.3 mpy	0.037 英寸 ( 0.094 cm )	无	
Nb-50%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	1.6 mpy	0.018 英寸 ( 0.046 cm )	+16%	+80%
Nb-60%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	0.4 mpy	0.012 英寸 ( 0.030 cm )	+35%	+20%
100%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	0 mpy	0.010 英寸 ( 0.025 cm )		

[0139] 如在上文的表 4 中所示的, 假定在持续暴露至最高浓度的过热盐酸下的五年寿命, Nb-50% Ta 和 Nb-60% Ta 均显示出大量的成本节约和提高的初始流体压力性能, 导致所述合金的任一种会是甚至在最苛刻的条件下长期使用的钽管道的可行替代品。

[0140] 表 5- 相对于十年寿命 100% 钽管的材料成本节约和提高的初始流体压力性能

[0141]

组成	最终厚度	腐蚀速率	起始厚度	成本节约	初始流体压 力性能
Nb-40%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	5.3 mpy	0.063 英寸 ( 0.160 cm )	无	
Nb-50%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	1.6 mpy	0.026 英寸 ( 0.066 cm )	无	
Nb-60%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	0.4 mpy	0.014 英寸 ( 0.036 cm )	+24%	+40%
100%Ta	0.010 英寸 ( 0.025 cm )	0 mpy	0.010 英寸 ( 0.025 cm )		

[0142] 如在上文的表 5 中所示的, 假定需要确保在暴露至最苛刻的条件下的十年寿命, Nb-60% 显示出相对于钽管的大量成本节约和提高的初始流体压力性能。

[0143] 表 6- 相对于二十年寿命 100% 钽管的材料成本节约和提高的初始流体压力性能

[0144]

组成	最终厚度	腐蚀速率	起始厚度	成本节约	初始流体压 力性能
Nb-40%Ta	0.010 英寸 ( 0.025cm )	5.3 mpy	0.116 英寸 ( 0.295cm )	无	
Nb-50%Ta	0.010 英寸 ( 0.025cm )	1.6 mpy	0.042 英寸 ( 0.107cm )	无	
Nb-60%Ta	0.010 英寸 ( 0.025cm )	0.4 mpy	0.018 英寸 ( 0.046cm )	+2%	+80%
100%Ta	0.010 英寸 ( 0.025cm )	0 mpy	0.010 英寸 ( 0.025cm )		

[0145] 如在上文的表 6 中示出的,即使需要二十年的寿命,上文的结果也显示出 Nb-60% 会与钽管竞争,并且在二十年寿命的初始数年间在流体压力性能方面会具有显著的优势。

[0146] 尽管出于说明的目的,基于目前认为是最为实用和优选的实施方案详细地描述了本发明,但是将会理解的是,这样的细节完全是出于所述的目的,并且本发明并不限于所公开的实施方案,而与之相反的是,其意图覆盖所附权利要求的精神和范围内的改变和等价形式。例如,将会理解的是,本发明尽可能地考虑到任何实施方案的一个或多个特征可以与任何其它实施方案的一个或多个特征相结合。

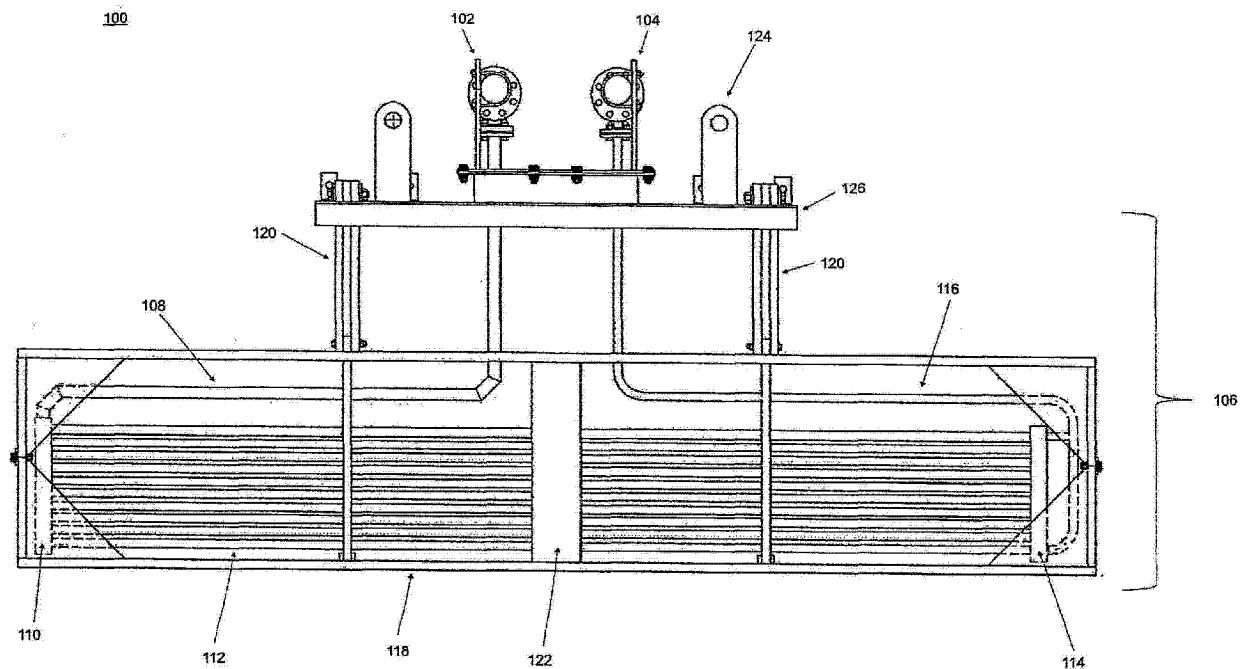


图 1

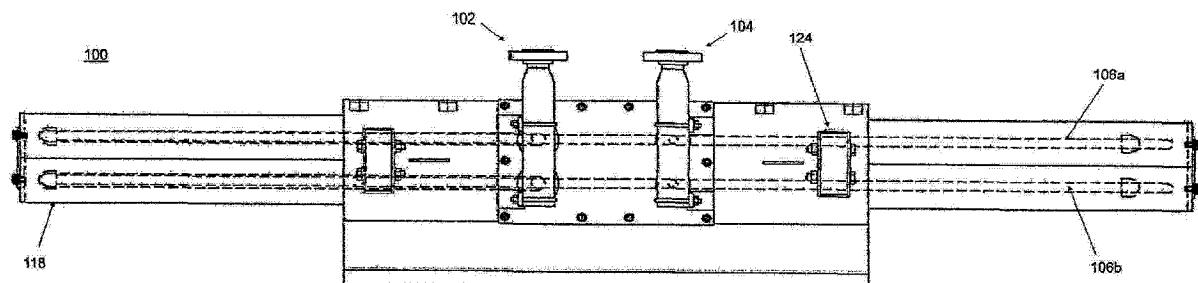


图 2

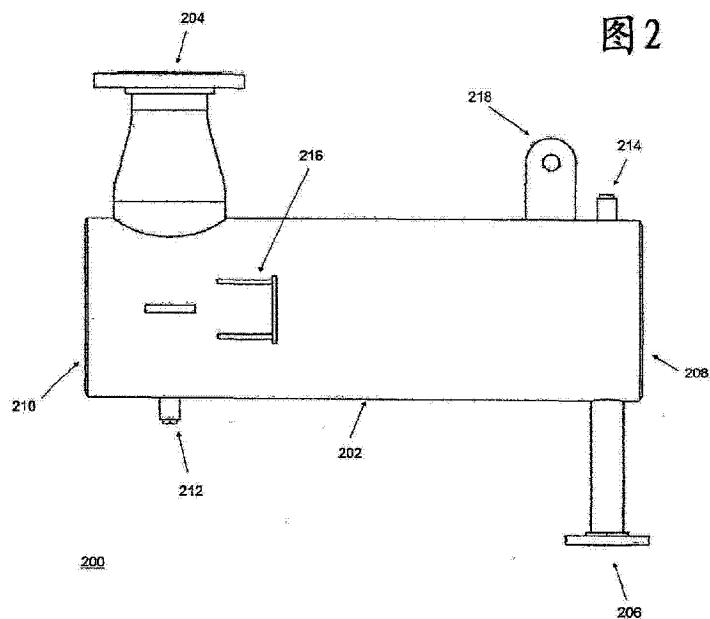


图 6

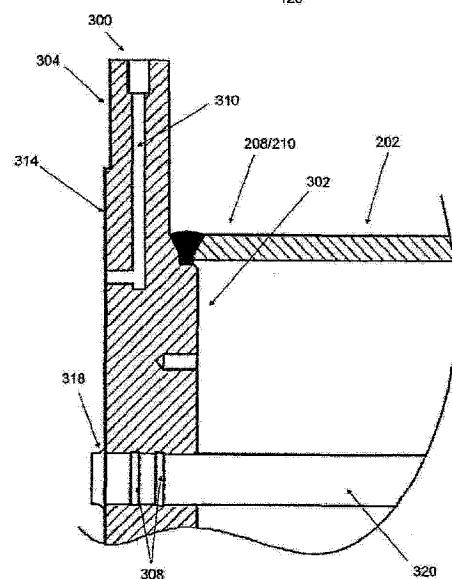


图 11

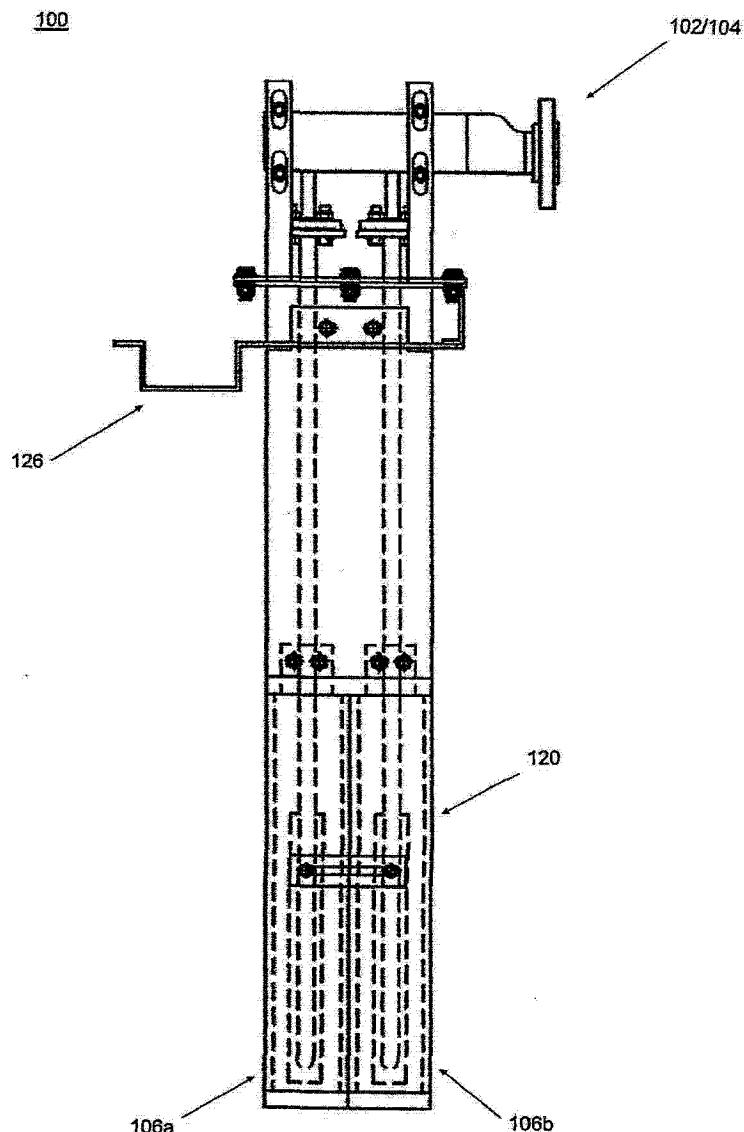


图 3

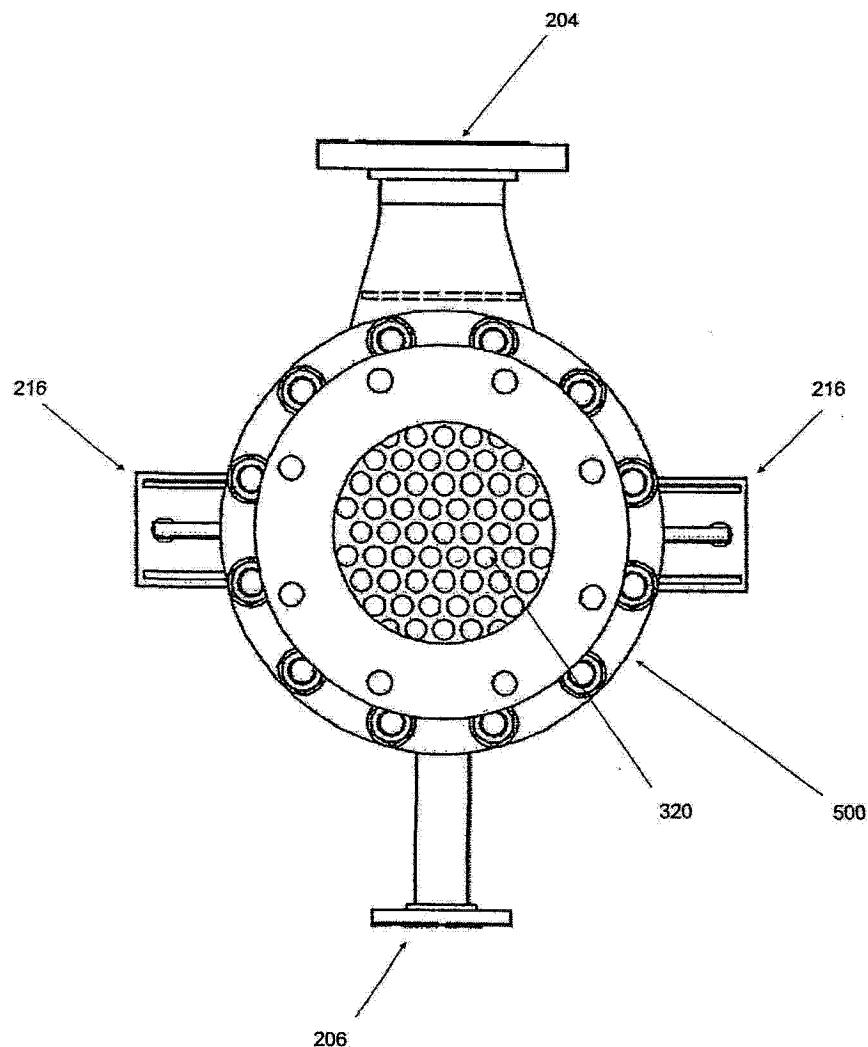


图 5

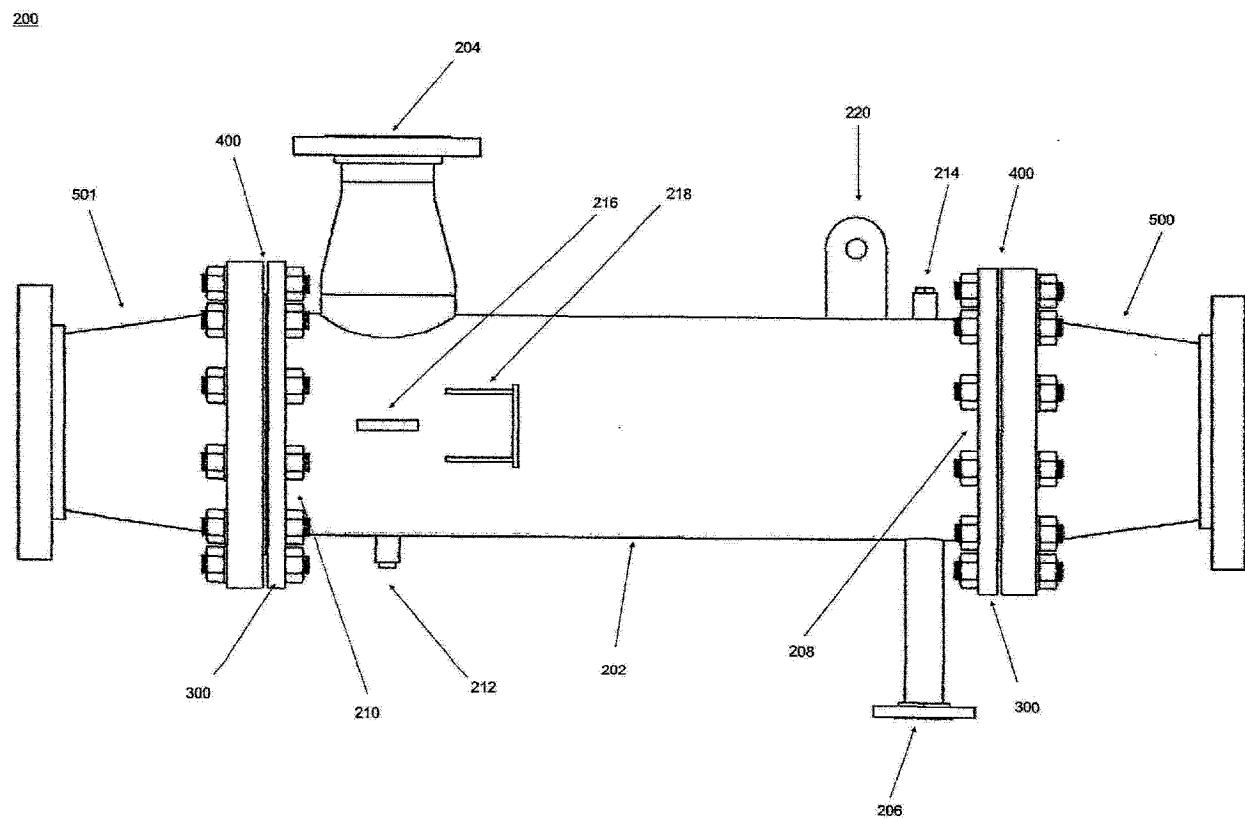


图 4

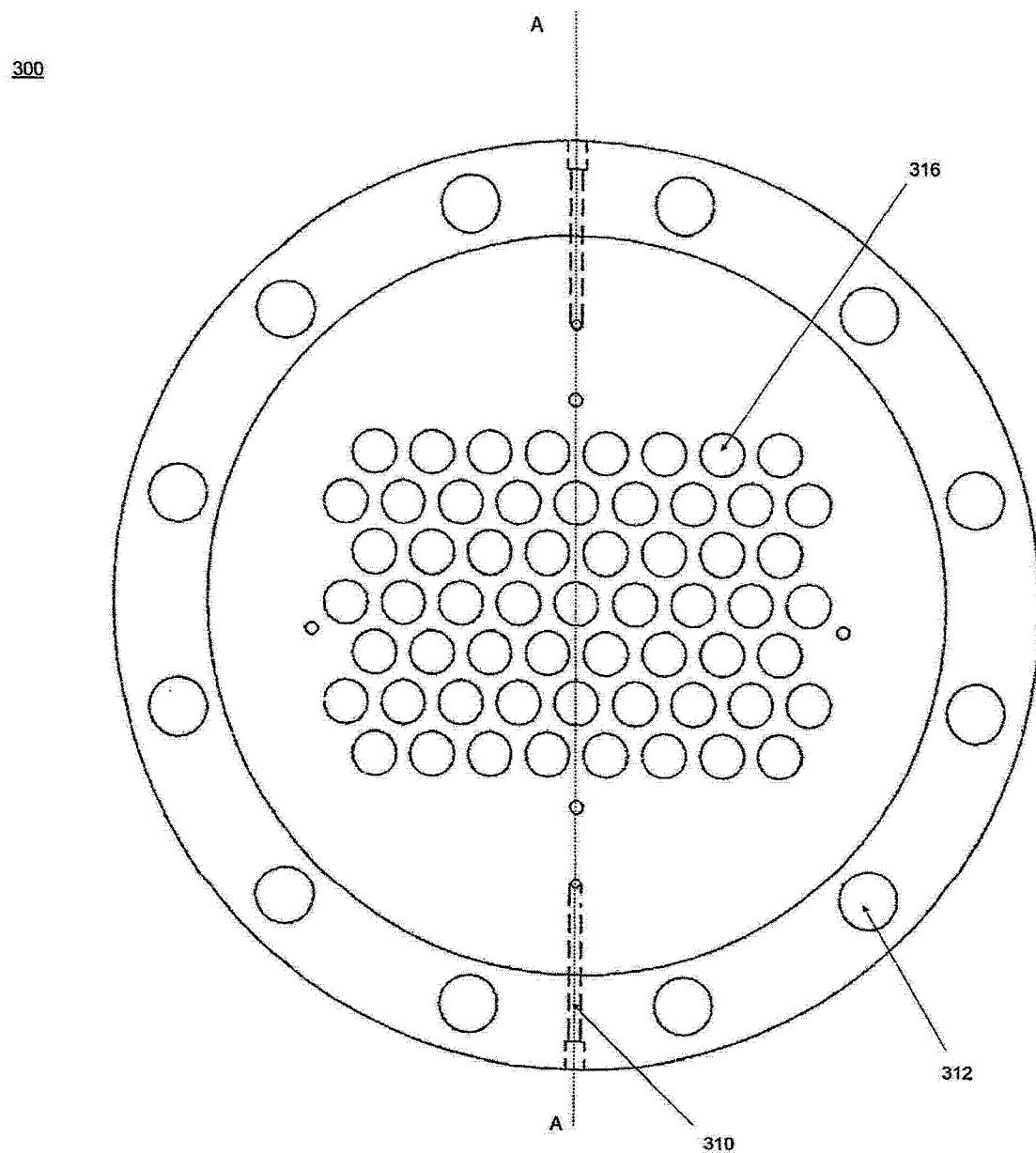


图 7

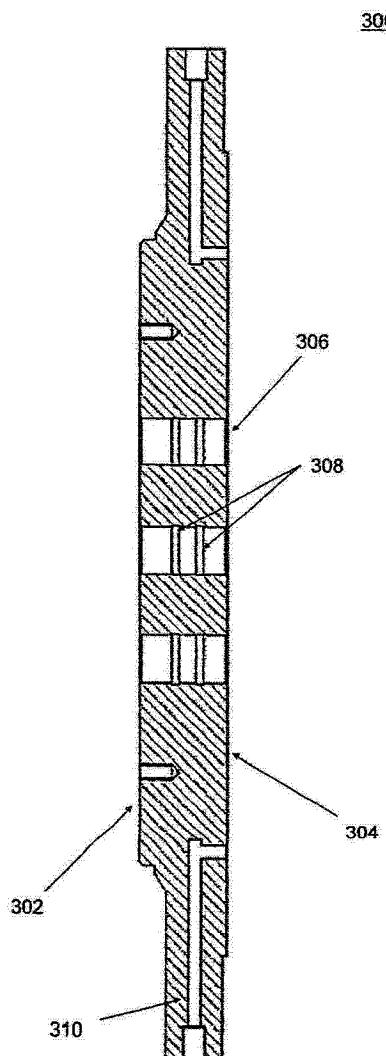


图 8

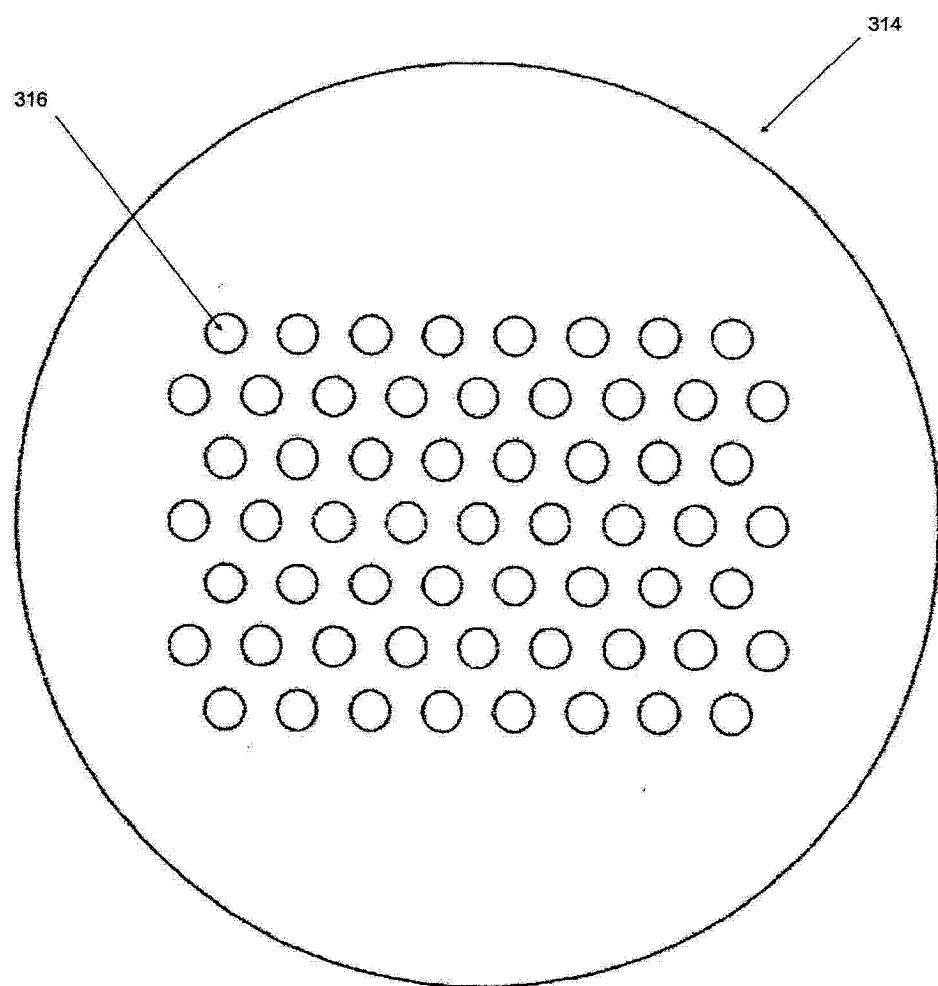


图 9

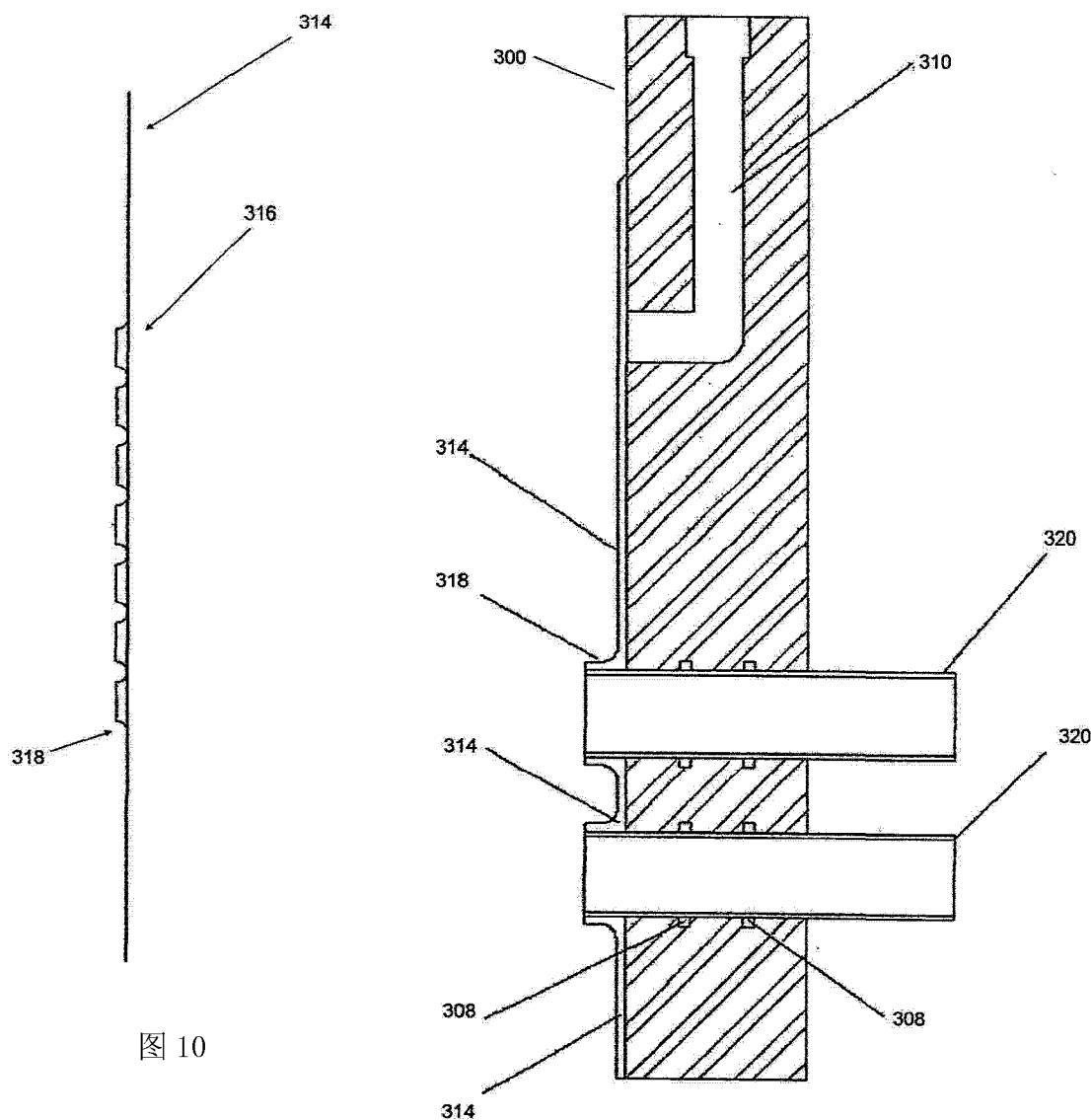


图 10

图 12

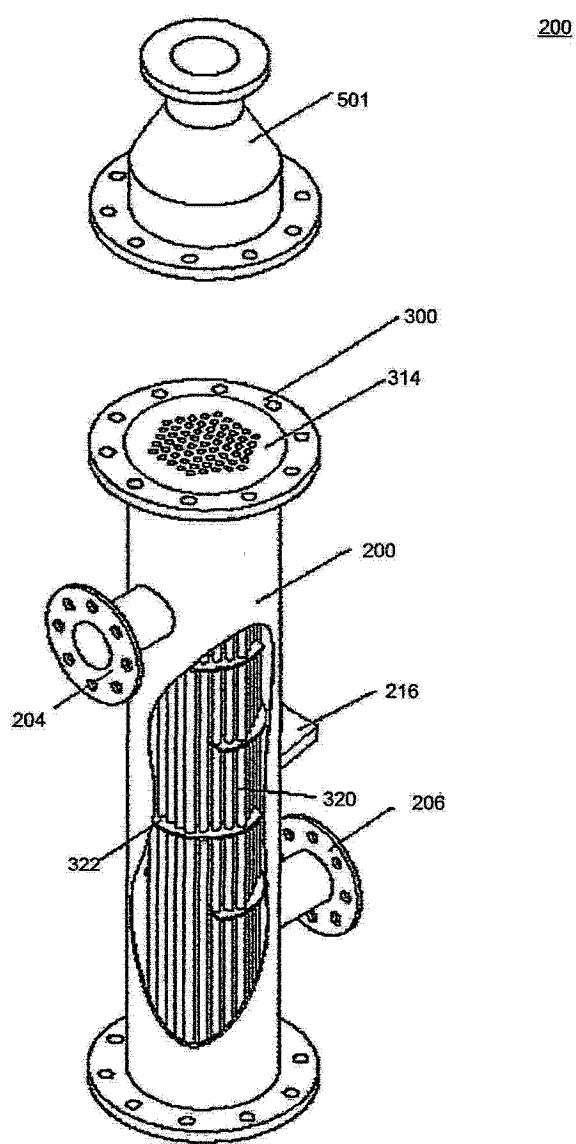


图 13

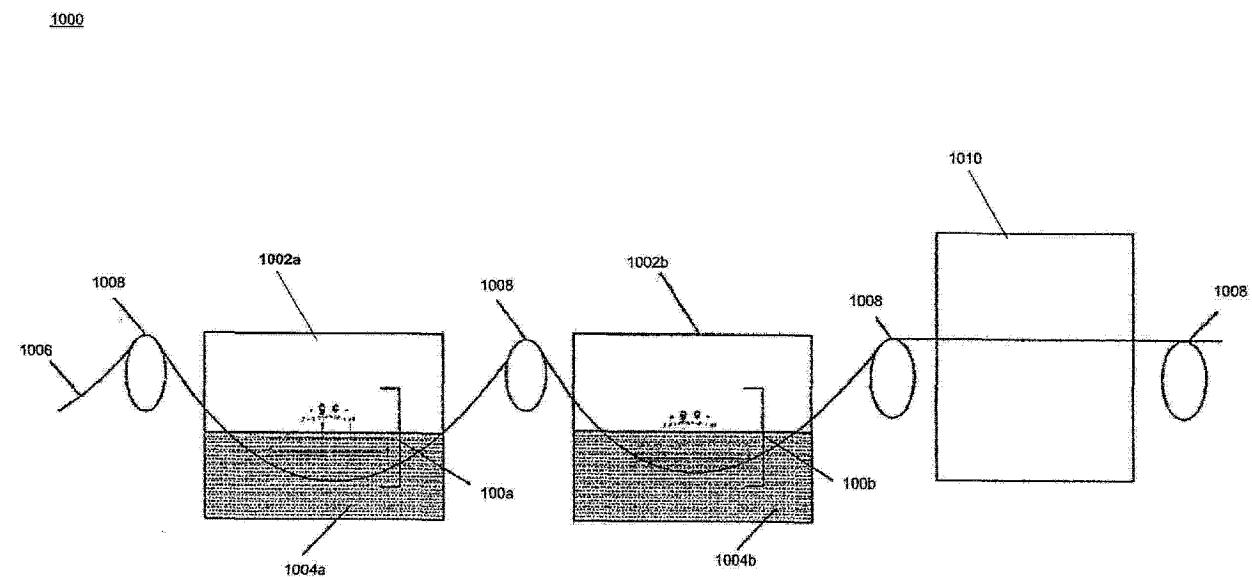


图 14

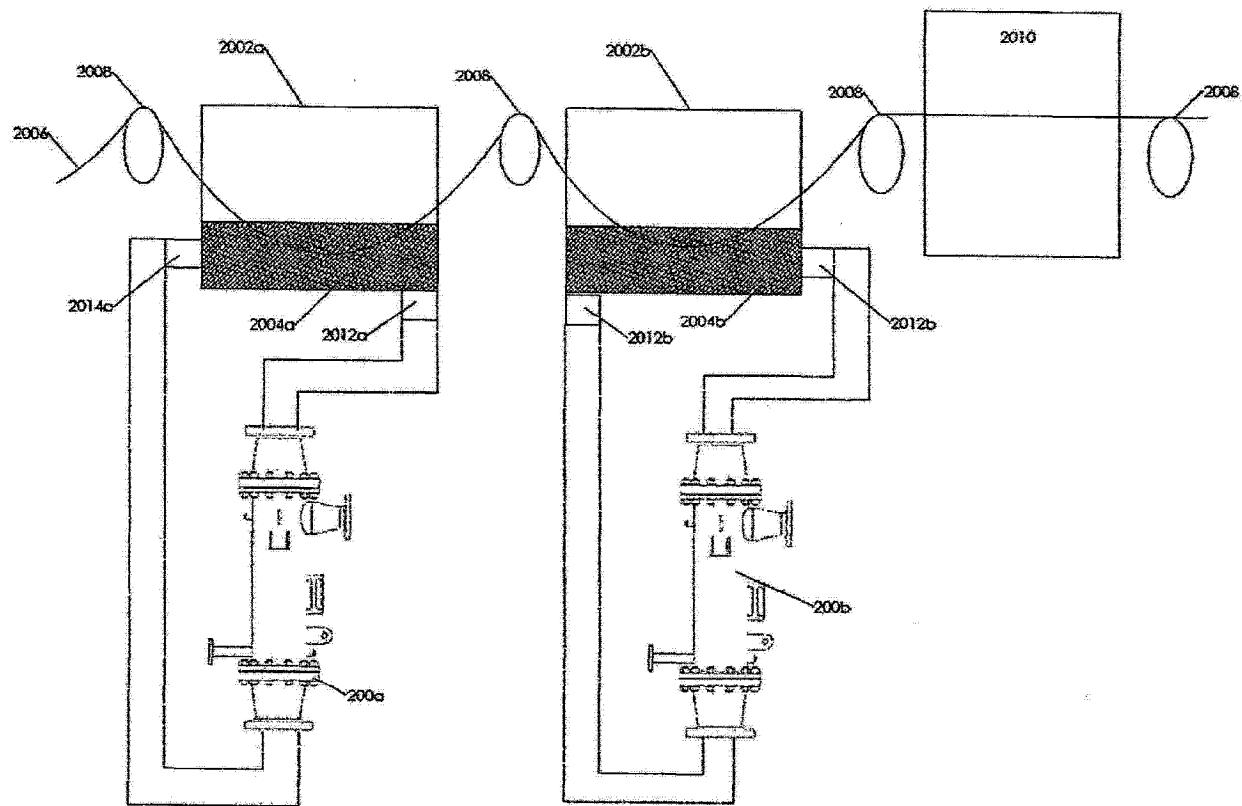


图 15