

挑战高温极限，领先密封技术

原创：GarlockGarlock 领先密封技术前天

金秋在古城西安，Garlock 参会第四届中国聚烯烃大会暨首届聚烯烃专用料开发峰会。Garlock 作为唯一的密封企业获奖“创新之星”。感谢龙璞科技汇聚行业大咖，以“创新”为主题给大家带来一场围绕技术应用，产品升级的专项会议和培训。



Garlock 始于 1887 年，专注密封材料开发，革命性发明多种先进密封材料，应对最恶劣工况。获奖文章就发明性特殊材料，新一代硅酸镁基高温垫

片材料的结构、制造工艺和密封垫片型式，以及高温材料的热失重、压溃测试、常温及热循环下的试验结果做了详细阐述。

应用案例的实践表明，硅酸镁基材料在 **PDH** 和 **MTO** 的实际装置现场发挥了很好的功能表现。随着新工艺在制烯烃过程中的使用，以及新环保和安全管理要求的提高，化学工业工艺过程会更重视高温下密封解决方案的可靠性和长久性。相信未来疏水型硅酸镁基高温材料密封垫片将会得到更广泛的应用。探索创新技术领先,我们一直在努力。



附获奖文章分享

超高温工况下疏水性硅酸镁基垫片材料的开发和应用

刘 艳¹ 陈晋阳¹ Sherwin Damdar² James Drago² Wayne Evans²,

(1. 卡勒克密封技术(上海)有限公司, 上海 201104; 2. Garlock Sealing Technologies, LLC Palmyra, NY, USA)

摘要 在烃类和化学处理等工业领域, 生产工艺采用了越来越高的温度来合成新材料或提高生产效率。454℃~982℃的超高温工况增多。在超高温范围内, 适合的非金属垫片材料选择性很小。传统的超高温工况密封材料是由陶瓷和云母制成, 这些材料密封性较差。近年来堇石(吸水型硅酸铝基材质)基高温密封材料也有所应用, 但这种材料最大的不足是具有吸水性, 不利于在多数化工过程中使用。而最新疏水性超高温密封材料采用的是疏水性硅酸镁基材质。本文将重点介绍这种超高温密封材料垫片的开发过程和性能表现, 并比较多种超高温材料非金属垫片的物理性能如热失重、密封性等。此外, 还将重点介绍硅酸镁基密封材料用于丙烷脱氢(PDH), 甲醇制烯烃(MTO)的实际应用案例和经验。

关键词: 超高温; 垫片材料; 疏水性硅酸镁; 性能

1 前言

为了合成新材料和提升生产效率, 化工处理中的工艺温度在持续升高。很多应用如乙烯和丙烯的制造、肥料和尿素的制造, 焚烧、热电厂、固态氧化物燃料电池和光热发电的熔融盐工况都需要用到耐更高温度的密封材料。非金属密封材料的主要组分是无机填充物、纤维和橡胶胶黏剂。无机填充物一般都有较高的耐温性, 需要选择和开发优质的纤维和橡胶胶黏剂来让板材成型并优化密封材料结构, 这样的密封材料在应用时可以经受更高的使用温度。但密封材料暴露于高温时, 有机纤维和橡胶胶黏剂很容易被碳化或挥发, 可以通过测试高温下密封材料的重量损失来判断其影响大小。但更重要的一点是, 有机物的碳化或挥发会伴有密封材料体积减少和空隙的增加, 进而密封的功能受到影响。从结构上来说, 一旦选定了某种耐高温材料, 那么工艺上将面临的挑战是如何将这个材料制备成可以有密封性功能和可易于搬运的板材。

高温密封材料的配方在持续的优化中, 目标是进一步降低橡胶胶黏剂的含量、平衡纤维和无机填料的组分, 让垫片材料有很好的密封性和坚固性。芳纶纤维、碳纤维、玻璃纤维和无机矿物纤维都可用来制备成垫片材料, 其应用的持续操作温度从200℃~400℃不等。陶瓷布和毡的使用温度可高达1400℃, 但陶瓷纤维不具有垫片应用到法兰时所需要的压缩量, 无法有效补偿法兰的粗糙度, 也无法提供很好密封性。柔性石墨材料是从矿物中的石墨提取后膨化加工处理过的, 其配方中加入抗氧化剂后再压制成板材, 石墨材料在一直以来都是很好的密封材料。石墨在有氧环境下最高使用温度为454℃, 在蒸汽环境下最高温度下649℃。为了突破高温材料在454℃以上的应用局限, 需要开发出新的垫片材料和加工工艺来满足超高温应用时的

Garlock Sealing Technologies (Shanghai) Co., Ltd
www.garlock.com.cn

垫片需求。之前，云母和蛭石基材料都在超高温应用上小试身手。近年来，疏水性硅酸镁基密封材料也开发出来了，其最高使用温度可达1000℃。本文将重点介绍疏水性硅酸镁基垫片材料的性能特点。

2 硅酸镁基垫片材料的开发

2.1 压制纤维垫片材料的结构

高温垫片材料高度依赖高温材料的结构型式。高温材料一般都很脆，通常很难被制成可切割的板材，很难加工成垫片来密封法兰。如果纤维含量很高，柔软性、坚固性和垫片的强度会有所提高但是密封性会降低。如果无机填充物含量提高，密封性和耐温性会随之提高，但垫片成品将非常脆。如果橡胶胶黏剂含量提高，其板材容易加工成型且垫片结构的整体性会很好，柔软性更好且有更好的密封性，但是会牺牲高温下的稳定性。

开发高温垫片材料，需要无机填充物、纤维和橡胶胶黏剂这3个重要组分的合理配方组合。新的硅酸镁基垫片材料其硅酸镁基颗粒重量含量为75%~90%，加强型无机纤维重量含量为5%~20%，橡胶胶黏剂重量含量为1%~5%。硅酸镁基矿物是微米级和亚微米级的混合物。橡胶胶黏剂可以是乳胶或者溶剂型橡胶。可选择性加入其它加工助剂如絮凝剂和消泡剂等加入来让板材加工成型过程更顺畅。硅酸镁基垫片材料与传统的压制纤维垫片材料见组分含量区别见表1：

表1 垫片板材的主要组分及含量

| | 无机填充物 % | 纤维 % | 橡胶胶黏剂 % |
|------------|------------|---------|------------|
| 硅酸镁基垫片材料 | 75~90 | 5~20 | 1~5 |
| 传统压制纤维垫片材料 | 30~60 | 30~50 | 10~20 |

硅酸镁基垫片材料最高可含有95%~99%的无机高温矿物材料，只含很少的橡胶胶黏剂，因此能保证其在454℃以上的热稳定性和密封功能。这些填充材料，压缩后可以很好的制造成型成板材且密封性不错。纤维提供了一个很好的网络骨架，让成品的板材具有很好的加固性和可搬运性。在1000℃以内，填充物和纤维都都能保持稳定，但在超高温工况下，少量胶黏剂会被挥发和碳化，对垫片密封性总的的影响来说是微不足道的。橡胶胶黏剂是有机物，约占垫片材料的1%~5%。胶黏剂可以是丙烯酸水基乳胶乳液、丁腈橡胶、丁苯橡胶、PVDC等。根据配

Garlock Sealing Technologies (Shanghai) Co., Ltd
www.garlock.com.cn

方设计，胶黏剂的含量很小，足以让配方中的材料成功制成板材，在加工和搬运切割过程中能保持整体性，胶黏剂含量也不至于多到在高温工况下分解至产生明显变化，影响密封件的功能。

硅酸镁基垫片材料另一个显著的优点是其在水中的稳定性，即疏水性。由于它高温下不但不吸水，还会失水，因此在生成水的热循环工况下或暴露于潮湿/湿的储存条件下也不受影响，是稳定性很好的密封材料。从制造的角度来说，使用亲水性材料如云母、氟化云母、蛭石、氮化硼等原材料时，其亲水特性能在混合阶段能很好帮助加工。这些材料也有很好的耐温性。然而，它们在潮湿环境下会受水沾蚀性，易导致垫片材料的密封等级及完整性的下降。

还有硅酸镁基垫片材料的外形也是一大优点，这些硅酸镁材料颗粒呈现片状的。在板材成形的制造过程中，可形成薄片层，且片层能紧紧地相互紧挤在一起，使整体结构具有低渗透性和高密封性。硅酸镁基的颗粒也是很重要的，颗粒大小范围为 $0.2\ \mu\text{m}\sim 1.5\ \mu\text{m}$ 。在这个范围内，较小的颗粒可以将较大颗粒旁边的空隙填满因此制成的密封材料有很低的渗透性。







2.2 制造工艺

有了理想的材料组分配方，接下来是开发实现配方的制造工艺。传统的压制纤维垫片材料是采用混合和搅拌纤维、填充料、橡胶胶黏剂、溶剂来让橡胶溶解并形成面团似的半成品材料。半成品面团倒入两个相对旋转的辊（压辊）之间，两辊一个是热的一个是冷的。面团原材料黏在热辊上逐渐在辊上延展开来。辊间一点点张开，加入更多原材料直至达到目标厚度。橡胶胶黏剂随着热辊逐渐硫化，溶剂挥发并被回收，最后将板材从辊上取下来。这种辊压工艺和相关的细节已经是行业中多年来司空见惯的做法。

由于硅酸镁基高温材料只含很低的橡胶胶黏剂，因此无法采用传统的辊压式成型制板工艺。硅酸镁基垫片板材制造过程主要有四个步骤，即混合、湿板成型、干燥和密实成型。整个生产工艺类似于改性的湿纸的制造过程。

2.3 硅酸镁基垫片的型式

板材是最常用的型式，板材可以做成各种厚度，比如 $1/32''$ ， $0.040''$ ， $1/16''$ 和 $1/8''$ (0.8mm ， 1.0mm ， 1.6mm 和 3.2mm)。板材可根据需要切割成平垫片与标准法兰或非标法兰配套使用。板材也可以做成金属芯层的覆层材料，比如附着在金属齿形芯和波纹芯的表面，做成齿形垫和波纹垫。薄的板材也可以切成带材做成金属缠绕垫片的填充带。硅酸镁基垫片的实际应用型式见图 1~图 4。

| | |
|---|--|
|  <p style="text-align: right;">a</p> |  |
| <p>图 1a 硅酸镁基高温垫片，切割型式</p> | <p>图 1b 硅酸镁基高温垫片，切割型式</p> |
|  |  |
| <p>图 2 波纹垫片，用硅酸镁基高温材料作覆层材料</p> | <p>图 3 金属缠绕垫片，用硅酸镁高温材料作填充材料</p> |
|  |  |
| <p>图 4 齿形垫，用硅酸镁基高温材料作覆层材料</p> | |

2.4 硅酸镁基垫片材料物理特性

通过测量硅酸镁基高温垫片材料物理性能来评估其功能，包括密封性、蠕变松弛、拉伸强度、抗压溃特性（压缩强度），热稳定性，压缩性，温度极限和压力极限。表 2 中显示了测试方法和这些性能的意义。

表 2 垫片性能，测试方法和意义

| 性能 | 测试方法 | 垫片应用的意义 |
|------|--|---|
| 密封性 | 1) ASTM F37B, 垫片材料密封性的标准测试方法 2) DIN 3535-4, 气体供应、气体阀门、气体电气设备和管道类相关的密封件 3) 定制测试, 采用氦气质谱仪进行泄漏检测和压力保持测试 | F37 和 DIN 3535-4 是在室温下和一定标准的压力下进行密封紧密性的基准性测试; 定制测试可以引入升温 and 热循环测试。 |
| 蠕变松弛 | 1) ASTM F38, 垫片材料蠕变松弛的标准测试方法 2) DIN 52913, 法兰连接用垫片 (从板材制成垫片) 的压缩蠕变测试方法 | 一定标准温度、压缩载荷和持续时间下, 给螺栓连接的垫片保持厚度和紧密性评级。F38 测试温度 100° C 保持 22 小时, DIN 52913 在测试温度 300° C 下保持 16 小时或 100 小时。 |
| 热稳定性 | 热失重分析 (TGA) | 跟蠕变相关, 看材料的结构在氧化和惰性环境的极端温度下保持重量的能力。 |
| 温度极限 | 定制实验来模拟实际使用条件如 TGA, 可模拟现场温度应用 | 没有统一的方法来模拟持续操作的温度。在材料种类既定的条件下, 会有大概使用的温度范围, 然后通过实验室和现场测试来评估。 |
| 压力极限 | 定制类测试 | 可以在实验室使用增加内压, 设计破坏性如吹出测试得到结果。随着温度的增加, 最终垫片的形状会随之变形, 并在受压时吹出失效。 |
| 压缩率 | ASTM F36 垫片材料压缩和回弹的标准测试方法 | 室温下的测试, 显示出在载荷下压缩和变形的能力, 回弹的部分显示其弹性。由于测试是在室温下进行的, 因而当材料使用于高温工况时, 参考意义不大。 |

2.5 硅酸镁基高温垫片选型指导

为了使所选硅酸镁基高温垫片在目标工况中很好地发挥作用, 先介绍密封垫片选择要素 TAMPSS。所谓 TAMPSS 是密封垫片选择要素的首字母缩写, TAMPSS 是确保为应用工况选择正确的密封垫片提供一个基本的指导, 详见表 3:

表 3 TAMPSS

| |
|--|
| T (Temperature) 代表温度, 密封材料接触的温度, 了解后可快速减少可选材料的种类 |
| A (Application) 代表应用, 垫片适用于何种设备。 |
| M (Media) 代表介质, 可能接触到系统中的介质比如气体、固体或液体 |
| P (Pressure) 代表系统中的压力 |
| S (Size) 代表尺寸, 密封产品的尺寸和形状。有时需要图纸。 |

S (Speed) 代表速度，对于动设备应用。旋转或者往复的轴和密封件的表面速度。

图 5~图 9 中有高温材料的热分析、压溃、压缩性、泄漏率和热循环及室温下的泄漏测试。这些信息显示了材料在极致高温下在法兰连接应用中保持物性和密封的能力。

图 5 显示了不同高温材料的热失重分析 (TGA) 结果。密封材料的重量损失相应表明有体积损失，体积损失对保持密封性是非常致命的。测量材料稳定性的方法是将其暴露于高温下并观察其重量变化。密封材料中如含有高含量的胶黏剂或其它低温材料组份，当温度显著升高时其密封性将变得更差。

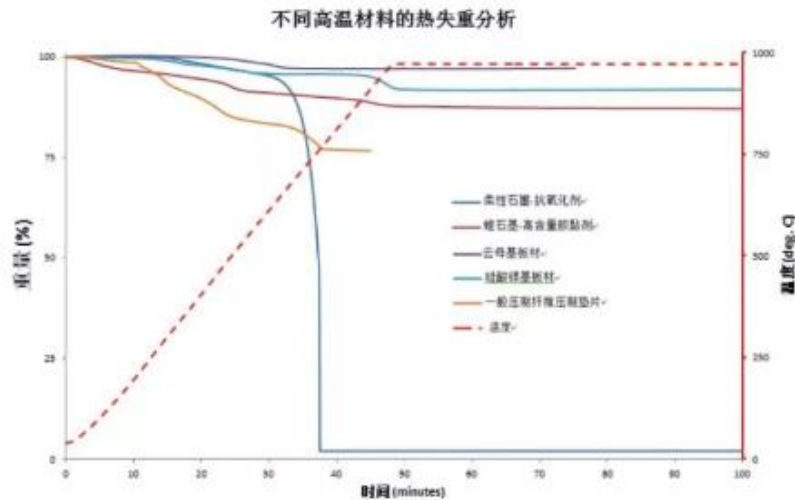


图 5 高温密封材料的热失重分析

在极端高温工况中，在使用硅酸镁基密封材料之前，蛭石和云母被大量用作高温垫片材料。在 454℃ 温度以下的工况，相对来说，加入了抗氧化剂的柔性石墨是最容易被压缩，是很好的密封材料。图 5 热失重 TGA 对比图显示出硅酸镁基密封材料在氧气环境中的稳定性，也对比了所有高温材料在高温状态下的热失重情况。在 1000℃ 时硅酸镁基高温材料的热失重较小，略高于云母，但比高胶黏剂含量蛭石基密封材料、柔性石墨和传统的压制纤维板材料垫片要小。

抗压溃特性显示密封材料经受压缩载荷时的变形情况和耐压极限。ASME B16.5 突面法兰可以在垫片上产生高达 100,000 psi (690MPa) 的压应力。而一般软垫片材料推荐的压应力范

围从 3,600psi (25MPa) 到 15,000 psi (103MPa)。对于硅酸镁基高温材料，图 6 中显示的是推荐用于突面法兰工况时，硅酸镁基密封材料可保持的压应力范围。

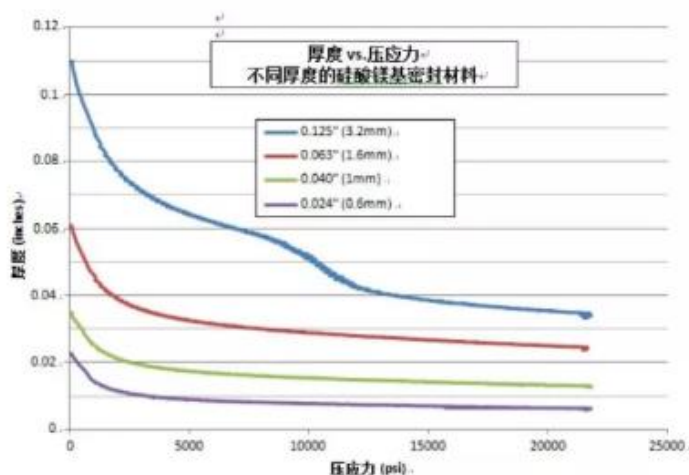


图 6 压溃测试—厚度 vs. 压应力

3.2mm 厚度的硅酸镁基板材压应力曲线显示在 8000psi~12000psi 压应力之间板材变薄的趋势减小了,此时其压应力曲线和其它厚度的曲线一样逐渐趋于平缓。对于 0.6mm 厚度的板材,在 16000psi 压应力附近厚度停止变薄,且没有压溃。其它更厚的材料在 20000psi 压应力附近停止了变薄。在 21600psi 压应力下,由于板材有压溃停止了测试。

垫片材料投入实际使用时,密封性能是最关键的性能。室温时测量的泄漏 vs. 压应力曲线可了解材料在不同压缩应力下的密封特点。并为安装时所需的压应力提供指导。

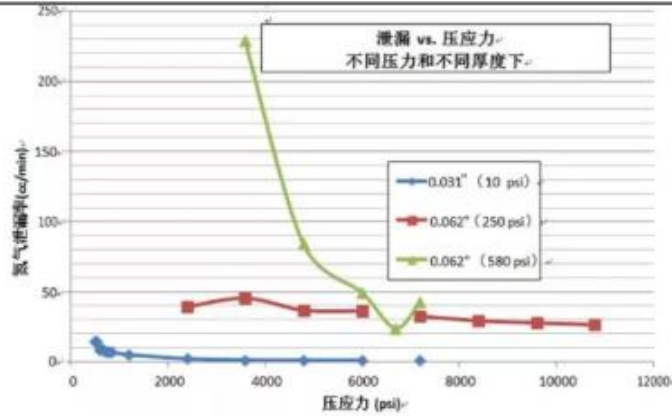
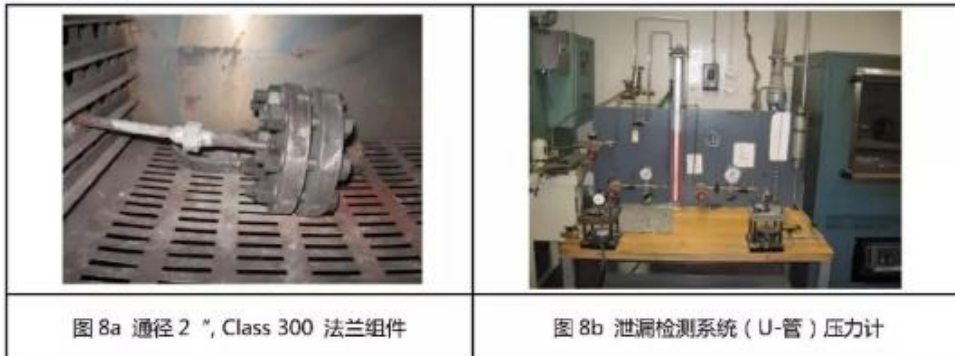


图 7 泄漏测试—泄漏 vs. 压应力

图 7 为硅酸镁基高温板材的密封特性。图中数据显示，较薄的 0.8mm 硅酸镁基板材可以在很低的压应力下保持较紧密的密封。当内压增高到 250 psi 时，1.6mm 厚度的硅酸镁基板材泄漏量较高。但随着压应力增加，1.6mm 厚度的硅酸镁基板材的泄漏量可以得到很好的控制，这一点在内压为 580psi 时特别明显。

为模仿高温时的受压条件，在实验室将垫片组装在法兰连接的系统进行测试。内压升到 30psig，温度升至 538℃，升温 and 降温循环重复两次。这个测试可以评估高温材料的热蠕变稳定性、密封紧密性和压缩强度。



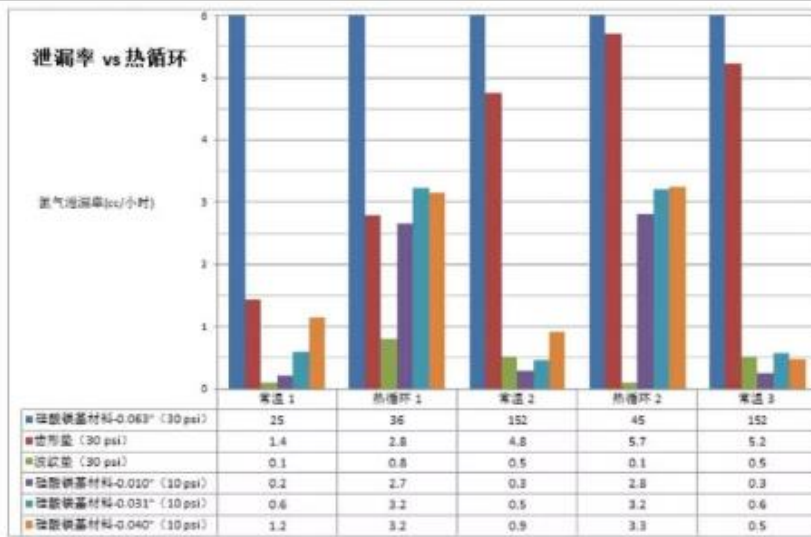


图 9 泄漏率 vs. 热循环

高温材料平垫片在较高的内压时有较高的泄漏率。因此由板材切割的软垫片只能用于较低压力的一些应用上。金属增强的齿形垫和波纹垫可以表面覆层贴上 0.6mm 的硅酸镁基材，这些半金属结构的垫片有着致密的金属芯层可用于更高压力的应用，其密封性也更好。

3 应用案例

目前市场上对烯烃的需求旺盛，在丙烷脱氢（PDH）和甲醇制烯烃（MTO）工艺过程在采用高温工况越来越普遍。以下简要介绍两项烯烃制备过程中典型的高温密封方案和实际应用案例。

3.1 PDH 应用情况

PDH 丙烷脱氢是一种催化工艺，简而言之是将氢从丙烷上移除，然后转化成丙烯（一种带有碳碳双键的分子），丙烷脱氢可获得最大的丙烯产率。各种丙烷脱氢技术大多从异丁烷脱氢技术发展而来，异丁烷脱氢技术广泛用于 MTBE（甲基叔丁基醚）的生产。目前全世界在该技术的实现上已经开发了多种工艺，以 UOP Oleflex PDH 流程为例^[2]，其单线流程设计有 4 个串联反应器，是连续操作的工艺流程，以 CCR（连续催化重整）连续再生技术为依托。反应器反应时需要 580~650° C 的超高温和约 2bar 的压力。

温度：600~700℃

介质：烃类介质，有氯化氢，氯气

压力：小于 2bar

规格：3/4" ~32" , Class300~Class 600

本案例中采用的超高温金属缠绕垫片，其金属材质采用 347 和 316L，非金属填充带为硅酸镁基高温垫片带材。产品自 2015 年 8 月在现场安装后，陆续投入实际使用。目前管道法兰和设备运转正常，经跟踪现场使用情况，无泄漏和失效反馈。

4 结语

本文详细地介绍了新一代硅酸镁基高温垫片材料的结构、制造工艺和密封垫片型式，从垫片板材典型的物理特性和选型关键参数上进行了详细的叙述。同时也详细介绍了硅酸镁基高温材料的热失重、压溃测试、常温及热循环下的试验结果，这些对实际应用时选择硅酸镁基高温材料有参考价值。应用案例的实践表明，硅酸镁基材料在 PDH 和 MTO 的实际装置现场发挥了很好的功能表现。随着新工艺在制烯烃过程中使用，以及新的环保和安全管理要求的提高，化学工业工艺过程会更重视高温下密封解决方案的可靠性和长久性。相信未来疏水型硅酸镁基高温材料密封垫片将会得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] Non-Metallic Sealing Material for Elevated Temperature Applications by Jim Drago, Sherwin Dandar, Garlock Internal conference documents.
- [2] Propylene and Isobutylene Production from the UOP Oleflex™ Process By Greg Nedohin from UOP LLC, A Honeywell Company at Propylene Feedstocks Diversification Conference, April 26, 2012 Shanghai, China

作者简介：

刘艳，女，80 年出生于江西省，现任卡勒克密封技术（上海）有限公司产品技术部经理。同济大学高分子材料专业研究生毕业，2004 年以来一直从事工业密封板材的研究开发、技术支持和产品管理工作。

陈晋阳，男，57 年生，教授级高级工程师，中国液压气动密封件工业协会专家委员会委员，现任卡勒克密封技术（上海）有限公司技术总监。

Sherwin Dandar, Associate Product Manager, Garlock Sealing Technologies, LLC Palmyra, NY, USA.

James Drago, Principal Applications Engineer, Garlock Sealing Technologies, LLC Palmyra, NY, USA.

Wayne Evans, Product Development Engineer, Garlock Sealing Technologies, LLC Palmyra, NY, USA.



请联系我们获取更多信息: www.garlock.com.cn
(扫一扫下方二维码关注Garlock微信官方公众号)

