

Реакционные трубы для нефтехимических производств с повышенным ресурсом работы

С.В. Афанасьев

д.т.н., начальник отдела¹, профессор²
svaf77@mail.ru

С.П. Сергеев

д.т.н., заместитель генерального директора³
sergsp37@mail.ru

А.В. Пыркин

директор⁴
alexist7@mail.ru

А.С. Афанасьев

начальник сектора лаборатории
электроники ц. 28¹
af.alex@list.ru

¹ОАО «Тольяттиазот», Тольятти, Россия

²Тольяттинский государственный университет,
Тольятти, Россия

³ОАО «ГИАП», Москва, Россия

⁴ООО «Реакционные трубы», Тольятти, Россия

Центробежнолитые трубы из жаропрочных сталей и сплавов находят широкое применение во многих отраслях техники. Это радиационные трубы в термических печах с защитной атмосферой, подовые ролики в проходных термических и нагревательных печах металлургических заводов, ролики в агрегатах непрерывного отжига и т.п. Вопрос о возможности повышения рабочих параметров процесса высокотемпературной конверсии природного газа на агрегатах аммиака и метанола является весьма важным, поскольку увеличение температуры и давления не только повышает производительность установок, но и снижает себестоимость продукта, позволяет получить водород более высокой степени чистоты.

Материалы и методы

Испытания изделий из нового жаропрочного сплава с помощью металлографического микроскопа на матовом стекле.

Ключевые слова

центробежнолитые трубы, реакционные трубы, жаропрочные сплавы

В настоящее время для этих целей используются стали типа Х25Н20 и сплавы типа Х25Н35, Х26Н33, Х28Н49 с повышенным содержанием углерода и дополнительным легированием кремнием, ниобием и в ряде случаев молибденом, вольфрамом, кобальтом.

В связи с изложенным, в последнее время специалисты наращивают усилия по совершенствованию составов используемых сталей типа Х25Н35С2 путем их дополнительного легирования.

В случае высокоуглеродистого аустенитного сплава, состоящего из 25 % мас. хрома, 35 % мас. Ni, достигается максимальное значение прочности на разрыв, а добавление в сталь 1 % мас. Nb существенно улучшает сопротивление ползучести. Ввод минимального количества титана и циркония способствует дополнительному улучшению длительной прочности. В присутствии указанных добавок, особенно при наличии редкоземельных металлов, улучшаются такие характеристики сталей, как сопротивление окислению и науглероживанию при повышенных температурах, а повышенное содержание хрома обеспечивает необходимую коррозионную стойкость.

С целью повышения надежности работы реакционных труб, являющихся одним из самых ответственных и самых металлоемких элементов в установках конверсии углеводородов, был предложен новый базовый сплав на железоникелевой основе типа ХНЗЗБС, легированный микродобавками [1, 2]. Он включает хром, никель, ниобий, церий, кремний, марганец, ванадий, титан, алюминий, вольфрам и железо при обязательном соблюдении двух дополнительных условий:

$$\%Ni + 32 \%C + 0,6 \%Mn + \%Cu = 40,08 - 46,870\%;$$

$$\%Cr + 3 \%Ti + \%V + \%Mo + 1,6 \%Si + 0,6 \%Nb = 21,322 - 26,39\%.$$

Заявляемый сплав является чисто аустенитным, так как его структура сохраняется при нагревании. Он не упрочняется термообработкой, то есть, не склонен к дисперсионному твердению, выплавляется только в индукционных печах с основной футеровкой и использованием преимущественно чистых шихтовых материалов. Специфика плавления металла в индукционных печах за счет использования высокочастотного способа нагрева обеспечивает хорошее диспергирование компонентов сплава в процессе выплавки, а также позволяет получать сплав с низким содержанием газов и избежать науглероживания, как это происходит в электродуговой печи [3].

Указанный сплав относится к строго литейным и для него не требуется дополнительных мер по ограничению содержания

вредных примесей, таких как сера и фосфор. В указанных количествах они позитивно влияют на обрабатываемость сплава резанием.

Расширенные испытания изделий из нового жаропрочного сплава были выполнены во ФГУП ЦНИИЧермет, Тольяттинском государственном университете и в других научных организациях. Среднюю величину зерна определяли в окуляре металлографического микроскопа на матовом стекле (ГОСТ 5639 [4]).

Экспериментально установлено, что средняя величина зерна у заявляемого сплава составляет 250 мкм, что несколько больше, чем у сплава-прототипа (215 мкм).

Однородность структуры оценивалась с помощью коэффициента неоднородности А, который определяется как отношение $A = R_{\max}/R_{\min}$, где R_{\max} и R_{\min} — максимальный и минимальный линейные размеры зерен в структуре сплава, соответственно. В известном сплаве-прототипе $A = 1,13 - 1,17$, а для заявляемого сплава $A = 1,08 - 1,12$, что свидетельствует о более высокой однородности его структуры.

Испытания на длительную прочность были проведены при температуре 960°C на образцах типа ДП-5 с рабочей частью Ø5, длиной 25 мм с прямым нагружением образцов в соответствии с ГОСТ 10145 [5]. На основе полученных данных был построен график зависимости времени до разрушения от уровня растягивающих механических напряжений (рис. 1).

Установлено, что испытанные образцы после разрыва слабо окислены, удлинение и уменьшение площади поперечного сечения равны нулю. Значение предела длительной прочности нового сплава при температуре 960°C за 100 000 ч., полученное методом экстраполяции, составляет 17,4 Н/мм², что на 26% выше данных по жаропрочности сплава 45Х25Н35ВС. Это позволяет увеличить гарантийный срок эксплуатации реакционных труб на агрегатах аммиака до 125 000 ч. и более.

Высокий уровень механических свойств сплава был подтвержден при температурах 20 и 960°C на образцах с рабочей частью Ø5, длиной 25 мм по ГОСТ 9651 [6], что иллюстрируется данными таб. 1.

Это позволяет уменьшить толщину реакционных труб в печах риформинга и улучшить тем самым их теплофизические свойства.

Исследование нового жаропрочного сплава при более высоких температурах показало, что образование σ -фазы начинается около 1150°C, что позволяет его рекомендовать для изготовления труб, используемых на установках пиролиза углеводородов. К его несомненным достоинствам можно отнести и отсутствие так называемой карбидной коррозии.

Металлографическое исследование металла, проведенное на образцах,

вырезанных из темплетов центробежно-литых труб, взятых от различных плавов, показало сходную структуру: наличие равноосных зерен твердого раствора Fe-Cr-Ni и фаз нескольких видов. В наибольшем количестве присутствует эвтектическая фаза, содержащая карбид типа Cr_7C_3 и имеющая пластинчатое строение.

Измерение температур солидуса и ликвидуса сплава выполнено методом ДТА на образцах весом 1,8 г с применением образца сравнения (эталоны) из молибдена (рис. 2). Из анализа кривой определены температуры фазовых превращений сплава. Результаты представлены в таб. 2.

Параметры удельной теплоемкости представлены в виде температурной зависимости измеренных значений удельной теплоемкости (рис. 3). Они достаточно хорошо коррелируют с расчетными значениями.

Наряду с рассмотренным базовым сплавом созданы и запатентованы низкоуглеродистый и высокоуглеродистый хромоникелевые сплавы аустенитной структуры, что позволило изготавливать полный ассортимент комплектующих изделий для печей риформинга (таб. 3) [7–9]. Важно отметить, что совершенствование структуры базового сплава — аустенита-1 реализовано за счет его легирования новыми элементами. Наряду с этим успешно апробировано использование имплантированных компонентов. Это позволило сократить расход раскислителей на стадии индукционной плавки и достичь более высокую длительную прочность сплава через 100 000 тыс. ч. испытаний. Указанный результат хорошо коррелирует с упрочнением так называемой γ' -фазы.

Марка сплава	Патент на изобретение
Аустенит -1	RU №2393260 [3]
Аустенит -2	RU №2446223 [7]
Аустенит -3	RU №2485200 [8]
Аустенит -4	RU №2533072 [9]

Таб. 3 — Ассортимент жаропрочных сплавов аустенитной структуры

Выводы

Благодаря выполненным разработкам в ООО «Реакционные трубы» организован промышленный выпуск труб толщиной 9–12 мм и длиной 6 м, а также коллекторы и стояки для агрегатов аммиака, метанола и пиролиза углеводородов, эксплуатируемых при температурах до 1100°C и давлениях до 5 МПа.

Аустенитные сплавы защищены патентами РФ и отмечены престижными наградами Московского Международного салона Архимед. Продукция предприятия успешно эксплуатируется на агрегатах аммиака ОАО «Тольяттиазот» и на установках метанола ООО «Томет». Внедрение труб на агрегатах аммиака типа АМ-76 и Кемико повысило производительность печей риформинга более чем на 30% и существенно снизило расходные нормы по природному газу [10].

На предприятии внедрена система менеджмента качества в соответствии с ИСО 9001-2008, выпускаемая продукция отвечает сертификату соответствия Таможенного Союза.

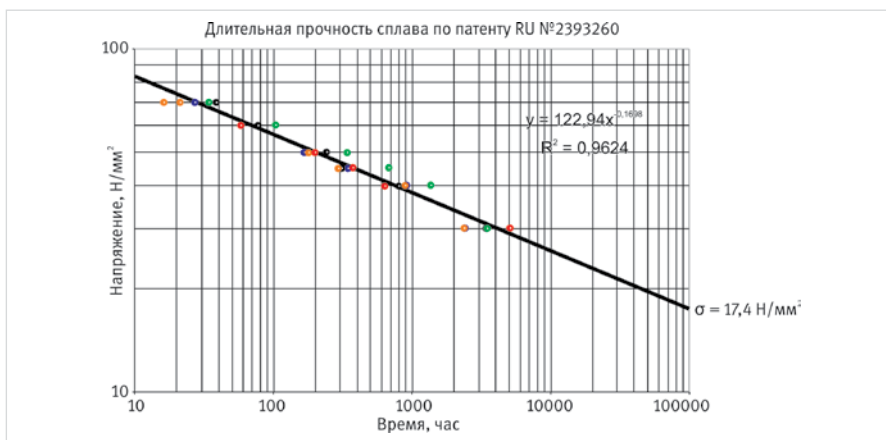


Рис. 1 — Кривая длительной прочности сплава ХН3ЗБС при 960°C

Температура испытания, °C	σ_B , Н/мм ²	$\sigma_{0,2}$, Н/мм ²	δ , %	ψ , %
20	480–580	240–300	9,9–14,3	8,5–13,8
960	110–128	105–119	18,0–21,5	29,0–39,0

Таб. 1 — Механические свойства сплава ХН3ЗБС

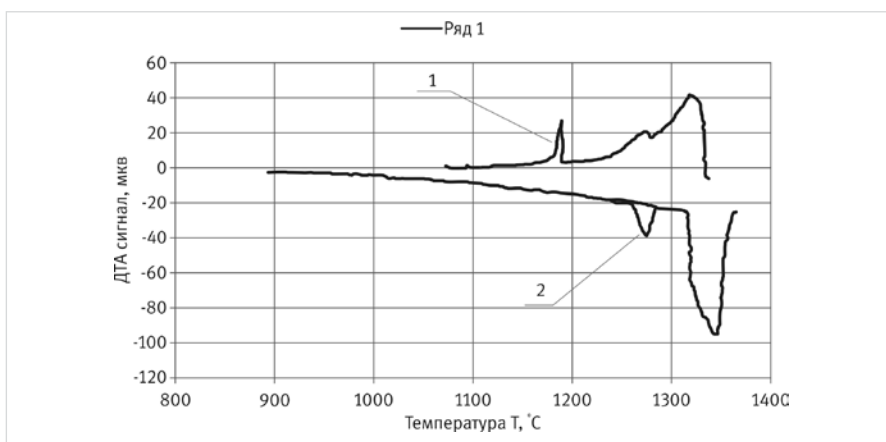


Рис. 2 — Кривая ДТА сплава ХН3ЗБС в литом состоянии: 1 — солидус, 2 — ликвидус

Наименование температуры характеризующей изменение фазового состояния	Значение температуры фазового превращения сплава в режиме:	
	нагрева	охлаждения
Температура солидуса T_S , °C	1313	—
Температура ликвидуса T_L , °C	1343	1332
Температура кристаллизации эвтектики $T^{эвт}$, °C	—	1276
Температура растворения карбидов ниобия $T^{рт}$, °C	1250	1189

Таб. 2 — Результаты определения температур фазовых превращений^{*)} — Выполнено во ФГУП ЦНИИЧермет под руководством Шевакина А. Ф.

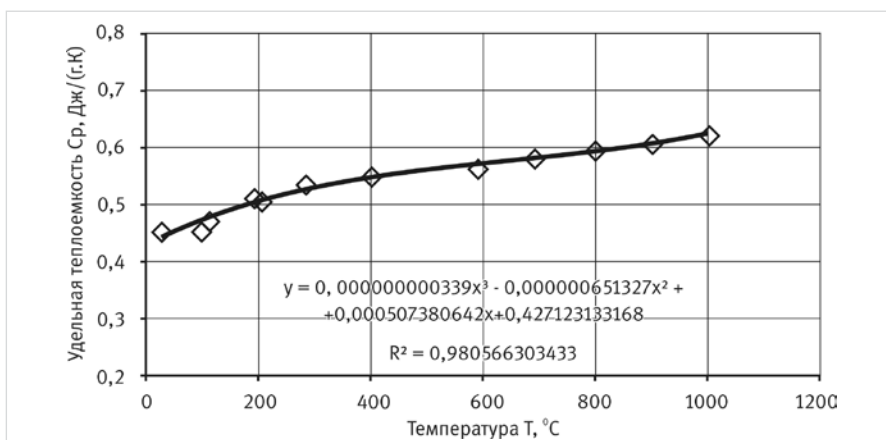


Рис. 3 — Температурная зависимость удельной теплоемкости сплава ХН3ЗБС в литом состоянии

Список литературы

1. Афанасьев С.В., Рощенко О.С. Структура и физические свойства жаропрочного сплава для центробежнолитых труб. Сборник конкурсных докладов. VI Всероссийской Молодежной научной конференции «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» и V Международной школы «Физическое материаловедение». Тольятти, 2011. С. 246–249.
2. Патент на полезную модель RU №85844 Установка центробежного литья жаропрочных труб. МПК B22D 13/04. №2009116218. Заявл. 28.04.2009, опубл. 20.08.2009. Бюл. №23.
3. Патент на изобретение RU №2393260 Жаропрочный сплав. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. 2009114197. Заявл. 14.04.2009 опубл. 27.06. 2010 г. Бюл. №18.
4. ГОСТ 5639 Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна.
5. ГОСТ 10145 Метод испытания на длительную прочность.
6. ГОСТ 9651 Методы испытаний на растяжение при повышенных температурах.
7. Патент на изобретение RU №2446223. Жаропрочный хромоникелевый сплав с аустенитной структурой. МПК C22C 30/00, C22C 38/00, C 22C 19/05. №2010142588/02. Заявл. 18.10.10, опубл. 27.03.12. Бюл. №9.
8. Патент на изобретение RU №2485200 Жаропрочный хромоникелевый сплав с аустенитной структурой. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. №2012103216. Заявл. 30.01.2012, опубл. 20.06.2012. Бюл. №17.
9. Патент на изобретение RU №2533072 Жаропрочный сплав. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. № 2013146700. Заявл. 18.10.13, опубл. 20.11.14. Бюл. №32.
10. Патент на изобретение RU №2355826 Способ получения синтез-газа путем паровой конверсии углеводородов. МПК C01B 3/38, B01J 23/55. №2012151972/05. Заявл. 04.12.12, опубл. 10.06.14. Бюл. №35.

ENGLISH

PIPES

Reacting pipes with increased operation life for petrochemical plants

UDC 621.643

Authors:

Sergey V. Afanasiev — Sc.D., head of department¹, professor²; svaf77@mail.ru

Stanislav P. Sergeev — Sc. D., deputy general director³; sergsp37@mail.ru

Alexander V. Pyrkin — director⁴; alexist7@mail.ru

Alexey S. Afanasiev — head of sector electronics laboratory, unit 28¹; af.alex@list.ru

¹"Togliattiazot", JSC, Togliatti, Russian Federation

²Togliatti state University, Togliatti, Russian Federation

³GIAP", LSC, Moscow, Russian Federation

⁴"Reaktsionnye trubyy", LLC, Togliatti, Russian Federation

Abstract

Centrifugal-casted pipes of high-temperature steels and alloys are widely used in many branches of engineering. For example, radiant pipes are used in thermal furnaces with protective atmosphere, hearth rolls are used in continuous thermal and heating furnaces of ironworks, rollers are used in continuous annealing units etc.

Opportunity of increasing of natural gas high-temperature conversion working parameters on the methanol and ammonia units is very important question, because temperature and pressure increasing not only raise up productivity of units, but also decreases product cost price and allows to get hydrogen with higher purity.

Materials and methods

Test of the products with new high-temperature alloy via metallographic microscope on the frosted glass.

Conclusions

Due to implemented elaborations, industrial production of pipes with thickness 9–12 mm and length 6 m has been organized in the "Reaktsionnye trubyy" Ltd. as well as collectors and legs for the ammonia, methanol and hydrocarbon pyrolysis units, exploited with temperature up to 1100°C and pressure up to 5 MPa.

Austenitic alloys are saved by the Russian Federation patents and marked with prestigious awards of Moscow Multinational

salon Archimed. Products of the plant are successfully used on the ammonium units JSC "Togliattiazot" and methanol units "Tomet" Ltd. Pipes implementation on the ammonium systems type AM-76 and Kemiko has increased reforming furnaces production on more than 30% and essentially decreased consumption rates of the natural gas [10].

Quality management system according to ISO 9001-2008 is implemented at the plant, products meet requirements of the UC certificate of conformity.

Keywords

centrifugal-casted pipes, reaction pipes, high-temperature alloys

References

1. Afanas'ev S.V., Roshchenko O.S. *Struktura i fizicheskie svoystva zharoprochnogo splava dlya tsentrobezhnolitykh trub* [Structure and physical characteristics of the high-temperature alloy for centrifugal-casted pipes]. II All-Russian Youth Scientific Conference "Plasticity, destruction micromechanisms and related phenomena" and the V International School "Physical material authority." Collection of competitive reports, Togliatti, 2011, pp. 246–249.
2. Useful model patent RU №85844 *Ustanovka tsentrobezhnogo lit'ya zharoprochnykh trub* [Centrifugal casting unit for the high-temperature pipes]. МПК B22D 13/04. №2009116218. Declared 28.04.2009, published 20.08.2009. Bulletin №23.
3. Invention patent RU №2393260 *Zharoprochnyy spлав* [High-temperature alloy]. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. 2009114197. Declared 14.04.2009, published 27.06. 2010. Bulletin №18.
4. GOST 5639 Steel and alloys. Methods for detection and determination of grain size.
5. GOST 10145 Metals. Stress-rupture test method.
6. GOST 9651 Metals. Methods of tension tests at elevated temperatures.
7. Invention patent RU №2446223 *Zharoprochnyy khromonikelevyy spлав s austenitnoy strukturoy* [High-temperature nickel-chromium alloy with austenitic structure]. МПК C22C 30/00, C22C 38/00, C 22C 19/05. №2010142588/02. Declared 18.10.10, published 27.03.12. Bulletin №9.
8. Invention patent RU №2485200 *Zharoprochnyy khromonikelevyy spлав s austenitnoy strukturoy* [High-temperature nickel-chromium alloy with austenitic structure]. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. №2012103216. Declared 30.01.2012, published 20.06.2012. Bulletin №17.
9. Invention patent RU №2533072 *Zharoprochnyy spлав* [High-temperature alloy]. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. № 2013146700. Declared 18.10.13, published 20.11.14. Bulletin №32.
10. Invention patent RU №2355826 *Sposob polucheniya sintez-gaza putem parovoy konversii uglevodorodov* [A process for producing gas synthesis by steam conversion of hydrocarbons] МПК C01B 3/38, B01J 23/55. №2012151972/05. Declared 04.12.12, published. 10.06.14. Bulletin №35.