Научная статья
Original article
УДК 621.6.033

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЕМ ОБРАЗЦОВ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ ЗМЕЕВИКА

DETERMINATION OF THE CHEMICAL COMPOSITION OF SILICONED SAMPLES OF THE STEEL PIPE OF THE COIL

Хабибуллин Артемий Илгизович, Магистрант 2 курс, Институт нефтегазового инжиниринга и цифровых технологий (ИНИЦТ), Кафедра Технологические машины и оборудование, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация
Шерматов Джамшед Наимджонович, Ассистент, Институт нефтегазового инжиниринга и цифровых технологий (ИНИЦТ), Кафедра Технологические машины и оборудование, Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа, Российская Федерация

Khabibullin Artemy Ilgizovich, Master student 2nd year, Institute of Oil and Gas Engineering and Digital Technologies (INICT), Department Technological machines and equipment, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation
Shermatov Jamshed Naimdzhonovich, Assistant, Institute of Oil and Gas Engineering and Digital Technologies (INICT), Department Technological machines and equipment, Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russian Federation

Аннотация: В статье рассматривается методика определения химического состава насыщенных кремнием образцов стальной трубы змеевика.

Большая часть трубчатых печей, которые используются в нефтепереработке и в нефтехимии используются в тяжелых условиях, которые характеризуются высоким давлением, высокой температурой, а также агрессивной технологической средой. Надежность печи при эксплуатации снижается из-за адгезионных и диффузионных явлений, которые появляются при высокой температуре нагреваемого сырья, в следствии чего на внутренней поверхности печных труб образуется кокс.

Одним из возможных решений проблемы является получение модифицированного поверхностного слоя внутренней поверхности труб печных змеевиков на основе кремния, так как кремний является эффективным барьером на пути диффузии углерода в металл труб.

Для исследования особенности силицирования стали 08Х18Н10Т была выбрана труба диаметром 160х10 мм.

С помощью отрезного и фрезерного станка она была разрезана на квадратные образцы 20х20 мм (рисунок 2). Было сделано 25 шлифованных и 25 не шлифованных прямоугольных образцов для дальнейших исследований. На точильном станке PBG200-C1, с помощью шлифовального круга, были подготовлены шлифованные образцы. Образцы были отшлифованы с двух сторон: по внутренней поверхности трубы, и по внешней поверхности трубы. А также были подготовлены нешлифованные образцы.

Насыщение кремнием стальных образцов проходило в муфельной печи, при температуре 1000 °С. Образцы с подготовленной реакционной смесью, которая состоит из SIC карбида кремния 75%, Mn2O3 оксида марганца 15%, и NH4F фтористого аммоний 10%, были помещены в специальный герметичный контейнер. Подготовленный контейнер выдерживался в печи в течении разного времени.

Химический состав образцов определяется с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра Olympus Innov-X Delta Premium.

По результатам исследований стало известно оптимальное время для силицирования исследуемых образцов.

Annotation: The article discusses a method for determining the chemical composition of silicon-saturated samples of a steel coil pipe.

Most of the tube furnaces used in the refining and petrochemical industries are used in harsh environments characterized by high pressures, high temperatures, and corrosive process media. The reliability of the furnace during operation is reduced due to adhesion and diffusion phenomena that appear at a high temperature of the heated raw material, as a result of which coke is formed on the inner surface of the furnace tubes.

One of the possible solutions to the problem is to obtain a modified surface layer of the inner surface of the pipes of furnace coils based on silicon, since silicon is an effective barrier to diffusion of carbon into the metal of the pipes.

To study the peculiarities of siliconizing steel 08X18H10T, a pipe with a diameter of 160X10 mm was chosen.

Using a cutting and milling machine, it was cut into square specimens 20x20 mm (Figure 2). 25 grinded and 25 non-grinded rectangular specimens were made for further research. On a grinding machine PBG200-C1, using a grinding wheel, ground samples were prepared. The samples were ground from two sides: along the inner surface of the pipe, and along the outer surface of the pipe. And also unpolished samples were prepared.

The silicon saturation of steel samples took place in a muffle furnace at a temperature of 1000 ° C. Samples with a prepared reaction mixture, which consists of SIC silicon carbide 75%, Mn2O3 manganese oxide 15%, and NH4F ammonium fluoride 10%, were placed in a special sealed container. The prepared container was kept in the oven for different times.

The chemical composition of the samples is determined using an Olympus Innov-X Delta Premium X-ray fluorescence spectrometer.

According to the research results, it became known the optimal time for siliconizing the samples under study.

Ключевые слова: Печные змеевики, науглероживание, насыщение углеродом, кремний, поверхностный слой, химический состав, микроструктура.

Keywords: Furnace coils, carburizing, carbon saturation, silicon, surface layer, chemical composition, microstructure.

На нефтеперерабатывающих и на нефтехимических производствах существует проблема выхода из строя змеевиков реакционных печей. Анализируя выходы из строя трубчатых печей нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств, становится понятно, что основной причиной их выхода из строя является коксоотложение и науглероживание внутренней поверхности труб печных змеевиков. В результате науглероживания трубы перегреваются, из-за чего появляются дефекты.

Высокотемпературные процессы переработки углеводородного сырья и получения качественных требуемых продуктов невозможны без огневого нагрева сырья, только в этом случае возможно получить необходимые температуры. Нагрев продукта осуществляется в трубчатых печах, основным элементом которых является змеевик. Змеевик воспринимает основную тепловую нагрузку со стороны продуктов сгорания топлива или непосредственно от факела. При этом змеевик можно сравнить с реакционным аппаратом, в котором неизбежно протекают процессы крекинга и термического разложения углеводородного сырья. Процессы превращения сырья протекают как в потоке, так и внутренней поверхности труб змеевика и могут оказывать разрушающее действие на сам змеевик, что проявляется в существенном снижении надежности печи.

Изменение свойств и структуры металла труб змеевиков в реакционных печах при различных сроках эксплуатации изучено в большом количестве

научных работ. Некоторые из этих результатов исследований приведены в работах [1-11].

Науглероживание – явление, при котором поверхностный слой материала насыщается углеродом от углеводородного сырья при высоких температурах, что вызывает изменение химического состава и механических свойств материала.

Степень науглероживания сталей характеризуется глубиной насыщения металла углеродом и его концентрацией в слое. Чем больше срок эксплуатации печных труб, тем больше степень науглероживания, т.е. глубина слоя и концентрация в нем углерода.

При насыщении металла углеродом его пластичность снижается, резко возрастает твердость и появляются большие внутренние напряжения, чему способствуют и возникающие большие объемные изменения в структуре металла. В сталях, подверженных воздействию углерода, одни процессы (диффузия углерода и внутреннее окисление) приводят к увеличению массы и объема металла, а другие процессы – к их уменьшению. Это создает внутреннее дополнительное напряжение в науглероженной стали.

Большая часть трубчатых печей, которые используются в нефтепереработке и в нефтехимии используются в тяжелых условиях, которые характеризуются высоким давлением, высокой температурой, а также агрессивной технологической средой. Надежность печи при эксплуатации снижается из-за адгезионных и диффузионных явлений, которые появляются при высокой температуре нагреваемого сырья, в следствии чего на внутренней поверхности печных труб образуется кокс. При появлении кокса в трубах змеевика снижается время использования печи и увеличивается расход энергии. При образовании кокса во внутренней поверхности труб снижается теплопередача. Трубы начинают разрушаться из-за внутренних напряжений, которые появляются при постоянных изменениях температуры, а также снижается пластичность металла из-за диффузии углерода и образования кокса. Чаще всего трубы разрушаются в тот момент, когда диффузия углерода

от сырья ко внутренней поверхности трубы змеевика, составляет от 30 до 50%. Большинство известных методов защиты труб змеевиков реакционных печей малоэффективны, либо являются дорогостоящими, или зарубежными, которые не всегда доступны. Поэтому появляется необходимость в разработке метода для защиты труб змеевиков от науглероживания и образования кокса, который при этом будет недорогим и действенным.

Одним из возможных решений проблемы является получение модифицированного поверхностного слоя внутренней поверхности труб печных змеевиков на основе кремния, так как кремний является эффективным барьером на пути диффузии углерода в металл труб.

Для исследования особенности силицирования стали 08Х18Н10Т была выбрана труба диаметром 160х10 мм (рисунок 1).



Рисунок 1 – труба диаметром 160х10 мм из стали 08Х18Н10Т

С помощью отрезного и фрезерного станка она была разрезана на квадратные образцы 20х20 мм (рисунок 2). Было сделано 25 шлифованных и 25 не шлифованных прямоугольных образцов для дальнейших исследований. На точильном станке PBG200-C1, с помощью шлифовального круга, были подготовлены шлифованные образцы. Образцы были отшлифованы с двух сторон: по внутренней поверхности трубы, и по внешней поверхности трубы. А также были подготовлены нешлифованные образцы. Шероховатость

шлифованных и нешлифованных образцов была определена с помощью профилометра TR200. Шероховатость с помощью прибора измерялась в одном и том же месте 3 раза, а затем вычислялось среднее значение. Это нужно для того, чтобы исключить погрешность измерений. Шероховатость нешлифованных образцов по внешней и по внутренней поверхности была равна Ra 4,6. Шероховатость шлифованных образцов по внешней поверхности и по внутренней поверхности была равна Ra 1,2.

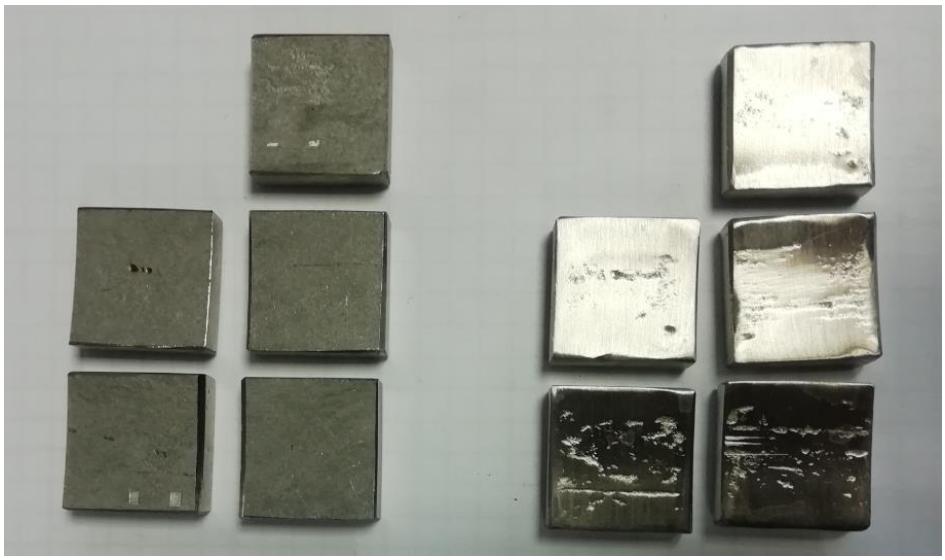

Рисунок 2 – Нешлифованные и шлифованные квадратные образцы 20х20 мм

Насыщение кремнием стальных образцов проходило в муфельной печи, при температуре 1000 °С. Образцы с подготовленной реакционной смесью, которая состоит из SIC карбида кремния 75%, Mn2O3 оксида марганца 15%, и NH4F фтористого аммоний 10%, были помещены в специальный герметичный контейнер. Подготовленный контейнер выдерживался в печи в течении разного времени: 2, 4, 6, 8 и 9 часов.

Химический состав образцов определяется с помощью рентгено-флуоресцентного спектрометра Olympus Innov-X Delta Premium (рисунок 3).



Рисунок 3 - Рентгено-флуоресцентный спектрометр Olympus Innov-X Delta Premium

После силицирования, замеры на образцах проводились в трех точках (рисунок 4). При чем в каждой точке замер снимался по три раза, а потом вычислялось среднее значение.

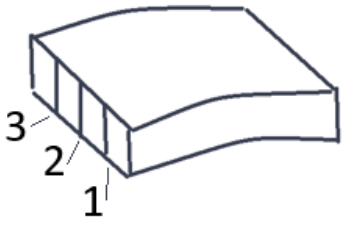

Рисунок 4 – замеры на образце после силицирования

По результатам исследований стало известно, что оптимальное время для силицирования исследуемых образцов - 8 часов, так как при таком режиме процентное содержание Si на поверхности в образцах было максимальным. Также стало известно, что нешлифованные образцы покрылись кремнием больше, чем шлифованные образцы.

Литература

1. Махутов Н.А., Чиркова А.Г., Рубцов А.В., Наумкин Е.А., Гайдукевич У.П. Оценка прочности материала трубы змеевика реакционной печи от действия внутреннего давления // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 1. С. 58-62.
2. Рубцов А.В. Разработка метода оценки технического состояния труб змеевиков реакционных печей // диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Уфимский государственный нефтяной технический университет. Уфа, 2007.
3. Чиркова А.Г., Наумкин Е.А., Рубцов А.В., Гайдукевич У.П. Предельное состояние трубы змеевика реакционной печи // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 2007. № 5. С. 100-105.
4. Рубцов А.В., Наумкин Е.А., Фахрутдинов Н.М. Измерение магнитных характеристик дефектных фрагментов труб змеевика реакционной печи с различным сроком наработки //
5. В сборнике: Экспертиза промышленной безопасности и диагностика опасных производственных объектов. Сборник материалов научно-практической конференции. 2015. С. 100-102.
6. Чиркова А.Г., Махутов Н.А., Рубцов А.В., Наумкин Е.А., Иванова А.Н., Кузеев И.Р., Акомолафе Б.А. Разрушающее испытание труб змеевиков реакционных печей //
7. В сборнике: Остаточный ресурс нефтегазового оборудования. сборник научно-технических трудов. Уфа, 2007. С. 38-46.
8. Рубцов А.В., Чиркова А.Г. Анализ механических свойств сварных соединений с различным уровнем накопления повреждений // В книге: 54-

я научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых. 2003. С. 243.

9. Рубцов А.В., Закирничная М.М., Ковалева Е.М., Гималетдинова Г.А. Определение механических характеристик металла фрагмента трубы змеевика реакционной печи по значениям твердости. Сборник научных статей. «Остаточный ресурс нефтегазового оборудования» – Уфа: УГНТУ, 2014. 30-33.
10. Рубцов А.В., Чиркова А.Г. Механические свойства сварных соединений с различным уровнем накопленных повреждений. Сборник научных статей. «Мировое сообщество: проблемы и пути решения» – Уфа: УГНТУ, 2003. № 13. С. 12-22.
11. Закирничная М.М., Чиркова А.Т., Кузеев И.Р. Изменение структуры и свойств металла труб змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. 1998. № 2. С. 87-92.
12. Чиркова А.Г., Хаерланамова Е.А., Кузеев И.Р. Образование квазимногослойных оболочек при эксплуатации труб змеевика печи пиролиза углеводородов // Механика композиционных материалов и конструкций. 2004. Т. 10. № 2. С. 153-165.
13. Чиркова А.Г., Кузеев И.Р., Попова С.В., Васильев А.Н. Изменение напряженно-деформированного состояния змеевиков печей пиролиза в процессе эксплуатации // Башкирский химический журнал. 2011. Т. 18. № 1. С. 78-82.

Literature

1. Makhutov N.A., Chirkova A.G., Rubtsov A.V., Naumkin E.A., Gaidukevich U.P. Evaluation of the strength of the tube material of the reaction furnace coil from the action of internal pressure // Zavodskaya laboratory. Diagnostics of materials. 2008. T. 74. No. 1. S. 58-62.
2. Rubtsov A.V. Development of a method for assessing the technical condition of tubes of coils of reaction furnaces // dissertation for the degree of candidate of technical sciences / Ufa State Oil Technical University. Ufa, 2007.

3. Chirkova A.G., Naumkin E.A., Rubtsov A.V., Gaidukevich U.P. Limiting state of the reaction furnace coil tube // News of higher educational institutions. Oil and gas. 2007. No. 5. S. 100-105.
4. Rubtsov A.V., Naumkin E.A., Fakhrutdinov N.M. Measurement of the magnetic characteristics of defective fragments of the pipes of the reaction furnace coil with different operating time //
5. In the collection: Expertise of industrial safety and diagnostics of hazardous production facilities. Collection of materials of the scientific and practical conference. 2015.S. 100-102.
6. Chirkova A.G., Makhutov N.A., Rubtsov A.V., Naumkin E.A., Ivanova A.N., Kuzeev I.R., Akomolafe B.A. Destructive Testing of Coil Pipes in Reaction Furnaces //
7. In the collection: Residual resource of oil and gas equipment. collection of scientific and technical works. Ufa, 2007.S. 38-46.
8. Rubtsov A.V., Chirkova A.G. Analysis of mechanical properties of welded joints with different levels of damage accumulation // In the book: 54th scientific and technical conference of students, graduate students and young scientists. 2003.S. 243.
9. Rubtsov A.V., Zakirnichnaya M.M., Kovaleva E.M., Gimaletdinova G.A. Determination of the mechanical characteristics of the metal of the coil pipe fragment of the reaction furnace from the hardness values. Collection of scientific articles. "Residual resource of oil and gas equipment" - Ufa: USPTU, 2014. 30-33.
10. Rubtsov A.V., Chirkova A.G. Mechanical properties of welded joints with different levels of accumulated damage. Collection of scientific articles. "The world community: problems and solutions" - Ufa: USPTU, 2003. No. 13. P. 12-22.
11. Zakirnichnaya M.M., Chirkova A.T., Kuzeev I.R. Changes in the structure and properties of metal pipes of coils of pyrolysis furnaces during operation // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavod. Oil and gas. 1998. No. 2. S. 87-92.

12. Chirkova A.G., Khaerlanamova E.A., Kuzeev I.R. Formation of quasi-multilayer shells during the operation of the pipe coil of the pyrolysis furnace of hydrocarbons // Mechanics of composite materials and structures. 2004. T. 10. No. 2. S. 153-165.
13. Chirkova A.G., Kuzeev I.R., Popova S.V., Vasiliev A.N. Changes in the stress-strain state of the coils of pyrolysis furnaces during operation // Bashkir Chemical Journal. 2011. T. 18.No. 1.P. 78-82.

© Хабибуллин А.И., Шерматов Д.Н. 2021 Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet» №10/2021.

Для цитирования: Хабибуллин А.И., Шерматов Д.Н. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАСЫЩЕННЫХ КРЕМНИЕМ ОБРАЗЦОВ СТАЛЬНОЙ ТРУБЫ ЗМЕЕВИКА// Научно-образовательный журнал для студентов и преподавателей «StudNet» №11/2021.