

УДК 665.642.4:621.785.53

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ЗМЕЕВИКОВ ТРУБЧАТЫХ ПЕЧЕЙ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ НАУГЛЕРОЖИВАНИЯ И КОКСООБРАЗОВАНИЯ

З.Ф. Хисаева, И.Р. Кузеев

(Уфимский государственный нефтяной технический университет)

Большинство трубчатых печей нефтепереработки и нефтехимии эксплуатируется в жестких условиях, характеризующихся высокими давлениями, температурой, а также агрессивностью технологической среды. Высокая температура и особенности нагреваемого сырья способствуют образованию и осаждению на поверхности печных труб кокса, который через адгезионные и диффузионные явления оказывает отрицательное воздействие и снижает эксплуатационную надежность всей печи.

Отложение кокса существенно снижает выходы продукта и сокращает длительность пробега, приводит к увеличению расхода энергии, так как загрязнение труб ухудшает теплопередачу. Насыщение углеродом снижает пластичность металла и делает трубы более подверженными разрушению из-за напряжений, появляющихся при циклических изменениях температуры или под действием изгиба. Когда науглероживание охватывает от 30 до 50% толщины стенки, оно становится наиболее частой причиной разрушения труб [1].

Решить эту проблему можно применением специальных термодиффузионных покрытий на основе кремния – силицированием. Являясь одним из наиболее недорогих методов насыщения, силицирование позволяет не только предотвратить науглероживание, но и повысить жаростойкость и коррозионную стойкость стали [2].

Сопротивление науглероживанию металла с повышенным содержанием кремния широко известно [2-4]. По поводу сопротивления силицированных слоев коксоотложению мнения разных авторов расходятся [4, 5]. В связи с этим целью настоящей работы было изучение закономерностей адгезии нефтяного углерода при наличии силицидного диффузионного слоя.

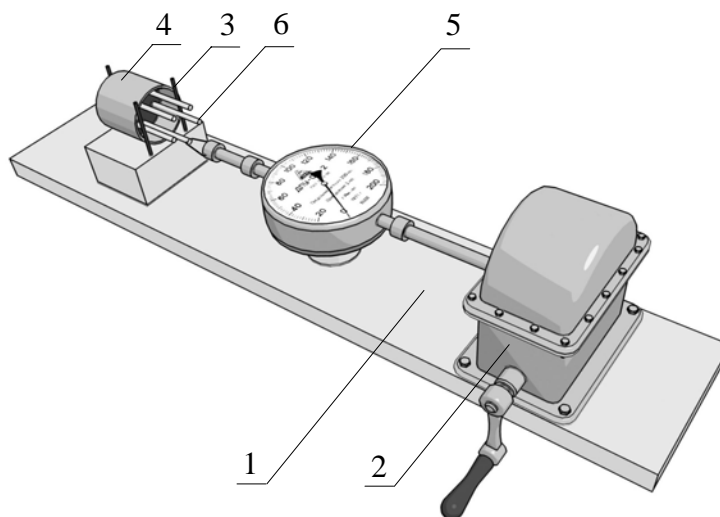
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве материала для исследований были выбраны стали 15X5M и 10X23H18, которые широко используются для изготовления змеевиков трубчатых печей. Исследовалась также сталь 09Г2С, изучение которой проводилось для сравнения, поскольку большинство экспериментов по силицированию, описанных в литературе, выполнялось на углеродистых низколегированных сталях.

Эксперименты по определению адгезионной прочности проводились на примере кристаллизации нефтяного пека с температурой размягчения 158°C . Пековая фаза является промежуточным состоянием между жидким продуктом коксования и коксом, поэтому все закономерности, выявленные при кристаллизации нефтяного пека, распространяются на кристаллизацию кокса [6].

Сила адгезии определялась по усилию, требуемому для вытягивания предварительно обработанных стержней из закристаллизовавшегося пека. Эксперименты проводились для четырех типов образцов: без покрытия, силицированных в течение одного часа, двух часов и трех часов. Силицирование проводилось по подобранным в [7] режимам.

Для изучения адгезии была изготовлена экспериментальная установка, приведенная на рисунке 1. Основным элементом установки является реактор, состоящий из корпуса, в днище которого высверлены цилиндрические углубления, и крышки с отверстиями для фиксации стержней. Для исключения взаимовлияния стержней расстояние между ними и между стержнями и стенкой реактора устанавливалось не менее 20 мм. Исследуемые стержни помещались в реакторе и засыпались определенным количеством мелко измельченного нефтяного пека (высотой 8 см). Затем реактор закрывался крышкой и нагревался до температуры плавления пека. После охлаждения реактор вскрывался и закреплялся в стойках рабочей установки. Сила отрыва стержней из закристаллизовавшегося пека фиксировалась динамометром.



1 – корпус; 2 – червячная передача; 3 – стойки для крепления рабочего цилиндра;
4 – рабочий цилиндр; 5 – динамометр; 6 – исследуемые стержни

Рисунок 1 – Схема установки для изучения адгезии нефтяного пека

Известно, что на адгезионную прочность при кристаллизации нефтяных пеков могут оказывать влияние скорость охлаждения, высота слоя пека, наличие внешних электрических

и магнитных полей [6], то есть адгезионная связь сложным образом зависит от внешних и внутренних факторов. Поэтому для избежания большого разброса экспериментальных данных реактор охлаждался на воздухе, а высота слоя пека была постоянной во всех экспериментах. Кроме того, в одном и том же опыте испытывались как силицированные, так и необработанные образцы из того же материала. Окончательное значение силы адгезии определялось по результатам усреднения пяти опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты экспериментов по определению адгезионной прочности сцепления нефтяного пека к поверхности металла приведены на рисунке 2.

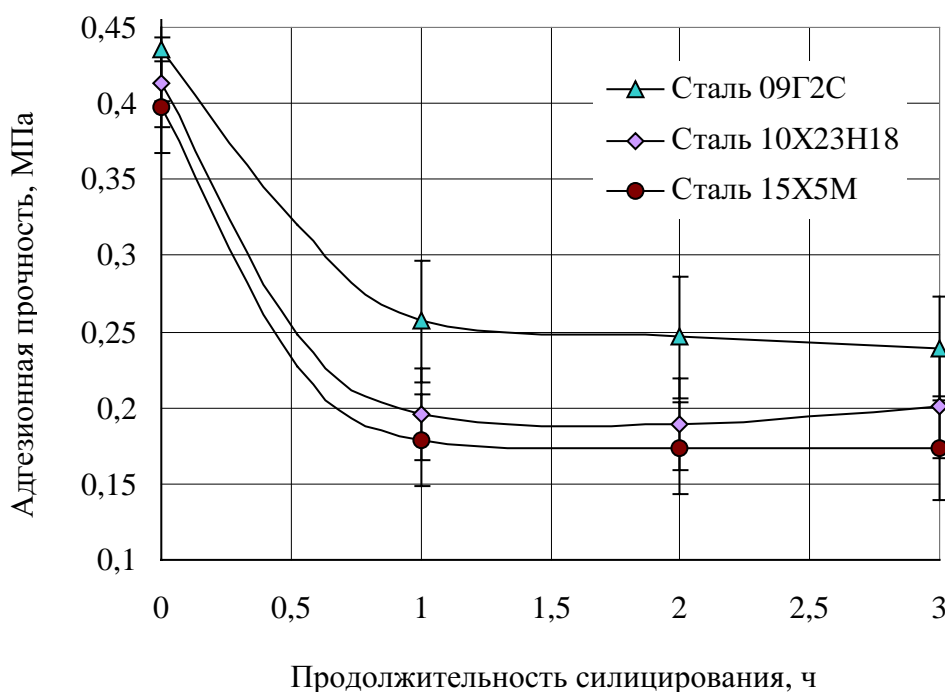


Рисунок 2 – Зависимость адгезии нефтяного пека от продолжительности силицирования

Как видно из рисунка, силицирование оказывает существенное влияние на адгезионное взаимодействие нефтяного углерода с поверхностью металла. Снижение адгезионной прочности наблюдается для всех исследованных сталей. Причем в исследованном интервале продолжительности силицирования отношение адгезии углерода к необработанному и к силицированному образцу - около двух - одинаково для всех сталей и не зависит от времени насыщения, а, следовательно, и от глубины диффузионного слоя.

Наиболее близким аналогом кремниевой окисной пленки на поверхности металла является кварц, который содержит в своем составе до 99,8 - 99,9 % SiO_2 . Значение

адгезионной прочности сцепления кокса к поверхности металла покрытого кварцем также почти в два раза отличается от величины адгезии кокса к поверхности непокрытых образцов [3, 5]. Следовательно, механизм предотвращения коксообразования при наличии силицированного поверхностного слоя аналогичен при покрытии поверхности металла кварцевой пленкой. Выдвинутое предположение подтверждает тот факт, что адгезионная прочность не зависит от толщины силицированного слоя, а значит, и от содержания кремния в поверхностном слое.

Адгезионное взаимодействие в общем случае определяется комплексом факторов, среди которых важную роль играют межмолекулярные взаимодействия подложки и адгезива. Поверхность может оказывать влияние на фазовые переходы за счет каталитического воздействия, эпитаксии и за счет уменьшения энергетического барьера образования зародыша новой фазы. Из исследований межфазного взаимодействия нефтяного пека с металлами и стеклом проведенных в [8, 9] установлено, что снижение адгезионной прочности контакта пека со стеклянной поверхности является следствием уменьшения количества спиралевидных центров кристаллизации, которые в свою очередь являются активными центрами диффузии углерода в металл. Следовательно, проведенные эксперименты показали, что силицирование позволяет не только значительно уменьшить адгезию нефтяного углерода к поверхности металла, но и диффузию углерода с поверхности металла.

Эффективность применения покрытий из кремния и кварца, полученных методом плазменного напыления, для предотвращения коксоотложения уже рассматривалась в литературе [3, 5]. Эксперименты, проведенные в данной работе, показали, что аналогичный эффект можно добиться гораздо более технологичным способом – нанесением термодиффузионного силицидного покрытия. Диффузионное насыщение значительно легче осуществить на практике, и кроме того, благодаря металлургической природе связи с основой, диффузионное покрытие гораздо меньше влияет на механические характеристики стали [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Верде Х.М., Барендрегт, Хамблот Ф. Подавление образования кокса // Нефтегазовые технологии.- 2002, №4.- С. 94-96.
2. Силицирование металлов и сплавов. Под общ. ред. Ляховича Л. С.– Минск: Изд-во "Наука и техника", 1972.– 280 с.
3. Кузеев И.Р., Баязитов М.И., Куликов Д.В., Чиркова А.Г. Высокотемпературные процессы и аппараты для переработки углеводородного сырья.- Уфа: Гилем, 1999.- 325 с.

4. Иголкин А.И. Термодиффузионные покрытия для защиты от газовой коррозии, коксоотложений и науглероживания // Химическое и нефтегазовое машиностроение.- 2003, № 6.- С.45-48.
5. Ибрагимов И.Г. Поверхностные явления в термодеструктивных процессах переработки тяжелых нефтяных остатков. Дис. ...к.т.н. УНИ.- Уфа, 1985.- 123 с.
6. Шарафиев Р.Г., Кузеев И.Р., Габитов Г.К., Ларькова О.П., Аглямова Л.А., Гафиатуллина И.А. Закономерности адгезии нефтяного пека к металлическим поверхностям // В сб.: Резервы повышения эффективности и качества работы оборудования нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.- Уфа, 1982.- С. 57-61.
7. Хисаева З.Ф., Чиркова А.Г. Особенности силицирования металла печных змеевиков // Мировое сообщество: проблемы и пути решения: Сб. науч. ст.- Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003 № 14.- С. 35-40.
8. Кузеев И.Р., Хайрудинов И.Р., Ибрагимов И.Г., Абызгильдин Ю.М., Хабибуллин Р.Л. Состав спиралевидных структур при кристаллизации нефтяного углерода на поверхности металла // Химия и технология топлив и масел.- 1984, №11.- С.29-30.
9. Кузеев И.Р., Хайрудинов И.Р., Абызгильдин Ю.М. Формирование нефтяных углеродистых веществ и их взаимодействие с металлической поверхностью // Химия твердого топлива.- 1987, №2.- С.142-144.
10. Кузеев И.Р. Совершенствование технологии и повышение долговечности реакционных аппаратов переработки углеводородного сырья. Дис. ...д.т.н. УНИ.- Уфа, 1987.- 429 с.
11. Коломыцев П.Г. Жаростойкие диффузионные покрытия.- М.: Металлургия, 1979.- 272 с.