

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»

**Институт машиностроения**

(наименование института полностью)

**Кафедра «Сварка, обработка материалов давлением и родственные процессы»**

(наименование)

**15.04.01 Машиностроение**

(код и наименование направления подготовки, специальности)

**Производство и ремонт конструкций газонефтехимического оборудования**

(направленность(профиль))

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА  
(МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ)**

на тему: Воздействие пароуглекислотной конверсии на возникновение  
дефектов реакционных труб печи риформинга

Студент

И.Э. Зотова

(И.О. Фамилия)

(личная подпись)

Научный

к.т.н., доцент, профессор Г.М. Короткова

руководитель

(ученая степень, звание, И.О. Фамилия)

Тольятти 2021

## Содержание

Введение.....	3
1 Конструкционные особенности печей парового каталитического риформинга природного газа .....	5
1.1 Назначение и конструкция печи риформинга природного газа ...	5
1.2 Свойства материалов для реакционных труб процесса риформинга.....	10
1.3 Особенности эксплуатации реакционных труб печи.....	13
1.4 Обзор повреждений каталитической трубы печи.....	18
2 Исследования деформации реакционных труб в процессе каталитического риформинга природного газа .....	25
2.1 Деформации изгиба.....	25
2.2 Изменение толщины стенки трубы.....	27
2.3 Физико-химические явления на поверхности печных труб.....	29
2.4 Деформация сварных соединений печных труб в процессе эксплуатации.....	37
3 Специальная диагностика реакционных труб печи .....	42
3.1 Методика оценки деформации труб печи каталитического риформинга.....	42
3.2 Результаты вихретокового контроля.....	46
4 Способы снижения количества деформаций реакционных труб печи риформинга природного газа .....	60
4.1 Рекомендации по устранению выявленных дефектов реакционных труб.....	60
4.2 Возможные способы оптимизации работы трубчатой печи.....	61
Заключение.....	70
Список используемых источников.....	71

## Введение

Каталитический паровой риформинг углеводородов в трубчатых риформерах является наиболее распространенным процессом производства синтез-газа – сырья производства метанола. Реакции риформинга являются высокоэндотермическими, и тепло, выделяемое при сгорании топливного газа в топочном шкафу, передается в каталитические трубки главным образом посредством излучения.

В связи с тем, что паровая конверсия является эндотермичным процессом, возникает необходимость дополнительной подачи тепла, которое образуется за счет непрерывно горящих горелок внутри печи.

Трубные секции печей эксплуатируются при температуре стенок 800-900°C и расчетным давлением 2,0-3,0 МПа. При такой температуре микроструктура материала подвергается необратимым изменениям, характер которых и определяет долговечность и надежность реакционных труб печи.

Опыт эксплуатации реакционной печи показал, что наиболее значимые систематически повреждающие факторы для труб печей риформинга - это ползучесть и деградация микроструктуры, межзеренное окисление, термоциклическая усталость. Перечисленные факторы и условия эксплуатации приводят к появлению дефектов, снижающих эксплуатационную надежность и промышленную безопасность.

Актуальность работы обусловлена высокой чувствительностью материалов реакционных труб печей парового риформинга природного газа к локальным перегревам в условиях технологического режима, которые влекут за собой различные виды деформации металла, в т.ч. деформацию изгиба, изменение микроструктуры материала, наружные трещины и др.

Объектом исследования являются реакционные трубы печи риформинга:

Год начала эксплуатации труб: 1999;

Дата предыдущего обследования: 2017;

Количество труб: 504;

Длина трубы: 10670 мм;

Наружный диаметр: 106 мм;

Толщина стенки 12 мм;

Материал трубы: 25Cr35NiNb.

Предметом исследования являются деформации реакционных труб печи риформинга природного газа в процессе эксплуатации.

Теоретико-методологическую основу для работы составляют: научные труды отечественных и зарубежных ученых направленные на изучения конструкции реакционных труб печи риформинга и возможные их деформации.

Методы исследования: с целью специальной диагностики реакционных труб в работе использованы вихретоковой и капиллярный методы.

Научная новизна исследования: в работе впервые приводятся данные по имеющимся деформациям реакционных труб печи риформинга агрегата аммиака, расположенного в г. Тольятти.

Теоретическая значимость исследования заключается в изучении влияния рабочих параметров процесса конверсии метана на деформации реакционных труб печи. Проведен патентный поиск отечественных и зарубежных методов и способов увеличения срока эксплуатации реакционных труб.

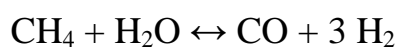
Практическая значимость исследования заключается в проведении экспериментальной части, основанной на методике вихретокового анализа материала реакционных труб печи риформинга метана.

Цель работы – повысить эксплуатационную надежность и промышленную безопасность печей парового каталитического риформинга для производства синтез – газа, который является сырьем производства метанола.

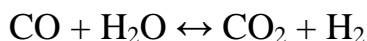
# 1 Конструкционные особенности печей парового каталитического риформинга природного газа

## 1.1 Назначение и конструкция печи риформинга природного газа

Паровой риформинг природного газа является основным процессом, применяемым в настоящее время на промышленном уровне для производства водорода. Предполагается, что основная реакция представлена паровым метанориформингом (ПМР), эндотермической равновесной реакцией:



Параллельно устанавливается реакция:



Таким образом, получается "синтез-газ", содержащий  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и непрореагировавший  $\text{CH}_4$ .

Реакция обычно осуществляется при температуре 1000-1200 К, давлении 30-50 бар. Типичные катализаторы парового риформинга метана содержат 10-25 масс. % Ni, поддерживаемого над тугоплавким оксидом с низкой площадью поверхности, таким как альфа-глинозем, алюминат магния  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , алюминаты кальция и кальций-калиевый алюминат  $\text{CaK}_2\text{Al}_{12}\text{O}_{34}$ .

Процесс конверсии природного газа водяным паром является распространенным процессом в промышленности. Сырьем процесса помимо природного газа могут стать отдельные легкие углеводороды, а продуктами – конвертированные газы, содержащие в своем составе водород, моно- и диоксид углерода, а также непрореагировавшие углеводороды.

Процесс конверсии метана с помощью водяного пара осуществляется в реакционных трубах трубчатой печи, загруженных катализатором процесса.

На рисунке 1 представлен общий вид печи паровой конверсии. Подобные конструкции позволяют получать водород количеством до 300 тысяч  $\text{м}^3/\text{час}$ .

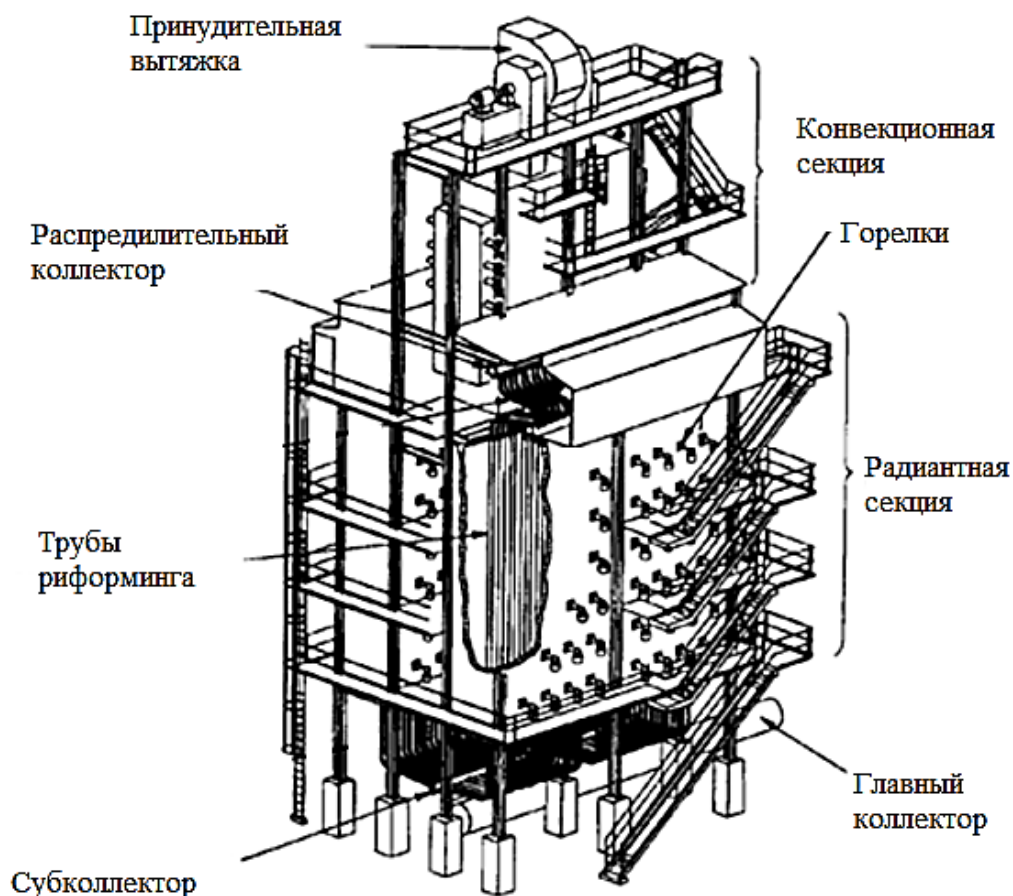


Рисунок 1 – Общий вид печи

Процесс конверсии является эндотермическим, причем требуется подвод значительного количества теплоты извне. Необходимое тепло подводится через стенку каталитических труб движущимися в межтрубном пространстве продуктами сгорания технологического газа.

Существует несколько классификаций печей риформинга. На рисунке 2 представлена наглядная классификация печей по месту расположения горелок.

Технологический процесс паровой конверсии природного газа связан с высокими тепловыми нагрузками на каталитические трубы, что объясняет их вертикальное расположение в реакционной зоне печи. Высокие тепловые нагрузки в самом начале реакции приводят к повышенному коксообразованию, что в свою очередь влияет на изменение толщины реакционной трубки за счет образования отложений на внутренней стенке.

Коксообразование также забивает каталитические поры, что снижает активность катализатора, и приводит к его разрушению. Возможна поломка труб. В связи с вышеописанным важно правильно расположить горелки внутри радиантной секции печи.

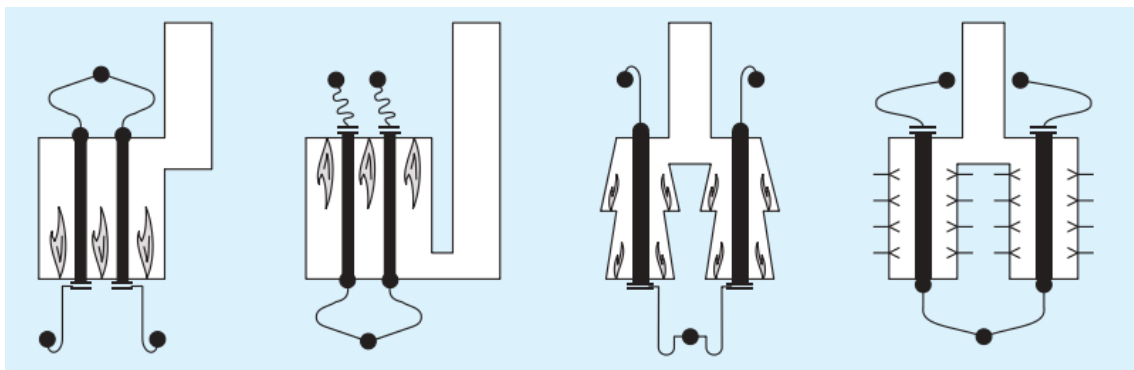


Рисунок 2 – Расположение горелок внутри печи риформинга

На безопасность и стабильность работы реакционной секции печи конверсии метана напрямую зависит от расположения каталитических труб и горелок.

Для сохранения активности каталитической системы, целостности реакционных труб, стабильных технологических показателей процесса, а также качества продукта на выходе из печи риформинга в теории нужно обеспечить полный контроль за температурой процесса по всей длине реакционных труб. Однако организация такого процесса требует больших экономических затрат, связанных с большим числом горелок, а также сложностью в эксплуатации и обслуживании такой конструкции.

В 60-ых года прошлого века была разработана конструкция печи осуществляющая боковой нагрев (рисунок 3). Преимуществом такой организации процесса внутри печи является стабильность в работе, безопасность и экономичность. Горелки радиантной секции печи располагаются с двух сторон реакционных труб, благодаря чему достигается равномерный нагрев по всему диаметру трубы.

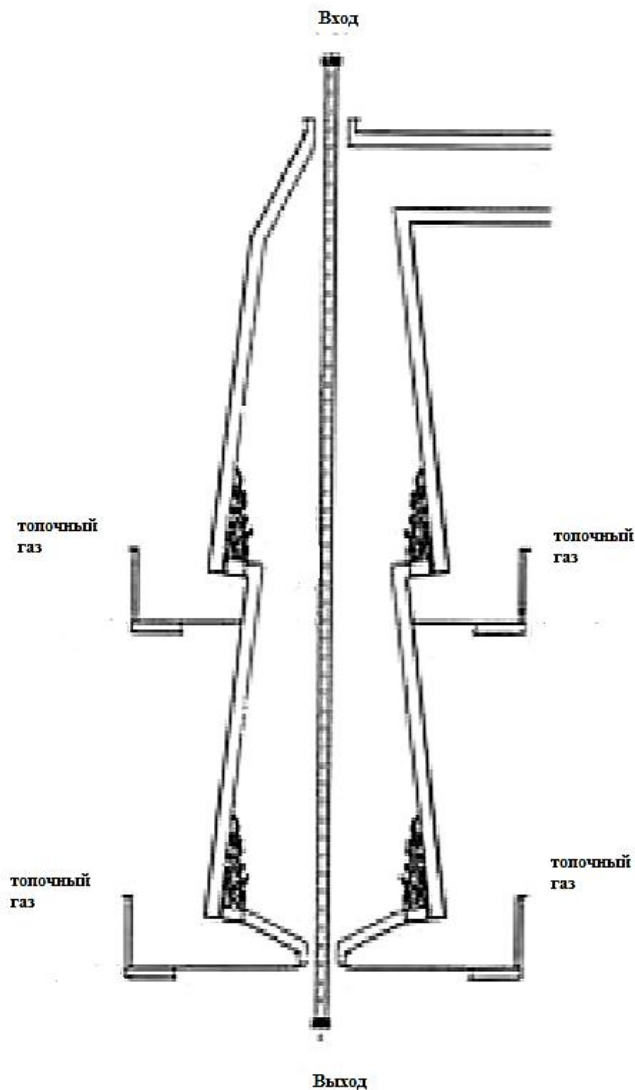


Рисунок 3– Обогрев труб с двух сторон в радиантной секции печи

Т.к. реакционные трубы в печи паровой конверсии характеризуются длиной от 10 до 15 метров, то равномерный обогрев должен также обеспечиваться по всей их длине. Для этого горелки радиантной секции располагаются в два уровня.

Еще одним вариантом расположения горелок в печи является верхнее (рисунок 4).

Пламя горелки направлено вниз параллельно потоку реакционной смеси в трубах. Такая организация тепловых потоков направлена на обеспечение



самой высокой тепловой нагрузки на входе сырья с низкой температурой в печь.

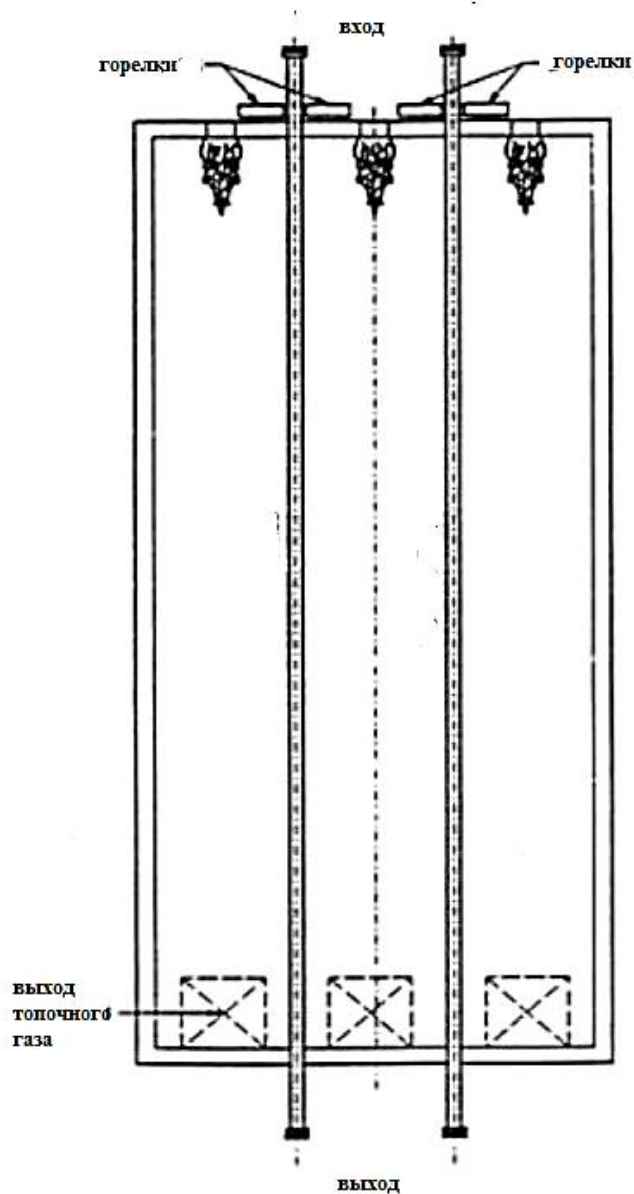


Рисунок 4 – Конструкция радиантной секции печи с нисходящим пламенем

Субколлекторы огнеупорные предназначены для сбора продуктов сгорания технологического газа и размещаются в нижней части печи риформинга. Субколлекторы обладают такими размерами и характеристиками, чтобы обеспечивать требуемую плотность потока. После субколлектора продукты сгорания (дымовой газ) направляется на стадию

рекуперации, для отдачи своей избыточной теплоты другим технологическим потокам, например, сырью процесса, пару, воздуху и т.д.

Дымовые газы собираются в нижней части топки в огнеупорных «туннелях», которые имеют соответствующие размеры, и расположены так, чтобы поддерживать равномерную структуру потока в топке. Дымовые газы выходят из «туннелей» и направляются в секцию рекуперации тепла для обогрева технологических змеевиков, обслуживания генерации пара и теплообменника предварительного нагрева воздуха.

Однако подобное расположение горелок может привести к локальному перегреву реакционной массы, деактивации катализатора, а также трещинам в реакционных трубах [13, 28].

## **1.2 Свойства материалов для реакционных труб процесса риформинга**

Для обеспечения необходимой для вышеуказанной реакции теплоты трубки нагреваются снаружи с помощью горелок, использующих различные виды топлива. Во время работы номинальная температура внутри трубок колеблется от 950 °С сверху до 750 °С снизу. Обычно среда внутри трубок умеренно науглероживается, окисление происходит медленно, однако в редких случаях локализованное науглероживание и окисление может ускориться, что приводит к поломке.

Как экологические, так и высокотемпературные требования к прочности в основном удовлетворяются группой термостойких литых изделий с крупной зернистостью, которые могут быть столбчатыми, равноосными или сочетать в себе и то, и другое. Для жестких условий эксплуатации предпочтительным выбором являются центробежнолитые сплавы, которые содержат высокие концентрации Cr и Ni, обеспечивающие более высокую прочность и устойчивость к высокотемпературной коррозии, а также относительно

высокую концентрацию Si ( $\geq 1$  мас.%) для повышения стойкости к науглероживанию (рисунок 5).

Как правило, эти сплавы состоят из аустенитных дендритов, окруженных эвтектическими карбидами в междендритных областях, которые обеспечивают основной источник прочности при ползучести. Дополнительное упрочнение обеспечивается твердым раствором переходных металлов, таких как Nb, где первичные карбиды NbC предполагают пластинчатую морфологию [3].

Сопротивление окислению нержавеющей сталей зависит от содержания хрома. Нержавеющие стали с содержанием хрома менее 18% (в первую очередь ферритные) ограничены температурой ниже 816°C. Те, которые содержат от 18 до 20% хрома, полезны при температурах 982°C, в то время как для адекватной устойчивости к образованию накипи при температурах до 1093°C требуется содержание хрома не менее 25%. На рисунке 6 показана относительная стойкость к образованию отложений у широко распространенных высокотемпературных легированных сталей.

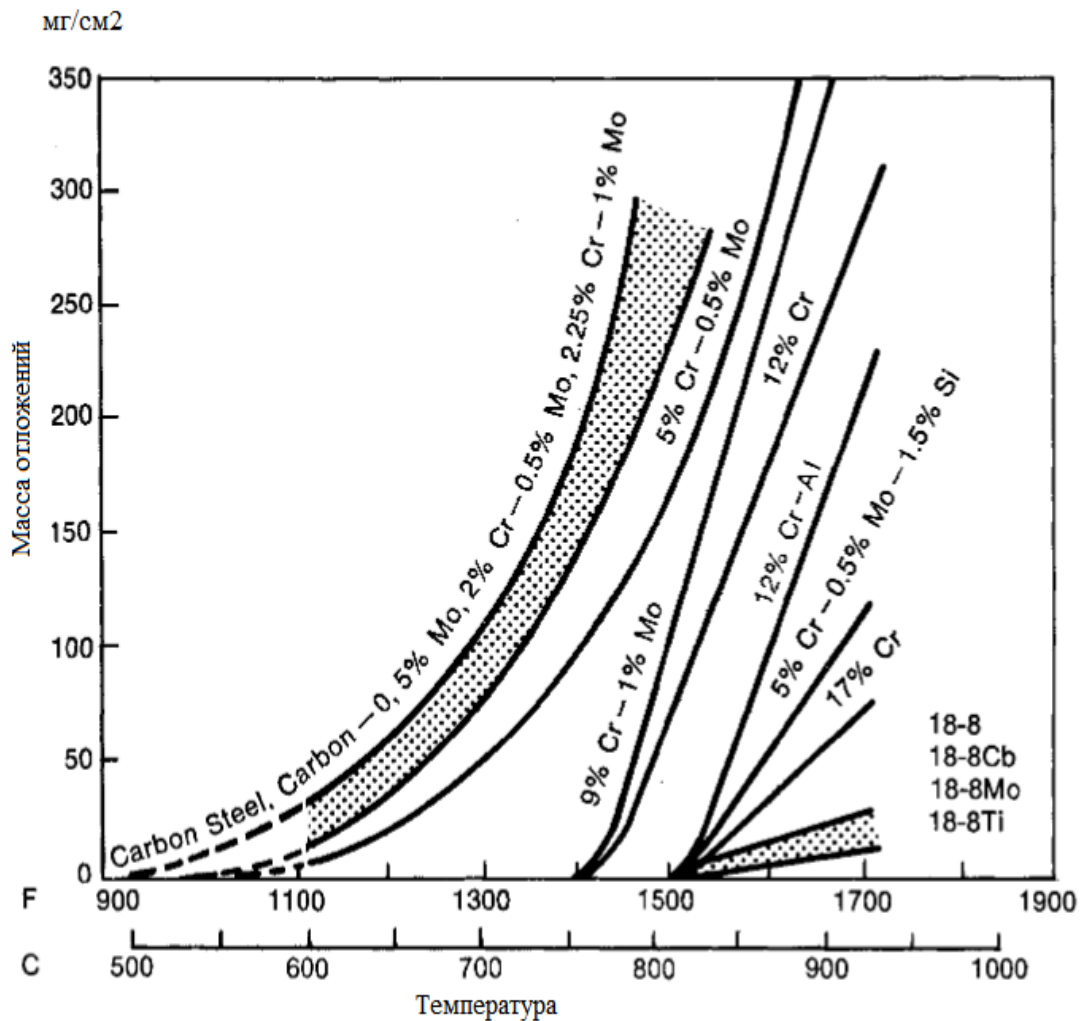


Рисунок 5 - Сравнительный анализ поведения различных сталей при образовании отложений в течение 1000 часов при температурах от 1100 до 1700°F (595-925°C)

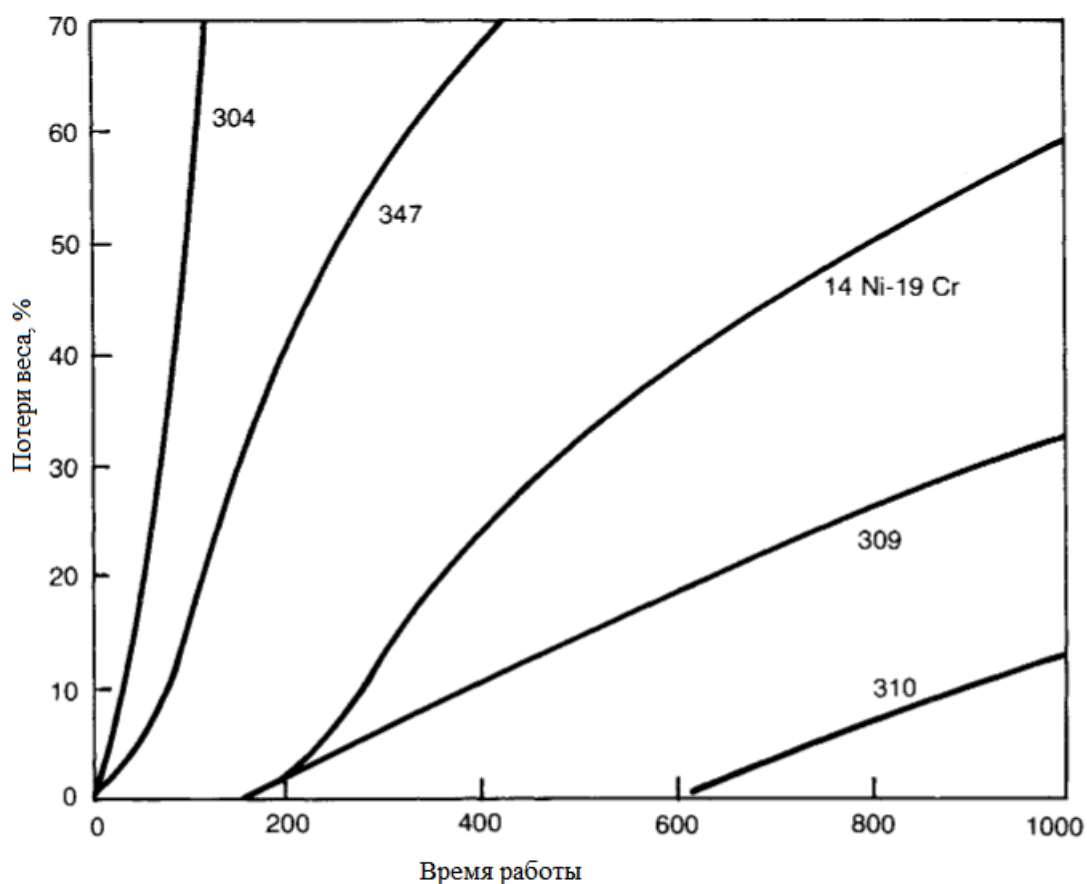


Рисунок 6 – Сопротивление растрескиванию некоторых железно-хромоникелевых сплавов в циклично-температурных условиях при температуре 1800°F (982°C)

### 1.3 Особенности эксплуатации реакционных труб печи

Основное требование к реакционным трубам печи конверсии природного газа – это изготовление их из соответствующего требованиям процесса материалов. Материалы для такого процесса обычно жаростойки, жаропрочны и представляют собой никелевый сплав. Реакционные трубы изготавливаются методом центробежного литья.

Состав наиболее часто используемого сплава для реакционных труб печи конверсии природного газа:

- хром 25%,
- никель 25-35 %,
- углерод – 0,4-0,6 %.

Также в составе присутствуют микродозы титана, ниобия и др. металлов.

На сегодняшний день на рынке доступны материалы для реакционных труб, стабильно работающие при температурах выше 1000 °С. Для обеспечения требуемых параметров процесса, в частности температуры стенок реакционных труб, используются высоколегированные материалы.

Стандартно при конструировании печений паровой конверсии предполагаемый срок эксплуатации оборудования принимают не менее 100000 ч. Данный срок является средним стандартным до момента деструкции материала от ползучести.

Основными показателями при конструировании печи являются параметры процесса: температура, давление, а также предел прочности при ползучести используемого материала стенок труб. Однако разные компании определяют для себя отличающиеся значения данных параметров.

Определения расчетной температуры процесса весьма затруднено, что связано со сложностью процесса теплоотдачи и теплопередачи. Во-первых, тепловые процессы внутри печи зависят от характеристик излучения стенок радиантной секции печи, излучением остальных деталей, расположенных внутри печи, включая не только трубу, но и различные соединения. Также на процесс теплопередачи влияет конвекция от газовой фазы материалу труб, проводимость материала реакционной трубы, и также передачи тепла от самой стенке реакционной массе. Не стоит забывать о тепловых процессах, происходящих внутри слоя катализатора, т.к. они могут быть неоднородны и изменяться во времени.

Во-вторых, необходимо четкое понимание механизма каталитического процесса и его кинетики. Здесь необходимо учитывать размер и форму катализатора, его порозность, состав, срок эксплуатации катализатора, его характеристики прочности и т.д.

Необходимо учитывать процессы, протекающие на границах катализатор-стенка, т.к. эта зона отличается своими параметрами от остального объема.

Возможно протекание различных химических реакции между реакционной массой, катализаторов и стенкой трубы, которые также нельзя не учитывать.

Определение всех параметров при конструировании печей риформинга заняло много лет, и получено благодаря работе огромного количества исследователей с использованием лабораторного и промышленного оборудования, проектирования пилотных установок и составлению статистики по уже имеющимся производствам.

На сегодняшний день достаточно редко встречается явление отказа труб, т.к. существуют хорошо зарекомендовавшие себя конструкции печей. Поэтому считается, что деструкция реакционных труб связана не со стабильной длительной работой при условиях процесса, а с условиями пуск, останова, а также критическими неполадками в работе, которые значительно влияют на структуру каталитического слоя и, соответственно, теплопроцессы в нем.

На рисунке 7 представлены профили температур потока в трубе и металла трубки вдоль трубки катализатора в зависимости от выбранного типа расположения горелок.

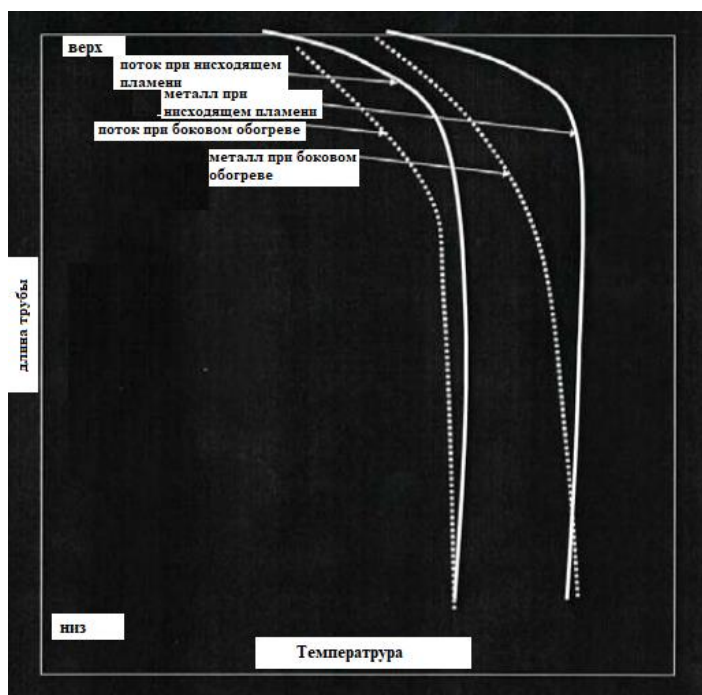


Рисунок 7 – Профили температур потока и материала трубы

Конструктивные изменения трубы в процессе эксплуатации возможны при остановке подачи газа или наличия в исходном природном газе различных примесей. Данные неполадки значительно повышают температуру процесса, в следствие чего возможно деформация труб в зоне подачи сырья.

Процессы теплопередачи через стенку реакционных труб печей конвекции напрямую зависят от их состояния .

Трубки риформинга впервые используемые в процессе имеют на поверхности защитный оксидный слой, который улучшает теплопроцессы, протекающие через реакционную стенку трубы. В процессе эксплуатации данный оксидный слой истончается, шероховатость поверхности теряется, в результате чего уменьшаются способность к излучению, а, следовательно, уменьшаются показатели теплопередачи.

Близость труб риформинга к прямому воздействию пламени также снижает излучательную способность стенки трубы из-за более быстрого процесса старения.

Еще одним параметром, непосредственно снижающий способность трубы к излучению, является наличие отложений на стенках трубы.

В зависимости от конструкции, печь может содержать один ряд труб или несколько рядов.

Реакционные трубы в печных конверторах расположены рядами по всей площади радиантной секции печи. Оптимальным является наличие двух уровней горелок для обеспечения необходимой температуры стенки и реакционной массы внутри труб. Горелки располагаются между рядами труб.

Трубки в риформерах с боковым и террасным обогревом расположены в один ряд между двумя противоположными стенками печи. Точное измерение температуры затруднено в любой конфигурации риформера, но особенно когда трубы расположены в несколько параллельных рядов.

Каталитические трубы риформера постепенно деградируют из-за жестких условий конверсии.



Если реакционная труба обладает большой длиной, то это усиливает возможность ее деструкции ввиду ползучести. При этом труба выводится из строя раньше заявленного срока ее эксплуатации.

Расчетная температура сократит срок службы трубки вдвое. С другой стороны, температура инструментов приводит к снижению объема производства и снижению прибыли. Рабочие переменные, которые определяют оптимальную температуру оболочки трубки, включают расход топлива, соотношение пара и углерода и скорость подачи газа. В целом, для того, чтобы оптимизировать срок службы труб и производительность установки, рабочие температуры должны поддерживаться на минимальном уровне расчетной температуры.

Таким образом, эффективность работы первичного риформатора имеет решающее значение для эффективности и производительности завода, поскольку реформатор играет роль крупнейшего потребителя энергии. Поэтому крайне важно проводить регулярные работы печи риформинга, которые приводят к решениям, направленным на оптимизацию параметров для максимальной производительности агрегата.

Повышение значений температуры процесса каталитической паровой конверсии позволило бы увеличить производительность печи риформинга. Однако данное повышение невозможно без конструирования печи конверсии с использованием новых жаростойких материалов.

Повышение температуры процесса также должно снизить себестоимость синтез-газа, а в дальнейшем процессе и получаемого на производстве аммиака. При этом конечный продукт будет обладать улучшенными качественными характеристиками, а в производстве будет образовываться меньше отходов.

В связи с этим, научному сообществу необходимо разрабатывать новые конструкционные материалы для каталитических труб, обладающих стойкостью к высокотемпературным процессам, а также большим сроком эксплуатации в жестких условиях.

#### 1.4 Обзор повреждений катализаторной трубки печи риформинга

Каталитические трубы печи риформинга работают в сложных условиях, что приводит к повреждениям труб. В работе [28] приведены исследования отрицательного влияния рабочих параметров процесса риформинга на структуру каталитической трубы.

В вертикальной катализаторной трубе (102 и 9 мм внутреннего диаметра) печи реформатора, используемой в производстве водорода, на ранних стадиях эксплуатации была обнаружена проблема коррозии и растрескивания. В соответствии с проектными спецификациями труба была изготовлена из термостойкого стального сплава для 100000-часового срока службы. Внешний нагрев трубы осуществлялся с помощью горелок с использованием в качестве топлива жидкого побочного продукта процесса, в связи с чем его состав уточнить не удалось. В процессе эксплуатации температура трубы колебалась от около 950 °С в верхней части до около 750 °С в нижней части, а внутреннее давление, согласно техническим характеристикам, составляло 2,94 МПа (30 атм). Однако, после примерно 400 часов работы, продукт коррозии продолжал накапливаться на внешней поверхности, особенно вблизи верхней части. Кроме того, ультразвуковые полевые испытания выявили наличие внутренних трещин. Поэтому труба была снята с эксплуатации, а участок рядом с верхней частью был представлен на анализ, чтобы определить наиболее вероятную причину наблюдаемого повреждения. Кроме того, в исследование были включены образцы того же материала, который никогда не использовался в процессе эксплуатации.

Химический состав материала измерялся методом атомной спектроскопии, за исключением углерода, который измерялся методом калориметрии сгорания. Различные методы, используемые для характеристики микроструктуры, включают световую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию в сочетании с

энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Для выявления зерновой структуры и первичных карбидов металлографические образцы протравливались в реагенте Мураками. Испытания на разрыв под напряжением проводили при 950 °С в течение 1000 ч, а результаты экстраполировали на 100 000 ч.

В таблице 1 приведен номинальный состав используемой стали в сравнении с результатами химического анализа исследуемой трубы. Наблюдается, что измеренный состав соответствует составу исходной, стали, подтверждая, что труба была изготовлена из той же стали, что и указанная [30].

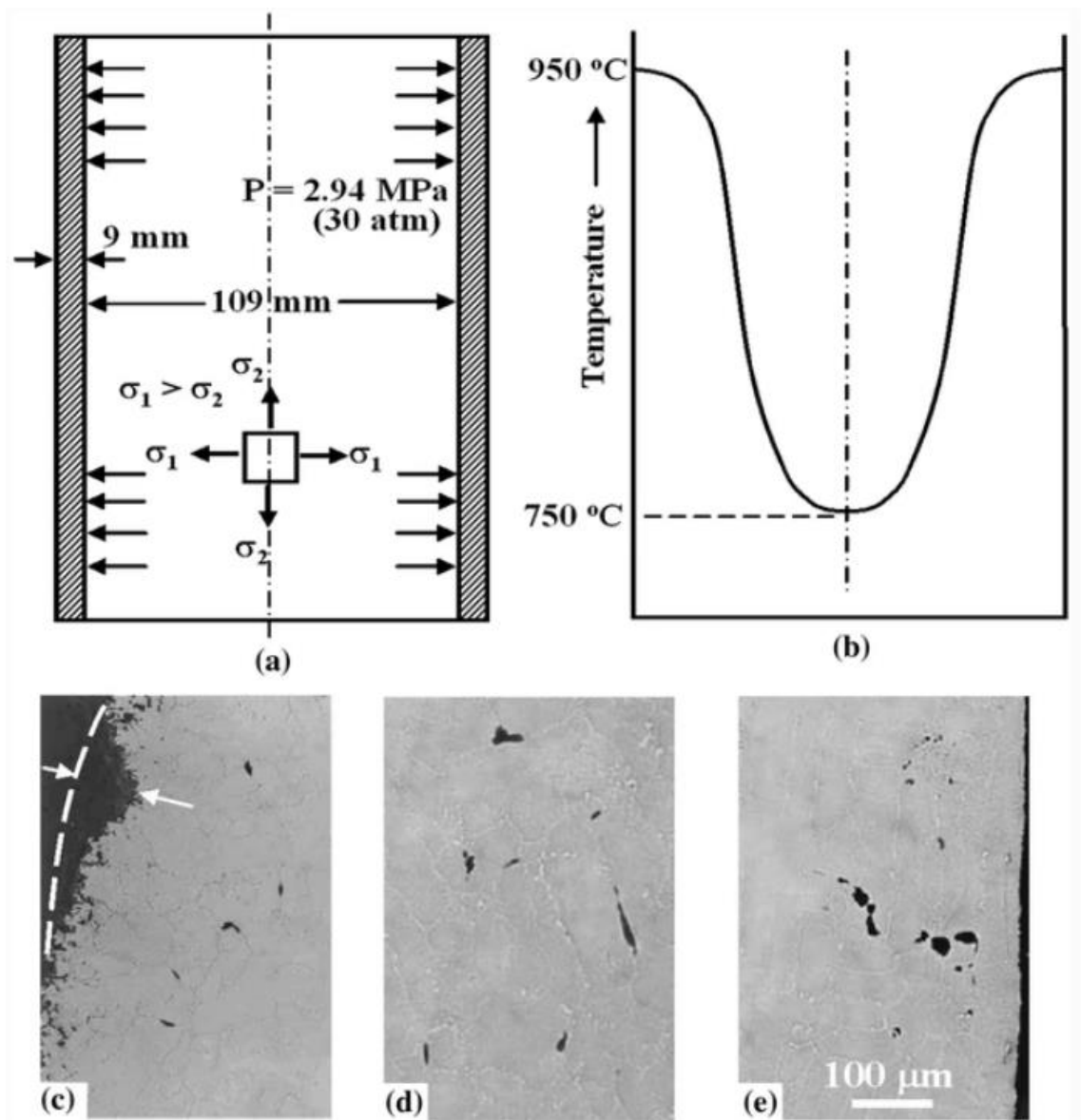
Таблица 1 – Состав исходной стали и стали исследуемой трубы

Элемент	Исходная сталь, % мас.	Состав стали трубы, % мас.
Ni	23–25	24.37
Cr	24–26	25.65
Nb	1.4–1.8	1.71
Si	0.5–1.5	1.42
Mn	до 1	0.36
C	0.25–0.35	0,31
S	до 0,03	0.012
P	до 0,03	0.010

На рис.8а показана схема поперечного сечения трубы печи, иллюстрирующая ориентацию кругового ( $\sigma_1$ ) и продольного ( $\sigma_2$ ) растягивающих напряжений, возникающих в результате давления  $P$ , прилагаемого к стенкам трубы. Схема распределения температуры показана на рис.8б. Световые микрофотографии, показывающие типичные микроструктуры вдоль поперечного сечения трубки, показаны на рисунке 8 (а-е).

Свидетельства коррозионного воздействия видны на внешней поверхности, однако, за исключением нескольких локализованных ям, не было отмечено заметного истончения стенки трубы. Кроме того, максимальная глубина ям составила около 80 мкм. Однако межкристаллитные трещины были разбросаны по всему поперечному сечению. Как было показано позже, эти трещины не были связаны с проблемой коррозии, наблюдаемой на внешней поверхности [7-8, 22, 27].

Максимальное локализованное утончение стенки трубы в результате коррозионного воздействия на внешнюю поверхность (80 мкм), как показано выше, равнозначно увеличению окружного напряжения с 16,1 до 16,8 МПа, которое до сих пор остается значительно ниже предела прочности, присущего материалу (рисунок 9).



а) схема поперечного сечения трубы, иллюстрирующая напряжения, создаваемые внутренним давлением, б) схема, иллюстрирующая температурный профиль во время эксплуатации, с) световая микрофотография поперечного сечения вблизи внешней поверхности, д) световая микрофотография поперечного сечения вблизи середины трубы и е) световая микрофотография поперечного сечения вблизи внутренней поверхности

Рисунок 8 - Общие характеристики трубы печи, иллюстрирующие условия эксплуатации и проблемы, возникающие во время эксплуатации [25]

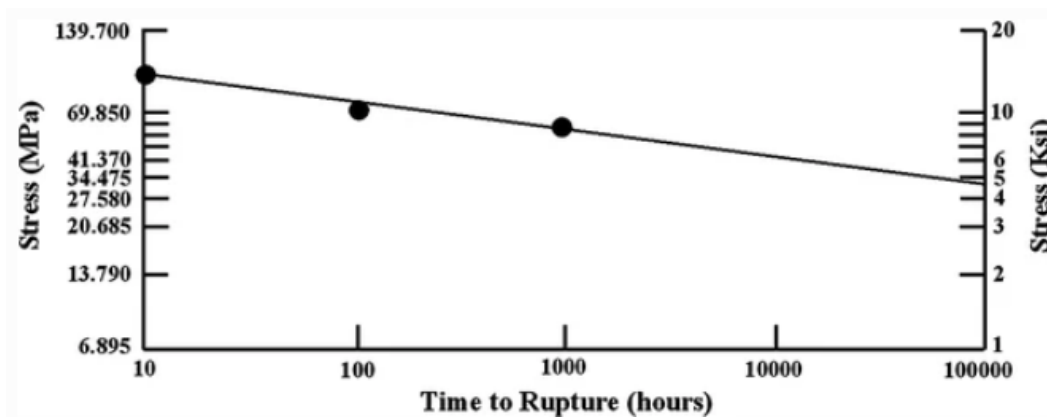


Рисунок 9 - Срок службы при напряжении и разрыве материала трубы при 950 °С, экстраполированный на 100 000 ч

До момента снятия трубки с эксплуатации наблюдаемое трещинообразование не могло быть связано с более высоким, чем нормальное рабочим давлением, без признаков значительного повреждения ползучести.

На основании результатов данного исследования были выявлены два источника повреждения трубки печи, которые могут оказать неблагоприятное воздействие на срок службы трубки:

- использование низкосортного топлива, загрязненного высококоррозионными видами, ускоряющего окисление на внешней поверхности трубы;
- образование чрезвычайно твердой и хрупкой фазы  $Ni_3Nb_2Si$ , осаждение которой на границах зерен может способствовать межкристаллитному растрескиванию [23].

Кроме того, растрескивание может быть вызвано локализованной пластической деформацией в "мягких" зонах, образующихся при разложении первичных карбидов.

Наиболее часто встречаемые повреждения реакционной трубы печи паровой конверсии природного газа - это деформации, вызванные ползучестью материала трубы, изменение химического состава поверхности стенки, изменение целостности поверхности стенки, термоциклическая усталость.

Ползучесть материала может быть вероятной причиной образования трещин на поверхности трубы, что является недопустимым в процессе (рисунок 10). Трубы с трещинами подлежат своевременной замене.

В результате образования таких трещин изменяются и размеры трубы – увеличивается диаметр.

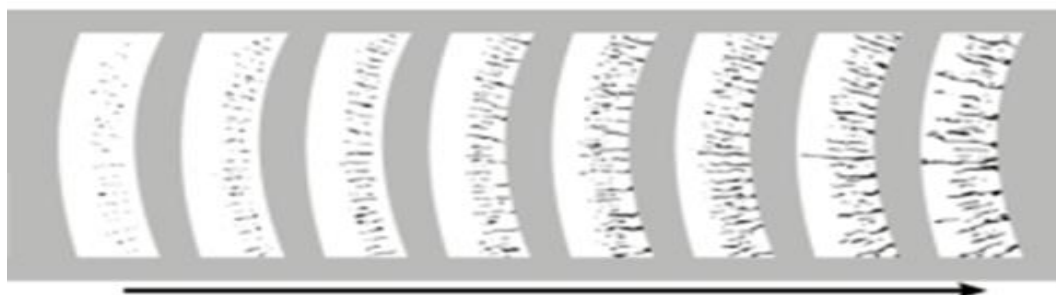


Рисунок 10 - Стадии развития ползучести по толщине стенки реакционной трубы во времени

Установлено, что на температуру металла трубы при эксплуатации оказывает влияние множество факторов: активность катализатора, равномерность его засыпки в трубах, гидравлическое сопротивление потоку газа, настройки горелок и др. Выявлено, что температура поверхности даже одной и той же трубы на разных участках может существенно отличаться.

Влияние температурного перегрева труб реакционных печей риформинга приводит к возникновению таких дефектов, как деформация труб.

Увеличение проектной температуры даже на 20°C может спровоцировать сокращение срока службы трубы вдвое по сравнению с проектными данными. При температуре стенки металла ниже максимально допустимой, срок службы работающих труб может быть существенно больше проектного.

Влияние температурного перегрева труб реакционных печей риформинга приводит к возникновению дефектов, которые можно снизить за счет повышения требований к изотермичности, а также специальной

диагностики. Однако, даже при тщательной диагностике состояния реакционных труб, есть большая вероятность возникновения дефекта участка трубы, который потребует замены всей реакционной трубы [18, 28].

Установлено, что на температуру металла трубы при эксплуатации оказывает влияние множество факторов: активность катализатора, равномерность его засыпки в трубах, гидравлическое сопротивление потоку газа, настройки горелок и др. Выявлено, что температура поверхности даже одной и той же трубы на разных участках может существенно отличаться.

Температурный перегрев труб реакционных печей риформинга приводит к возникновению таких дефектов, как трещины, межкристаллитное растрескивание, ползучесть, деформации труб, которые можно снизить за счет повышения требований к изотермичности, а также специальной диагностики.

Из перечисленных повреждений труб реакционных печей деформации, возникающие в трубах, связаны с наибольшим количеством обнаруженных дефектов. Поэтому исследования сосредоточены на деформации труб.

Для достижения поставленной цели в выпускной квалификационной работе необходимо решить следующие задачи:

- Исследовать деформации реакционных труб в процессе каталитического риформинга природного газа;
- Разработать методику специальной диагностики реакционных труб;
- Разработать рекомендации по снижению деформаций.



## **2 Исследования деформации реакционных труб в процессе каталитического риформинга природного газа**

### **2.1 Деформация изгиба**

В работе [17] были исследованы печные трубы, которые подверглись серьезной деформации изгиба. Чтобы выяснить причину изгиба, были проведены макроскопический осмотр, измерение толщины стенки, измерение наружного диаметра и металлографический анализ печной трубы в нагревательной печи.

Результаты макроскопического осмотра печи показывают, что радиационная секция трубы сильно изогнута. На рисунке 11 представлена печная труба, подвергшаяся деформации изгиба. Максимальное смещение деформации изгиба составляет 107 мм для печной трубы №1 и 96 мм для печной трубы №2.

Труба №1 является одним из выходных трубопроводов радиантной секции нагревательной печи, которая соединена с коленом (90°) сверху и с коленом (180°) снизу. Колено в нижней части может ограничивать растяжение печной трубы вверх и вниз. После внешнего осмотра было обнаружено, что нижняя направляющая труба, соединенная с трубами 1 и 2, застряла и не может свободно выдвигаться вверх и вниз. Между тем, верхнее колено верхней части трубы №1 соприкасается со стенкой печи. При нагревании печной трубы она не может свободно расширяться. Поэтому прямая труба, изогнутая в боковом направлении, может испытывать большие тепловые нагрузки.

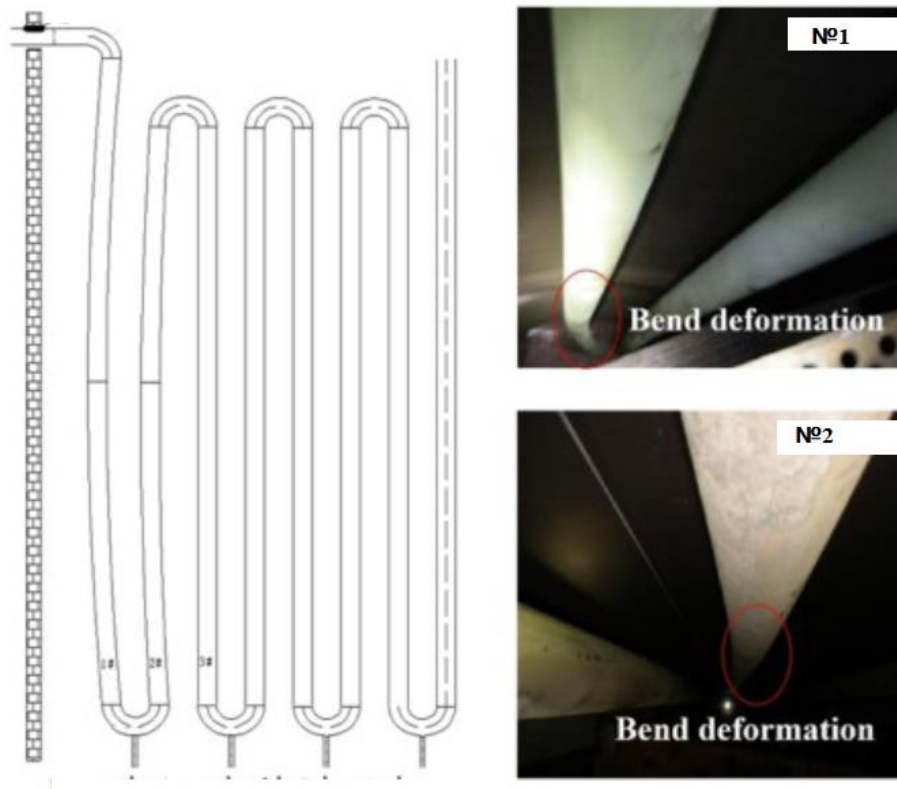


Рисунок 11 – Деформация изгиба печных труб

На рисунке 12 показаны печные трубы №1 и 2 и соответствующее фактическое смещение.

Печная труба №2 также имеет боковой изгиб из-за блокировки движения направляющей трубы в нижней части. Ограничивающее напряжение меньше, чем у трубы №1, потому что верхнее колено не соприкасается со стенкой печи.

Кроме того, в печной трубе была обнаружена яма диаметром около 30 мм и глубиной 2 мм, как показано на рис. 2, образование которой связано со смещением трубы в процессе работы. Вибрация, вызванная неравномерным потоком внутренней среды, может привести к удару между трубой и коленом. Таким образом, при большой амплитуде вибрации может образоваться яма. В процессе работы печная труба отклоняется от исходного положения, печная труба будет расширяться вниз при нагревании. Однако из-за наличия нижней опоры труба не может продолжать расширяться. В результате в печной трубе могут возникнуть такие повреждения, как яма.

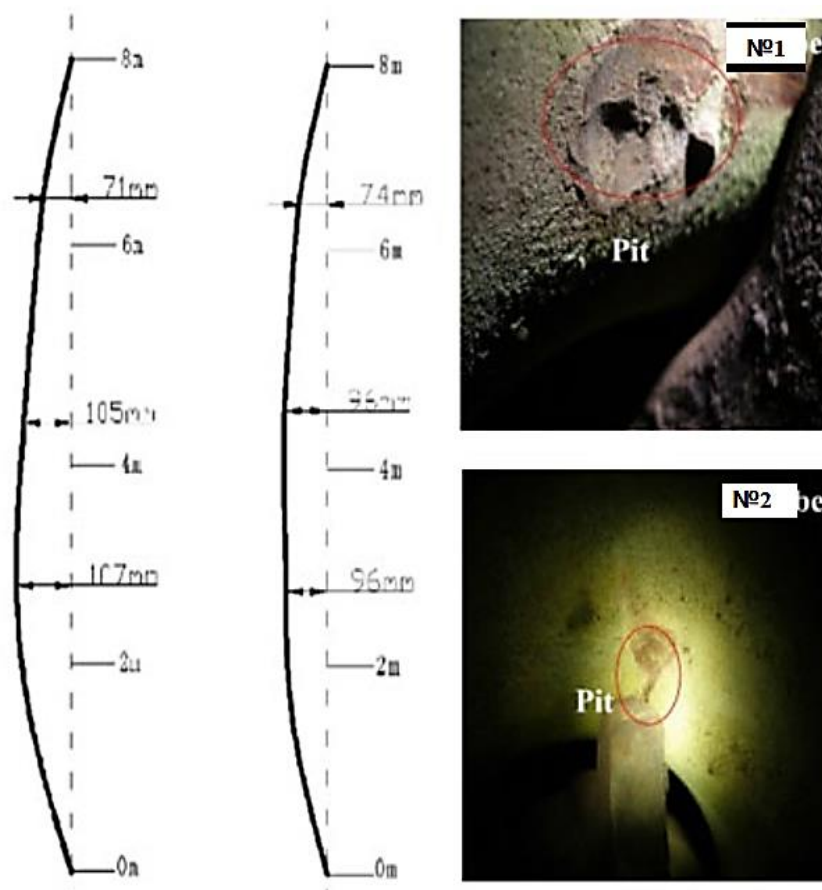


Рисунок 12 - Фактическое расстояние смещения трубы и ямы на колене трубы

## 2.2 Изменение толщины стенки трубы

Толщина стенки печи напрямую влияет на безопасную эксплуатацию печи. Целью проверки толщины стенки является, главным образом, проверка проблемы коррозии. Печная труба может быть разъедена внутренней средой или окислена под воздействием высокой температуры. Уменьшение толщины стенки может отражать особенность коррозии точки росы под воздействием дымовых газов. Печная труба с высокой коррозионной активностью нуждается в регулярном измерении толщины для получения точного значения утончения стенки. По динамике толщины можно рассчитать скорость

коррозии печной трубы и данные по уменьшению толщины для следующего цикла работы.

В работе [29] рассматривается влияние толщины стенки на усталостную долговечность трубы, подверженной термомеханической нагрузке, на примере двух толщин стенок, рассмотренных в данном исследовании (15,2 мм и 30,4 мм).

На рисунке 13 показано влияние толщины стенки трубы на время ее работы.

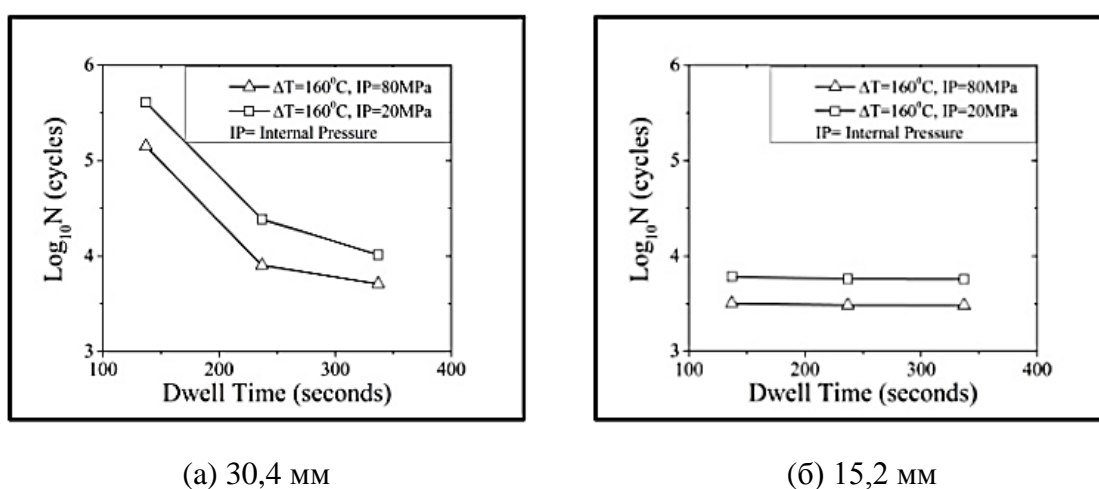
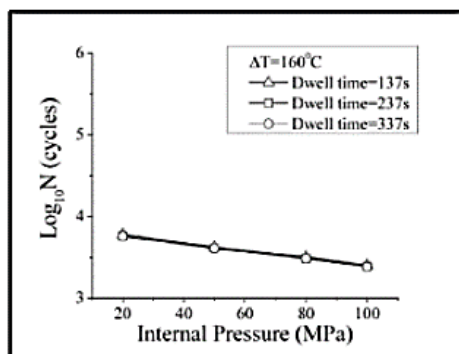


Рисунок 13 - Изменение усталостной долговечности в зависимости от времени выдержки для двух рассматриваемых толщин стенки трубы

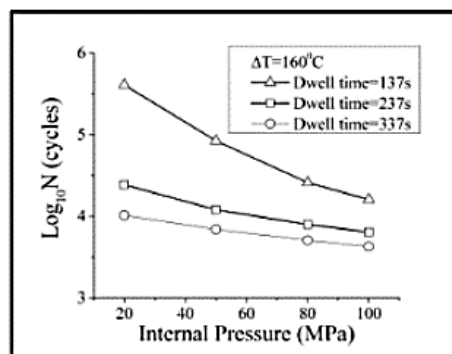
На рис. 13а толстая труба (30,4 мм) показала более выраженную зависимость от выдержки по сравнению с трубой толщиной 15,2 мм.

Теперь рассмотрим рисунок 14, на котором показана динамика усталостной долговечности в зависимости от внутреннего давления при постоянной температуре. Из рисунка 14 видно, что более выраженные различия наблюдаются при толщине стенки трубы 30,4 мм.

Это поведение также воспроизведено на рисунке 15 на котором показана зависимость усталостной долговечности в зависимости от температуры при постоянном внутреннем давлении.

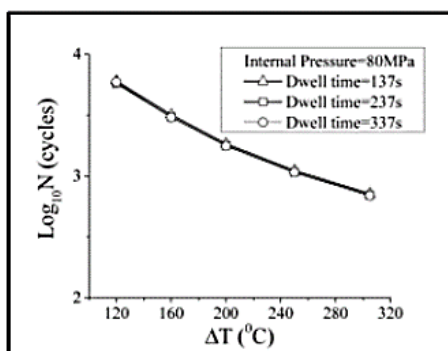


(a) 15,2 мм

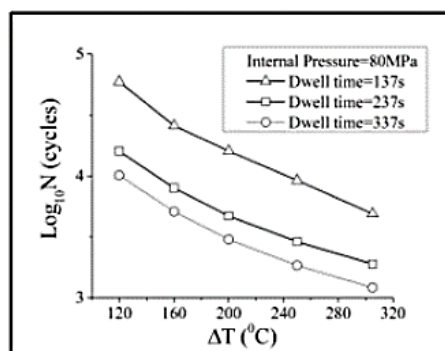


(б) 30,4 мм

Рисунок 14 - Динамика усталостной долговечности в зависимости от внутреннего давления при постоянной температуре



(a) 15,2 мм



(б) 30,4 мм

Рисунок 15 - Динамика усталостной долговечности в зависимости от температуры при постоянном внутреннем давлении для двух рассматриваемых толщин стенок труб

### 2.3 Физико-химические явления на поверхности печных труб

Причиной образования ярко выраженной трещины в материале стенки трубы является в большинстве случаев стресс-коррозионную деструкцию. Такой процесс протекает за счет воздействия на материал одновременно коррозии и высокого остаточного напряжения.

Существует несколько видов трещин, основными из которых применимо к исследуемому процессу являются межкристаллитная и

транскристаллитная. Тип трещины зависит от материала стенки трубы и типа коррозионного воздействия.

Растрескивание трубы под действием коррозии характерно для материалов труб, сделанных из аустенитных сплавов. Особое влияние на процесс образования трещин за счет коррозии является химическое взаимодействие материала с хлоридами, содержащимися в реакционной массе. Следовательно, снижение содержания хлоридов снижает вероятность образования такого рода трещин.

Многие аустенитные нержавеющие стали выходят из строя во время простоя из-за того, что трубопроводы или трубы не были защищены от хлоридов. Хорошей мерой предосторожности является заполнение труб из аустенитной нержавеющей стали во время простоя инертным газом (азотом).

Если трубы печи становятся чувствительными и выходят из строя из-за коррозионного растрескивания под напряжением, остальные трубы можно стабилизировать термообработкой в течение 24 часов при температуре 800°C. Другими словами, если не удастся устранить коррозионное состояние, необходимо снять напряжение [19].

Основным фактором, влияющим на характеристики материалов в печах, является детализированная химическая среда. Влияние отдельных компонентов описано ниже [35]:

- водяной пар и кислород, содержащиеся в реакционной массе, являются причиной процессов окисления, приводящих к изменению химического состава стенок труб. Окисление приводит к образованию оксидов. Например, при использовании сталей с некоторым содержанием молибдена, возможно образование оксида  $\text{MoO}_3$ ;
- аустенитные никелево-хромные стали могут эксплуатироваться до 790°C без риска окисления. Однако наиболее частой температурой их эксплуатации является 900 °C. Такой температурный режим является

допустимым только при обеспечении равномерного газового потока внутри реакционных труб;

- сера и ее соединения (органического и неорганического происхождения) являются основной причиной протекания коррозионных процессов. Серное окисление возможно даже при низкой температурой и характеризуется образование оксидной пленки на поверхности металла. При высокой температуре процесса данная сульфидная пленка подвергается плавлению, материал трубы становится рыхлым в связи с образованием сульфидов металлов сплава;
- при выборе материала стенки трубы всегда стоит вопрос между выбором материала, стойкого к серному окислению или материалом, обладающим достаточной механической прочностью;
- наличие в реакционной массе носителей углерода является основанием для прогнозирования заглуживания стенки каталитической трубы. Наиболее благоприятными к образованию кокса являются температуры от 850 до 1000 °С;
- азотсодержащие соединения, включая аммиак и амины, вызывают азотирование в восприимчивых материалах. Скорость азотирования, вызывающего повышенную хрупкость, может составлять 0,2 мм/год в базовых аустенитных сталях.

Науглероживание - это диффузия углерода в металл. Углерод может проникать в металлическую решетку до такой степени, что при температуре окружающей среды образуется высокоуглеродистый сплав с низкой пластичностью и ударной вязкостью. Образующиеся таким образом карбиды хрома подвержены быстрому окислению и уносу карбидов металла, в результате чего остаются глубокие отверстия. Науглероживание сталей может быть вызвано постоянным перегревом металла в присутствии углеводородных газов, окиси углерода, кокса или расплавленных металлов, содержащих

растворенный углерод. Лабораторный и полевой опыт показывает, что на скорость науглероживания влияет содержание хрома.

К другим вредным факторам, которые необходимо учитывать при выборе материалов, относятся температурные циклы и присутствие галогенидных газов.

Водород в виде атомов способен проникать в кристаллическое строение материала сплава. При этом возможно образование характерных деформаций. Такой процесс водородной диффузии называется «водородной атакой».

Наиболее зависимыми от содержания водорода в реакционной смеси сплавами являются: углеродистые; ферритные; не- или низколегированные; мартенситные. Такие материалы характеризуются деструкцией от водородной атаки даже при низких температурах процесса в условиях нормального давления.

Водород в реакционной среде каталитической конверсии природного газа в виде атома присутствует за счет протекания следующих процессов:

- химическая реакция, протекающая между реакционной массой процесса риформинга и материалом стенки каталитической труб;
- химическая реакция паровой конверсии природного газа, механизм которой предполагает наличие реакций с высвобождением атома водорода;
- разложение молекулярного водорода (возможно, в присутствии катализатора) в жестких условиях процесса.

Водородная атака характеризуется тремя типами повреждений:

- внутренние напряжения с сопутствующей хрупкостью могут быть только временными, т.е. возникающими во время эксплуатации. Хрупкость вызывается присутствием атомного водорода в металлических кристаллических решетках, пластичность которых возвращается после удаления источника диффундирующего водорода. Но хрупкость может оставаться постоянной, когда атомы водорода объединяются в субмикроскопические и более крупные



пустоты, которые в экстремальных условиях могут накапливать напряжения, достаточные для того, чтобы вызвать растрескивание подповерхностного слоя;

- диффузионный атомный водород в сочетании с молекулярным накапливается с образованием водородного газа во всех пустотах до тех пор, пока не будет получен локальный выход или растрескивание. К таким пустотам относятся слоистые, усадочные полости в спае, кольцевые пространства, металлические, пластиковые или керамические футеровки, пустоты в сварных швах.
- обезуглероживание и растрескивание. Диффузионный водород химически сочетается с углеродом карбидов железа сплава. Эта реакция начинается на поверхности металла и протекает внутрь, вызывая как поверхностное, так и подповерхностное обезуглероживание и накопление газа в пустотах и границах зерен, что в конечном итоге приводит к растрескиванию подповерхностного слоя [21].

Большое внимание уделяется совместимости нержавеющей стали с воздухом или кислородом. Однако тенденции в проектировании парового риформинга привели к росту интереса к окислению в таких средах, как окись углерода, двуокись углерода и водяной пар. Воздействие мягких условий в этих средах приводит к образованию описанной ранее защитной оксидной пленки, но, когда условия становятся слишком тяжелыми, может произойти разрушение пленки. Наступление этого перехода непредсказуемо и чувствительно к составу сплава. Хотя механизмы реакции, вероятно, схожи в воздухе, кислороде, водяном паре и углекислом газе, скорость реакции может значительно варьироваться. По этой причине результаты, полученные в воздухе, должны применяться с осторожностью, когда речь идет об обслуживании в чистом кислороде. Можно ожидать увеличения скорости коррозии в присутствии водяного пара. Сложно указать максимальную рабочую температуру при работе с паром, одной из причин является

чувствительность скорости коррозии к состоянию поверхности (гладкие, холодные обработанные поверхности имеют тенденцию к снижению коррозионного воздействия при работе с паром).

На рисунке 16 представлены различные отложения в печных трубах.

Состав природного газа зависит от конкретного месторождения и срока эксплуатации залежи. Образование отложений в печных трубах, непосредственно использующихся для переработки природного газа, связано с тяжелыми углеводородами и сернистыми соединениями.

Слой отложений значительно влияет на температурные показатели внутри трубы, а также деформируют материал трубы.



а) парафиносмолистые отложения, б) асфальтосмолистые отложения, в) отложения парафинов, г) парафино-минеральные отложения, д) коксоотложения

Рисунок 16 – Отложения в нефтегазовом оборудовании [16-19]

Взаимодействие компонентов отложений с материалом стенки трубы приводит к изменению состава поверхностного слоя материала [20].

Водород способен диффундировать в материал трубы при условиях различных температур и давления. Процесс диффузии является причиной

деструкции металла, протекающей в результате достижения напряжений сравнимых с пределом прочности материала.

Одним из механизмов превращения водорода в металлах является образование метана, и при этом локальное повышение давления оценивается исследователями в 400 и более МПа, что и является причиной локальных разрушений и расслоений. При этом в сталях изменяется баланс углерода и наблюдается ухудшение механических характеристик в целом или в значительных областях конструкции, как это показано на рисунке 17.



Рисунок 17 - Трещина по границам зерен в трубе [1]

Также на процесс деформации печных труб оказывает влияние углерод. Существует два варианта воздействия углерода:

1. Изменение температурных показателей эксплуатации металла, т.к. кокс может выступать в качестве изолятора, из-за которого возникают зоны перегрева реакционных труб;
2. Диффузия углерода в металл, в результате чего образуются различные дефекты.

На рисунке 18 показана зависимость, демонстрирующая динамику закоксовывания змеевика и характеризующая рост давления на входе и выходе.

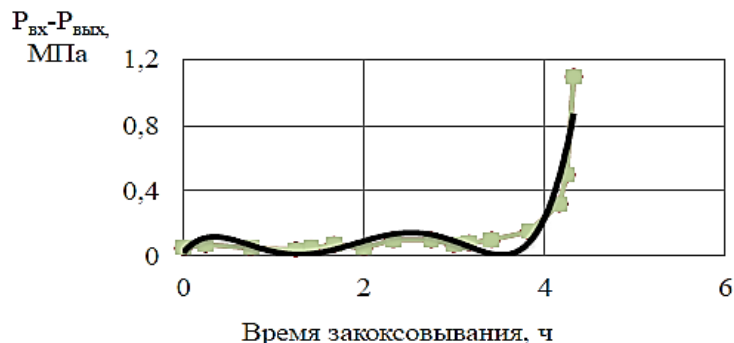


Рисунок 18 - Динамика закоксовывания змеевика [4]

В присутствии воды или углекислого газа метан в условиях высоких температур на поверхности металла разлагается по схеме, показанной на рисунке 19.

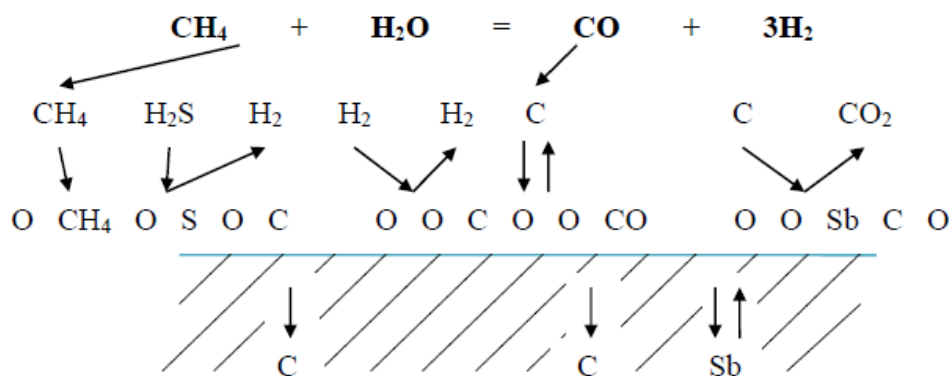


Рисунок 19 – Парциальные реакции в газовой фазе [22]

Протекание парциальных реакций науглероживания из газовой среды различаются от доминирующего присутствия некоторых химических элементов. На поверхности чистого никеля процесс протекает в 100 раз

быстрее, чем на поверхности железа. Хром, являющейся более активным карбидообразующим элементом, чем железо, кроме того, образует окислы  $Cr_2O_3$ , которые, при возрастании температуры выше  $1000^{\circ}C$  (это температура характерна для проведения паровыжега кокса), разлагаясь, способствуют образованию карбидов. Карбиды образуют сетку, как это показано на рисунке 20 [3].

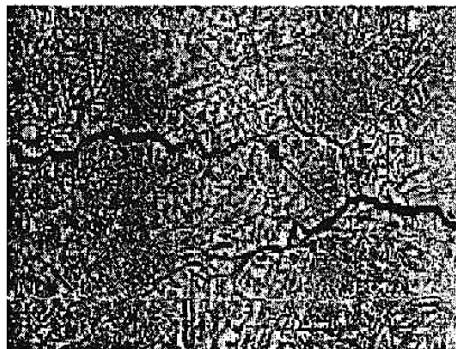


Рисунок 20 – Образование карбидов на поверхности металла

#### **2.4 Деформация сварных соединений печных труб в процессе эксплуатации**

В сварной конструкции возникают деформации и остаточные напряжения из-за неравномерного распределения температуры [31]. В случае сварки труб по окружности диаметр трубы изменяется из-за деформации. Таким образом, сечение трубы после сварки не остается круглым, и в сечении трубы образуется овальность, как показано на рисунке 20. Величина деформации и напряжений зависит от геометрических размеров, параметров процесса сварки и последовательности сварки. Анализ методом конечных элементов является эффективным методом для анализа изменения размеров и формы сварного соединения вследствие деформации.

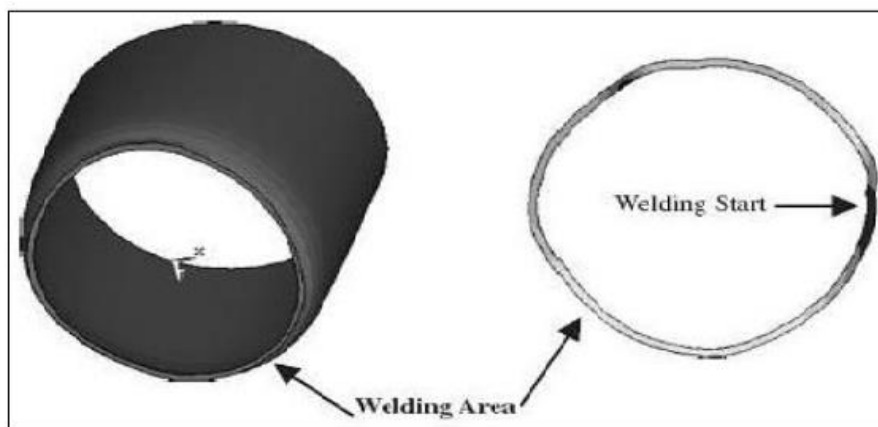


Рисунок 21 - Изменение диаметра трубы и овальность после сварки

В стальных трубах со значениями диаметра к толщине более 150 основным способом разрушения при изгибе является излом стенки трубы со стороны сжатия.

Реакция простых труб при изгибе в отсутствие внутреннего давления показана на рисунке 22а и рисунке 22б для труб I и II соответственно. Результаты показывают значительное снижение прочности конструкции при увеличении амплитуды начального несовершенства сварного соединения. Это снижение показано в графической форме на рисунке 23а и рисунке 23б. Форма смятия этих труб показана на рисунке 23 и рисунке 24, что свидетельствует об образовании основного смятия, расположенного симметрично относительно плоскости изгиба, и нескольких вторичных или "боковых" смятий.

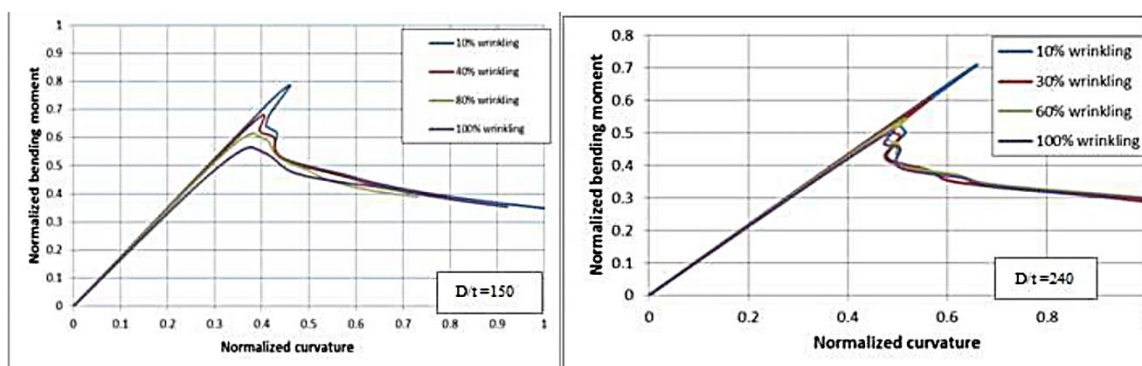


Рисунок 22 - Диаграммы момент - кривизна для простых труб для различных значений начальных несовершенств

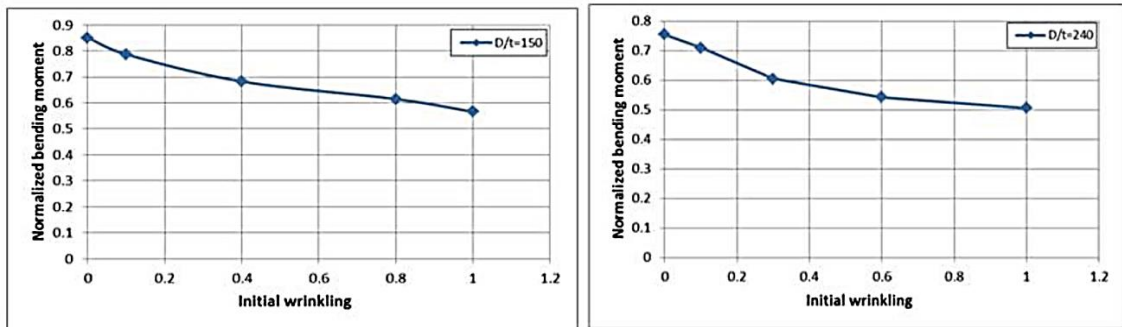


Рисунок 23 - Снижение прочности при изгибе с увеличением амплитуды начальных дефектов для простых труб

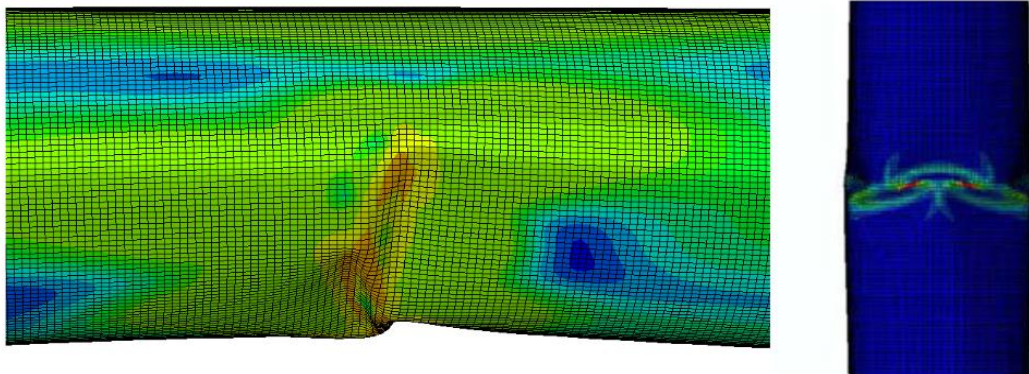


Рисунок 24 - Обычная труба с D/t равным 150 и небольшим начальным смятием (амплитуда равна 10% от толщины трубы)

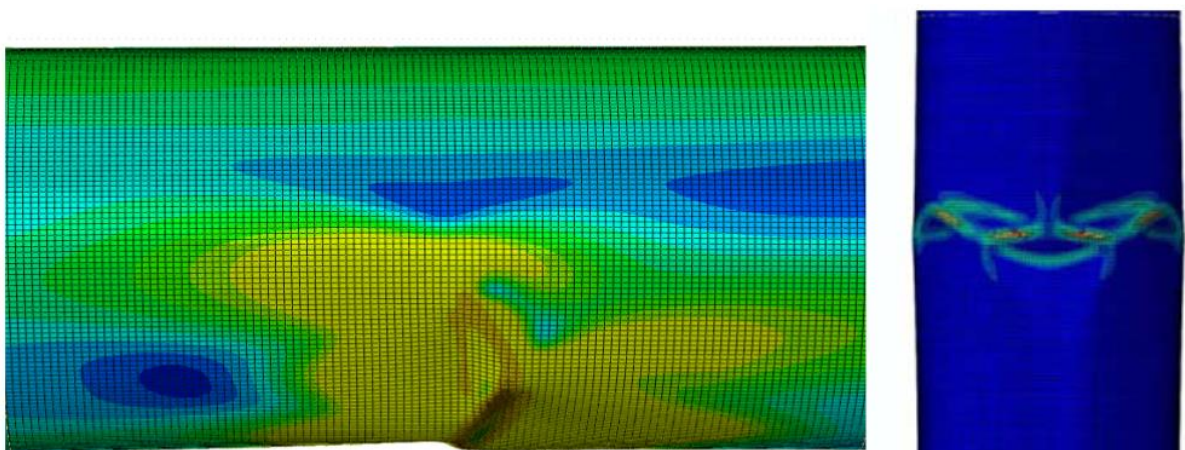


Рисунок 25 - Обычная труба с D/t равным 240 и небольшим начальным сморщиванием (амплитуда равна 10% от толщины трубы)

Наличие внутреннего давления влияет на реакцию на изгиб. Соответствующие диаграммы момент-кривизна для труб показаны на рисунке 25а и Рисунке 25b, что указывает на увеличение изгибающей способности в присутствии давления. Форма изгиба при наличии давления, показанная на рисунке 26, характеризуется "выпуклостью", что типично для цилиндров с внутренним давлением.



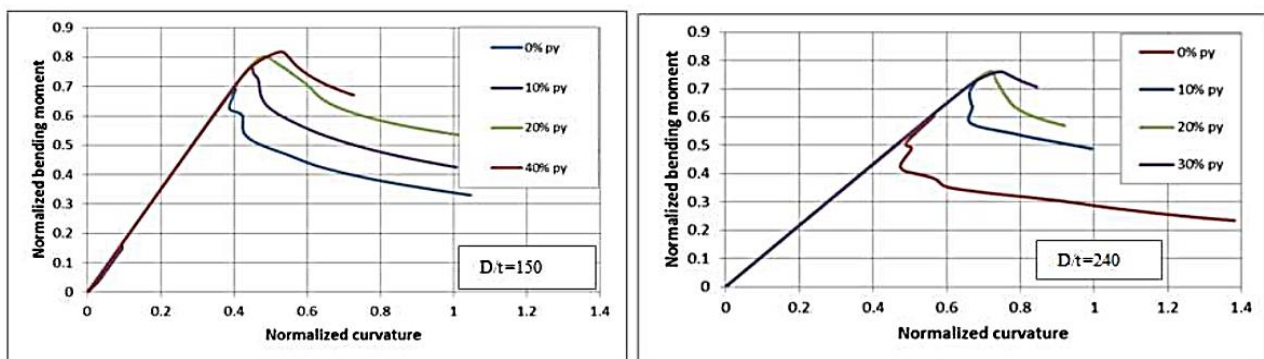


Рисунок 26 - Форма изгиба простой трубы при наличии внутреннего давления

Реакция на изгиб сегментов труб, содержащих сварные нахлестные соединения, отличается от реакции "простых труб". Наличие сварного нахлестного соединения, из-за геометрии раструба, вносит начальное геометрическое "несовершенство" в трубу. При изгибающей нагрузке, на стороне сжатия трубы, сварное нахлестное соединение значительно деформируется, в виде локальных морщин и складок, снижая изгибающую способность сварной трубы по сравнению со способностью обычной трубы [16].

### **3 Специальная диагностика реакционных труб печи**

#### **3.1 Методика оценки деформации труб печи каталитического риформинга**

Обследование сварных швов и основного металла реакционных труб печи риформинга на предмет наличия дефектов в период капитального ремонта было проведено специалистами лаборатории вихретокового контроля ООО «ЦВК «Политест».

Обследование производилось вихретоковым методом с использованием системы, состоящей из:

- дефектоскопа многочастотного вихретокового «Политест-5»,
- вихретокового преобразователя накладного типа ПНН-01, разработанного для контроля реакционных труб наружным методом;
- стандартного образца 108х11.

Дефектоскопы вихретоковые «Политест 5» предназначены для выявления сквозных дефектов и измерения глубины не сквозных дефектов в изделиях из токопроводящих трубчатых материалов.

Принцип действия дефектоскопов основан на создании электромагнитного поля в контролируемом изделии регистрации изменения результирующего электромагнитного поля вихревых токов непосредственно над зоной дефекта.

Общий вид дефектоскопов представлен на рисунке 27.



Рисунок 27 – Общий вид дефектоскопа

Данным видом контроля на трубах с толщиной стенки 13 мм надежно выявляются раскрытые внутренние трещины в основном металле и сварных швах, глубина которых превышает 30% от толщины стенки трубы, а также наружные трещины, глубина которых превышает 20%. Погрешность при определении глубины внутренних трещин составляет  $\pm 10\%$ , наружных трещин  $\pm 15\%$ . В зонах с изменениями структуры металла (магнитными аномалиями) выявляемость дефектов типа трещина понижается с увеличением интенсивности аномалий, являющейся мешающим фактором.

Паспортные данные объекта исследования:

Наименование: реакционные трубы печи риформинга;

Год начала эксплуатации труб: 1999;

Дата предыдущего обследования: 2017;

Количество труб: 504;

Длина трубы: 10670 мм;

Наружный диаметр: 106 мм;

Толщина стенки 12 мм;

Материал трубы: 25Cr35NiNb

При обследовании использована следующая нумерация рядов и труб в ряду:

- первый ряд – дальний к от ЦПУ,
- первая труба в ряду – ближняя к ЦПУ.

Схема нумерации рядов и труб приведена на рисунке 28. Схема нумерации сварных швов и патрубков приведена на рисунке 29. При этом количество патрубков указано точно, а их длина – приблизительно.

Реакционные трубы состоят из двух или трех патрубков. Большинство патрубков отличаются друг от друга длиной.

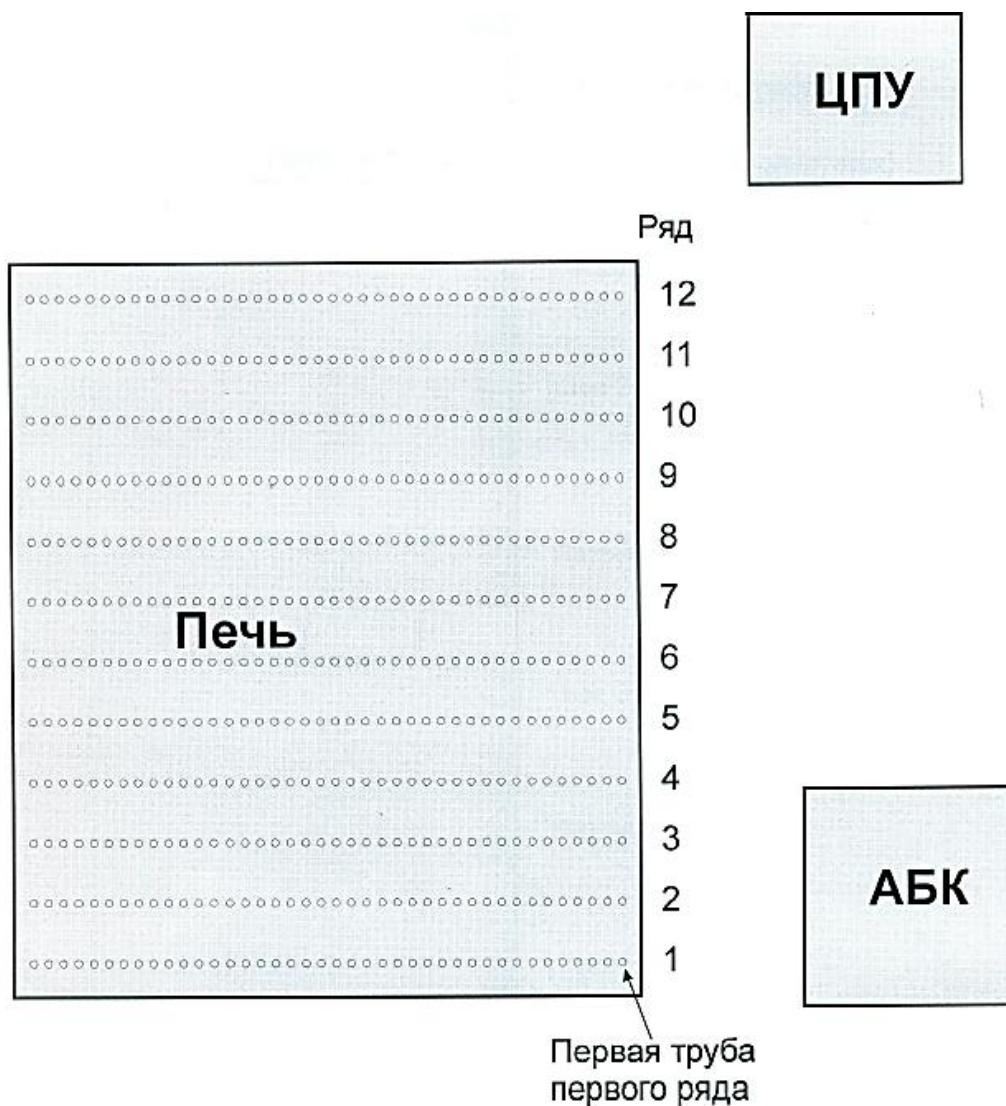


Рисунок 28 – Нумерация рядов и труб в печи первичного риформинга.

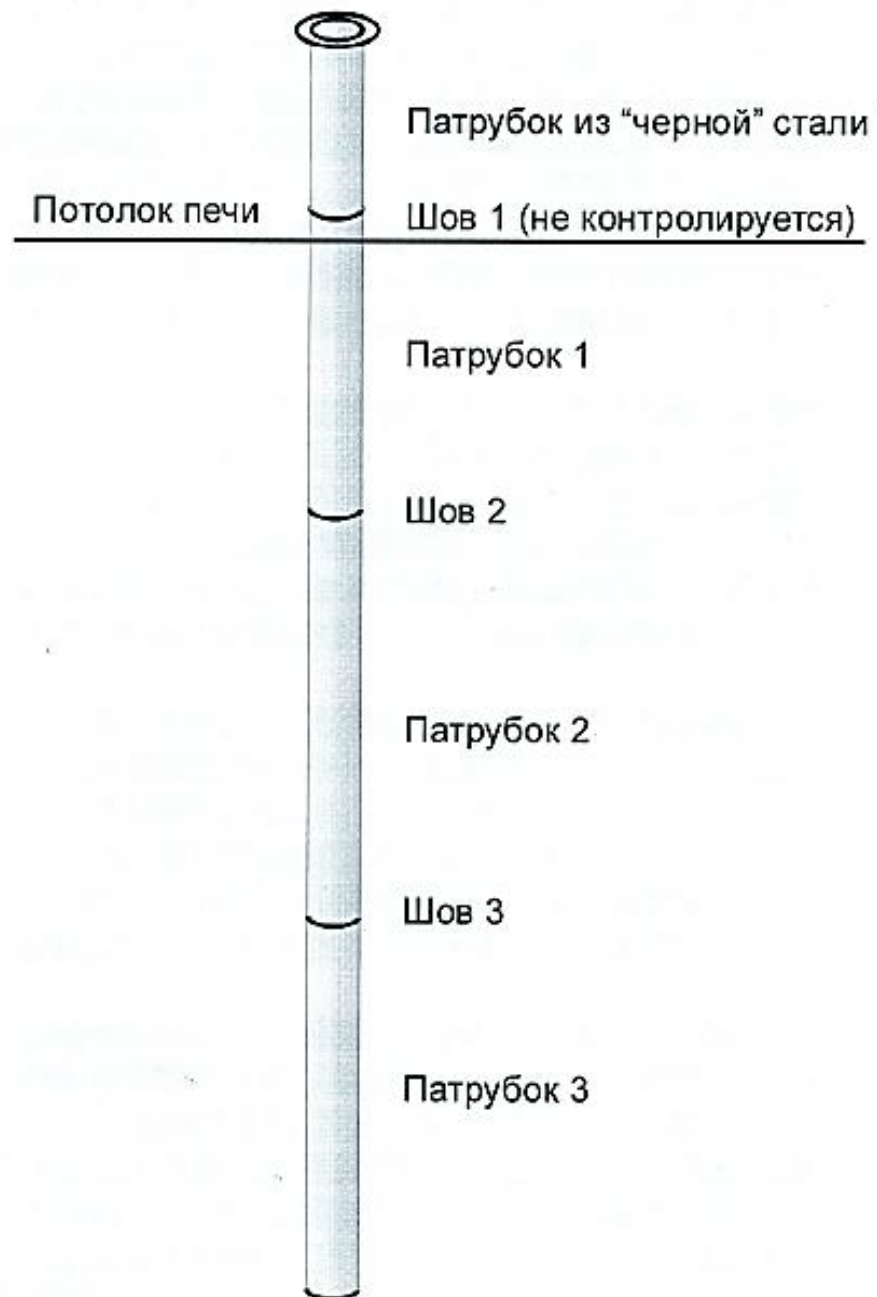


Рисунок 29 – Нумерация сварных швов и патрубков реакционных труб печи риформинга

### 3.2 Результаты вихретокового контроля

При вихретоковом обследовании сварных швов реакционных труб дефектов типа трещина не выявлено.

При вихретоковом обследовании основного металла на восьми следующих реакционных трубах печи выявлены наружные поперечные трещины:

- 2 ряд 13 труба (1-ый патрубок),
- 2 ряд 20 труба (1-ый патрубок),
- 3 ряд 8 труба (2-ой патрубок),
- 5 ряд 39 труба (3-ий патрубок),
- 5 ряд 41 труба (1-ый патрубок),
- 7 ряд 37 труба (1-ый патрубок),
- 12 ряд 21 труба (2-ой патрубок).

При этом на большинстве из этих труб наружные трещины были выявлены также при вихретоковом обследовании 2017 года.

При капиллярном обследовании данных труб подтверждено наличие наружных поверхностных трещин. Глубина выявленных трещин по оценкам выполнявших капиллярное обследование специалистов составляет от 0,4 до 5,0 мм.

На рисунке 30 представлены внешние трещины реакционных труб.

При проведении повторной зачистки и капиллярного обследования на 2ом патрубке 21ой трубы 12го ряда вышеуказанная наружная трещина практически перестала выявляться.

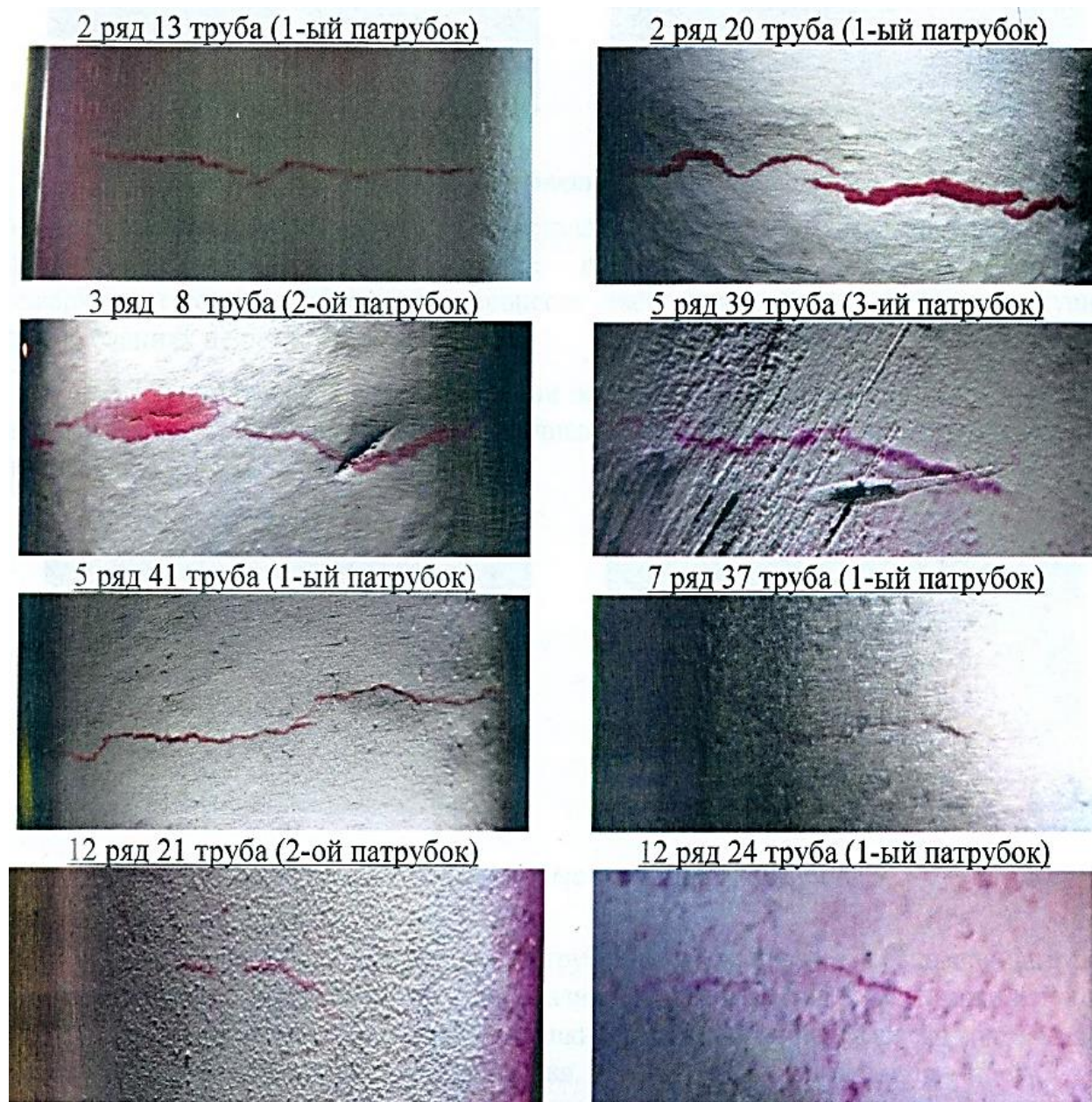


Рисунок 30 – Внешние трещины реакционных труб печи риформинга

При вихретоковом обследовании основного металла реакционных труб печи на нескольких патрубках выявлены поверхностные дефекты в виде утончения металла (рисунок 31).

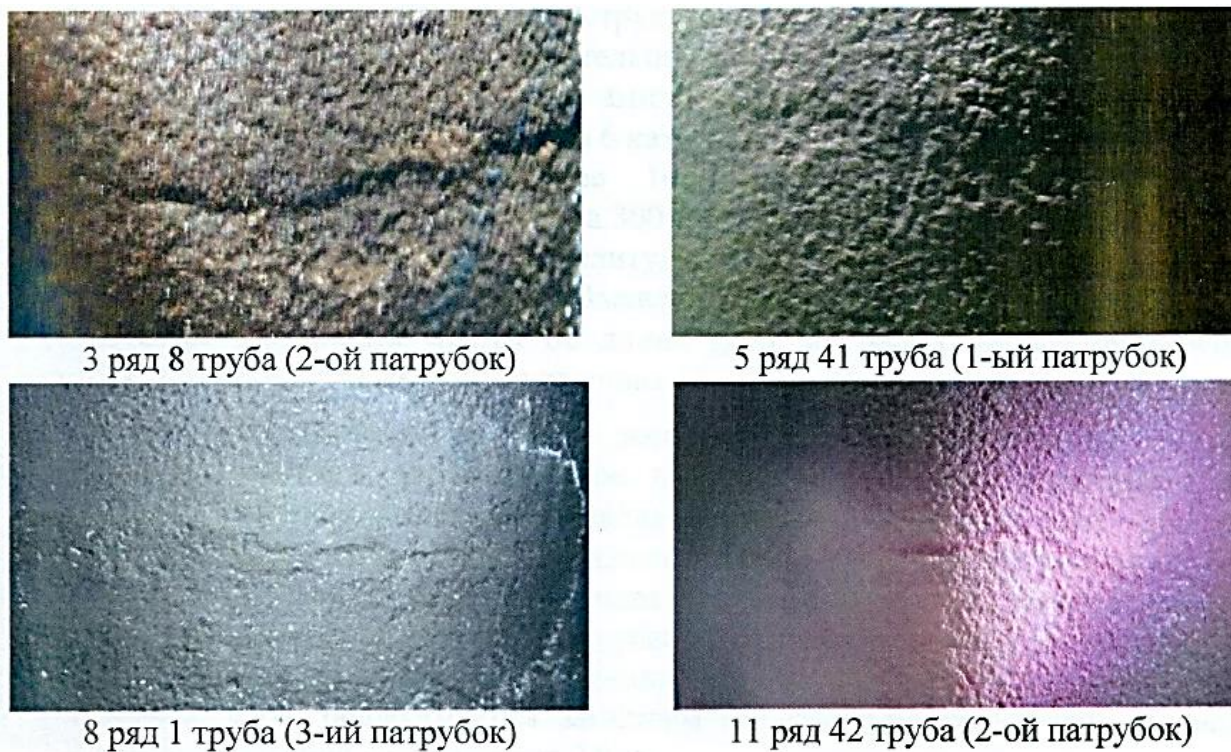


Рисунок 31 – Поверхностные дефекты в виде утончения металла

Указанные поверхностные утончения металла являются как дефектами литья труб (регистрировались при предыдущих обследованиях), так и выгоранием поверхностного слоя металла в процессе эксплуатации труб (при предыдущих обследованиях регистрировались).

При вихретоковом обследовании основного металла реакционных труб печи на отдельных трубках выявлены многочисленные наружные поры. Максимальный диаметр пор – 2,5 мм (рис. 32).



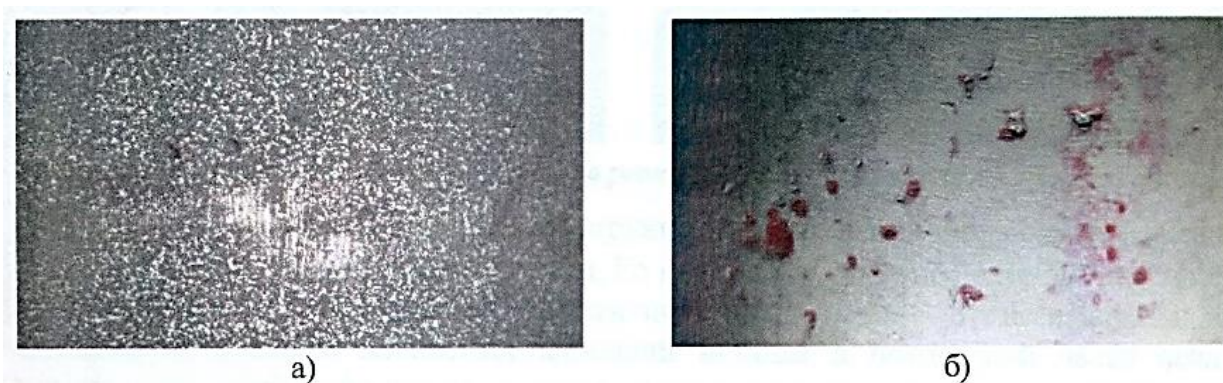


Рисунок 32 – Поверхностные дефекты в виде пор

Данные поры выявлены:

- на участке трубы (8 ряд 6 труба 2ой патрубков), который сварен в основной патрубков (так называемая «катушка»). При этом валики усиления сварного шва катушки убраны (зашлифованы). Кроме этой катушки при обследовании выявлено еще 4 варки «катушек» с убранными валиками усиления. Максимальный диаметр пор – 1,5 мм;
- на участках труб, на которых имеются значительные структурные изменения поверхностного слоя металла. Максимальный диаметр пор – 2,5 мм. Максимальное количество пор на участке трубы выявлено на третьем патрубке 33-ей трубы 11го ряда.

При вихретоковом обследовании на основном металле всех 504 реакционных труб выявлены зоны структурных (магнитных) аномалий металла различной интенсивности (от незначительной до докритической). Степень магнитной аномальности металла определяется амплитудой сигнала, вызванного наличием аномалии, и условно подразделяется на 6 категорий:

- незначительная (или аномалии не выявлены) – амплитуда менее 100 единиц,
- малая – амплитуда 100-299 единиц,
- средняя – амплитуда 300-499 единиц,

- высокая – амплитуда 500-999 единиц,
- докритическая – амплитуда 1000-2999 единиц,
- критическая – амплитуда 3000 единиц и более.

Выявленные участки структурных аномалий расположены в различных местах по длине труб, их расположение приведено на картограмме 1 (рис 33-38). В работе представлены ряды 1-6.

Появление магнитных аномалий является следствием изменения структуры металла в поверхностном наружном слое, вызванного локальным перегревом стенки трубы. При длительном перегреве металла в его поверхностном слое происходит обезуглероживание металла, мелкие карбидные частицы объединяются в более крупные и локализуются на отдельных участках границ аустенитных зерен, а также в теле зерен.

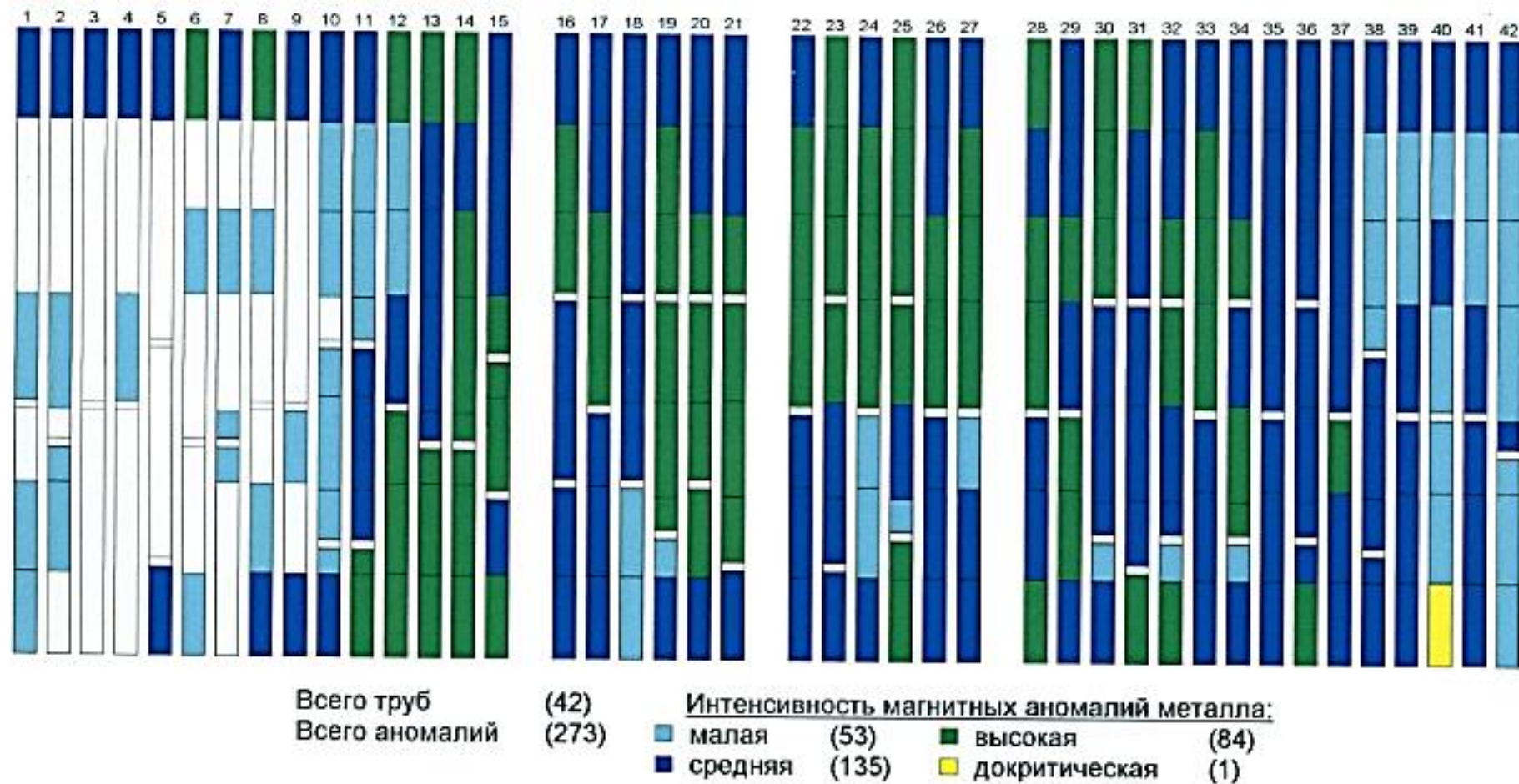
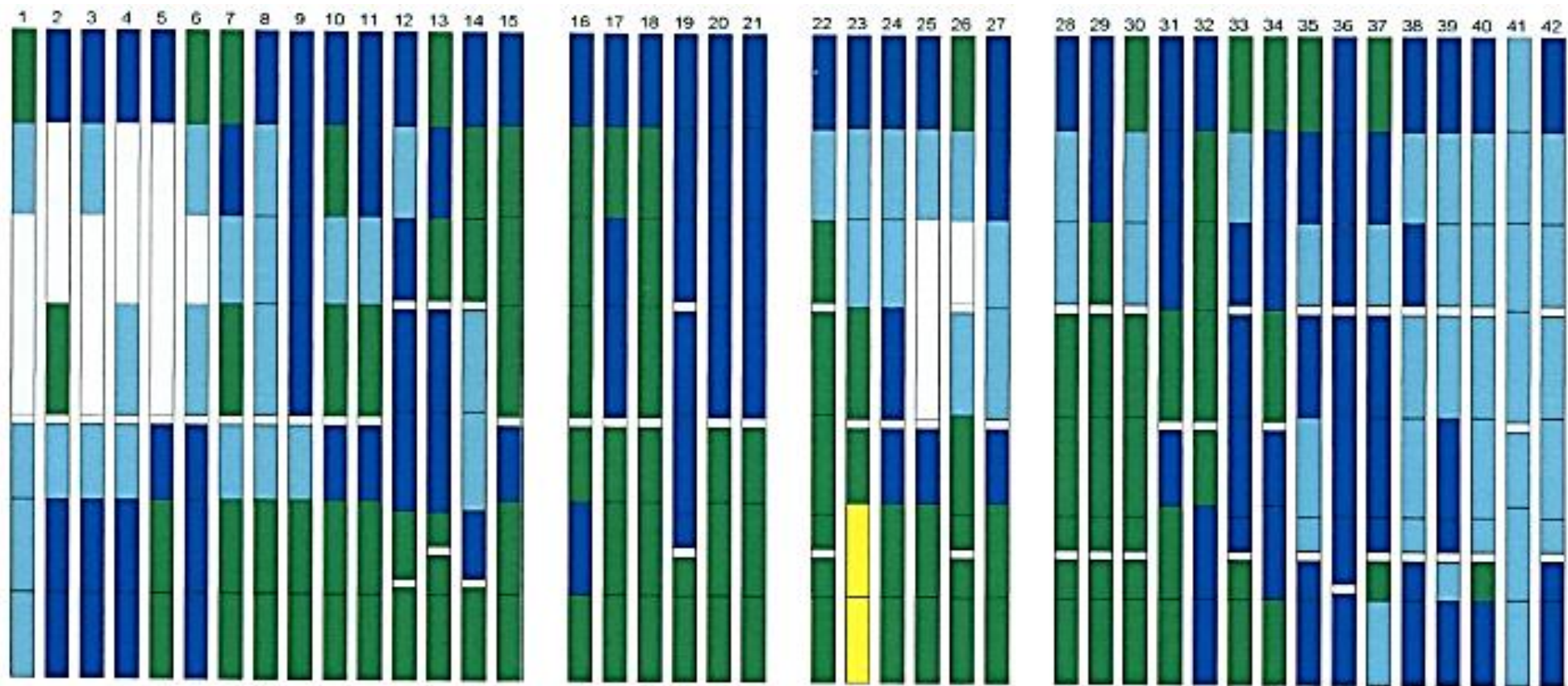


Рисунок 33 – Картограмма 1. Ряд 1

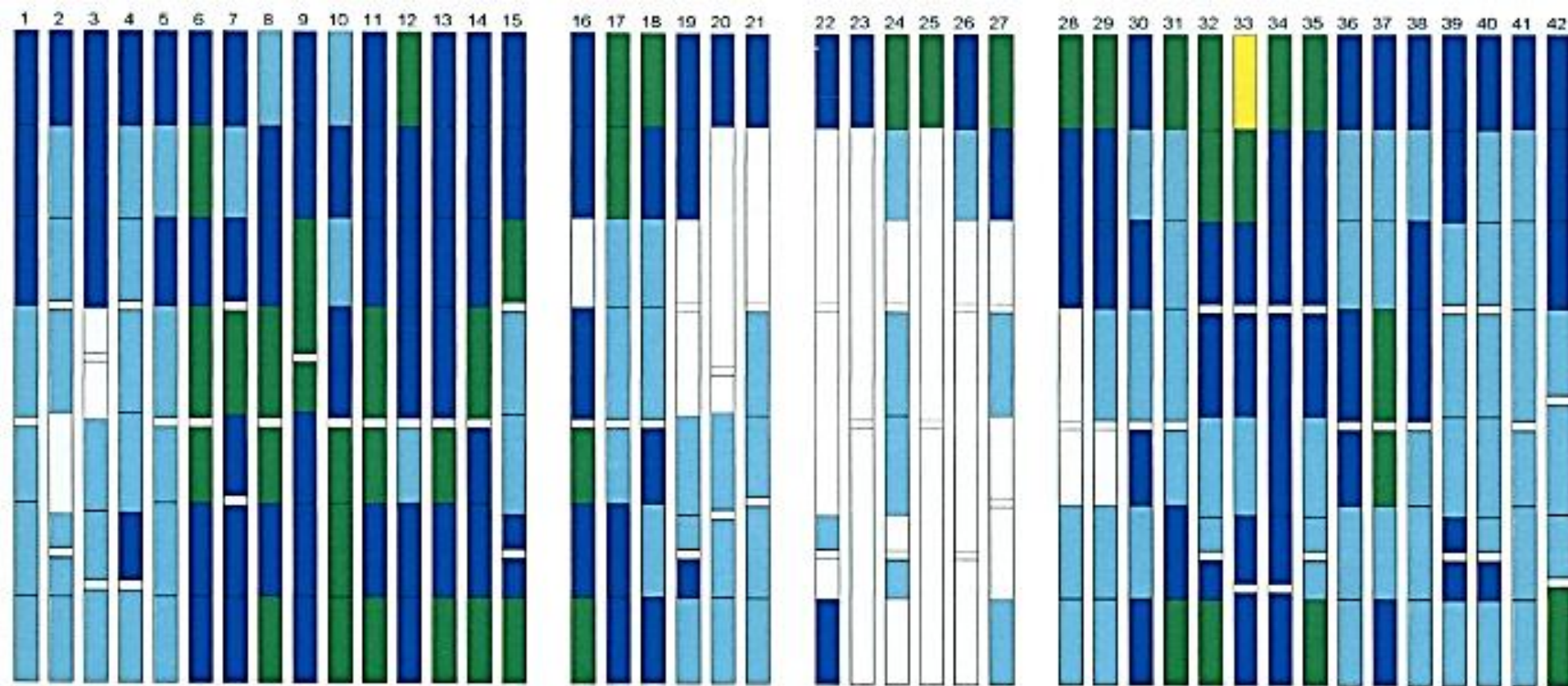


Всего труб  
Всего аномалий

(42)  
(293)

Интенсивность магнитных аномалий металла:  
 ■ малая (68)      ■ высокая (111)  
 ■ средняя (112)    ■ докритическая (2)

Рисунок 34 – Картограмма 1. Ряд 2



Всего труб  
Всего аномалий

(42)  
(263)

Интенсивность магнитных аномалий металла:

■ малая	(102)	■ высокая	(45)
■ средняя	(115)	■ докритическая	(1)

Рисунок 35 – Картограмма 1. Ряд 3

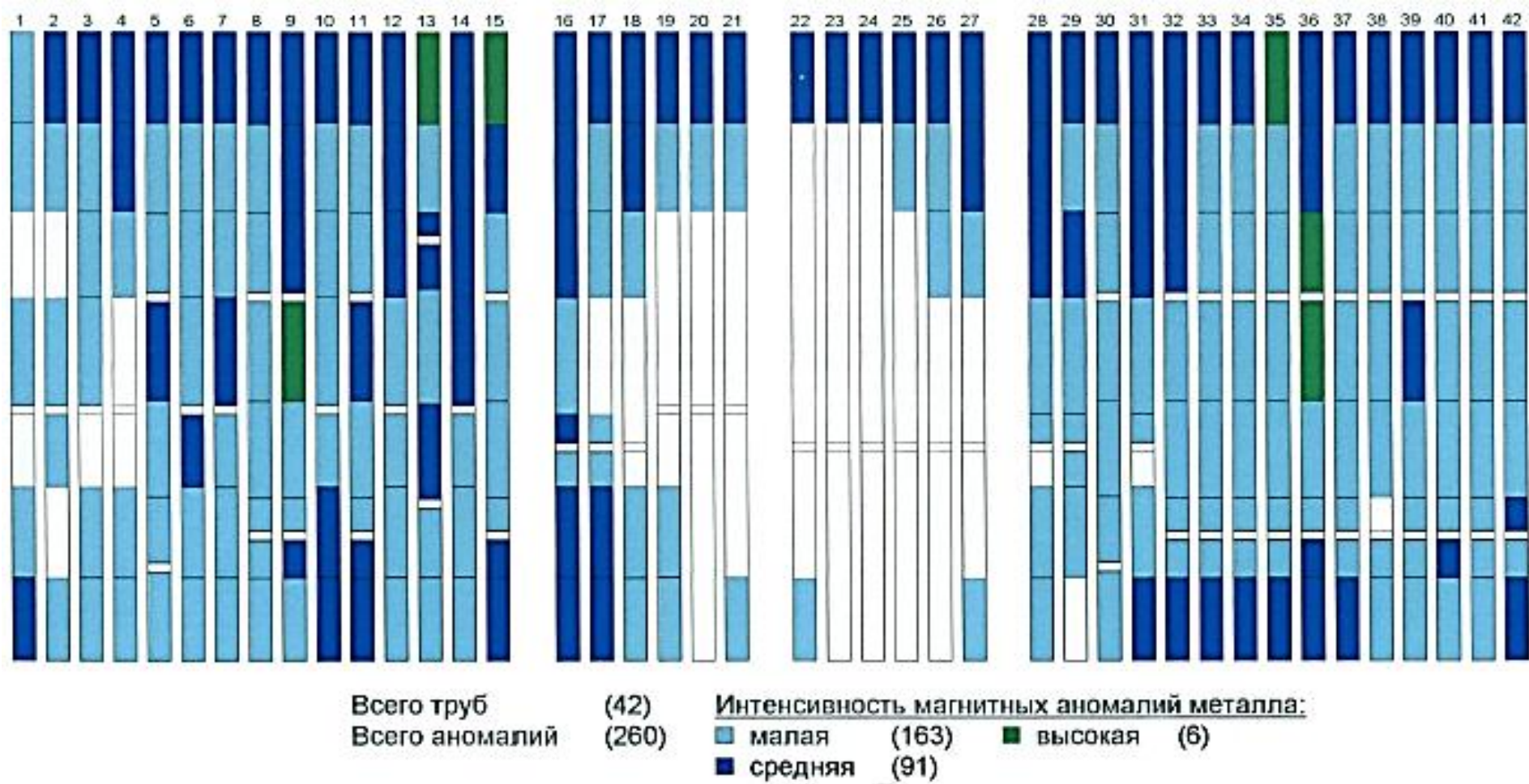


Рисунок 36 – Картограмма 1. Ряд 4

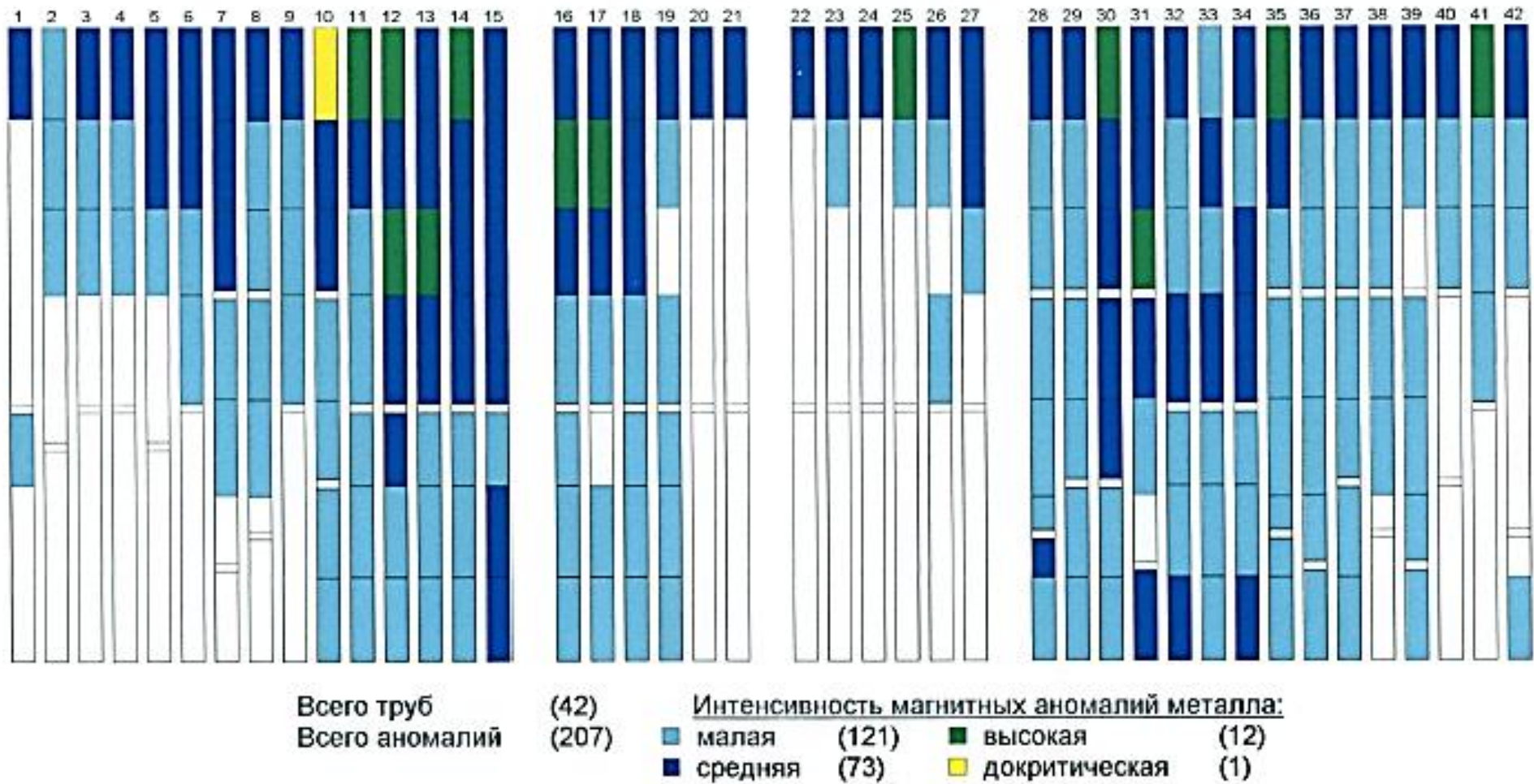


Рисунок 37 – Картограмма 1. Ряд 5

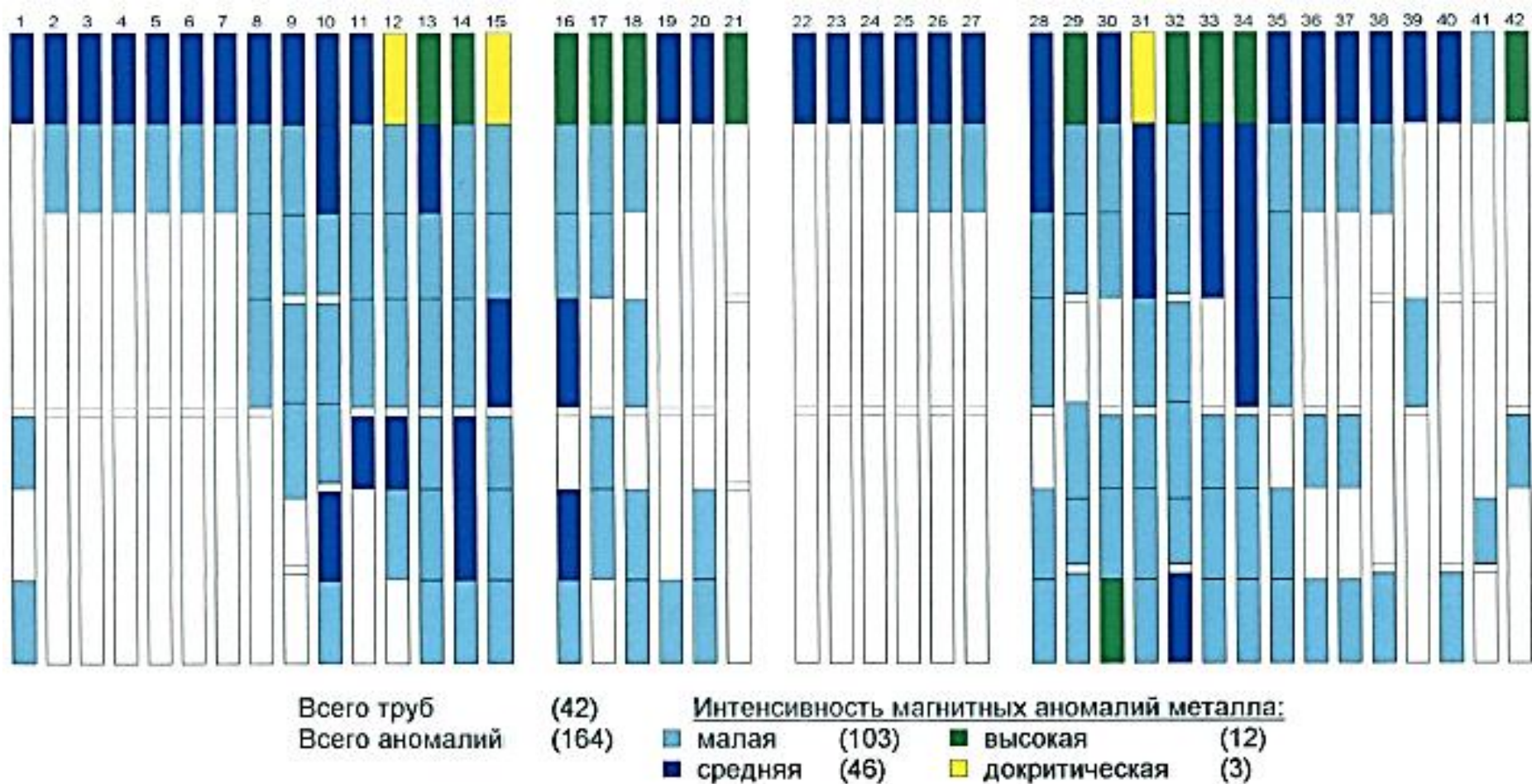


Рисунок 38 – Картограмма 1. Ряд 6



Структура основного металла участка трубы претерпевает фазовое превращение, что фиксируется при вихретоковом обследовании трубы. По нашим оценкам, глубина поверхностного слоя, подвергшегося заметным структурным изменениям, на момент настоящего обследования не превышает 2,0 мм (рисунок 39).

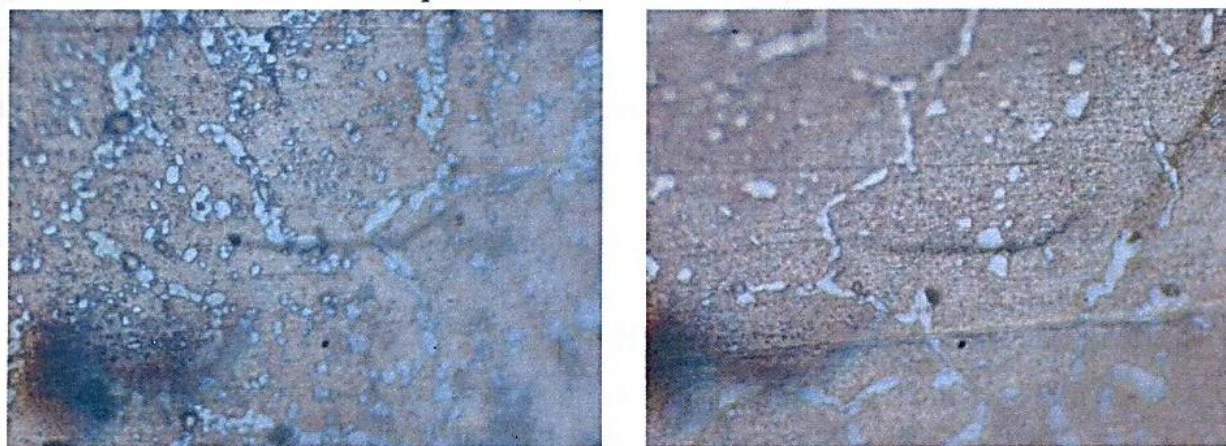
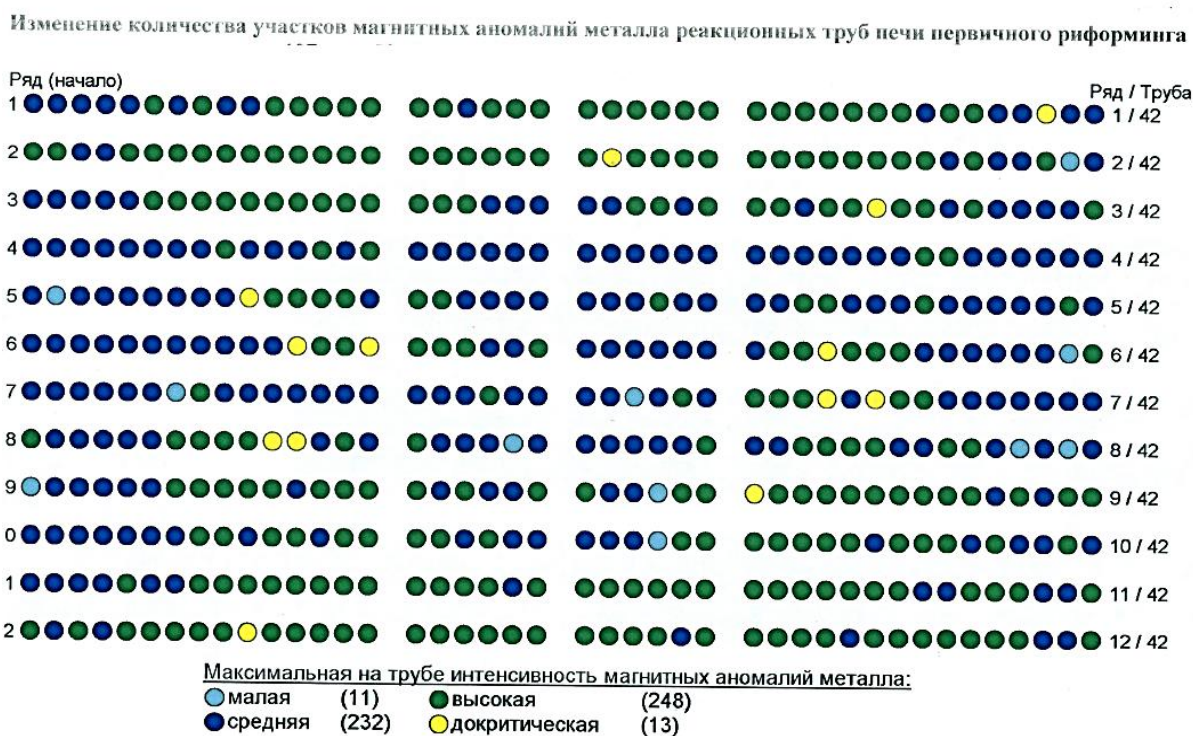


Рисунок 39 – Микроструктура основного металла реакционной трубы в зоне магнитной аномалии

На всех трубах печи выявлена зона структурных аномалий металла, расположенная в верхней части печи, граничащей со сводом. Ее протяженность – не более 500 мм. Степень магнитной аномальности металла в потолочной части печи – от незначительной до докритической. Наличие магнитных аномалий металла в потолочной части печи не характерно для печей риформинга аммиака. Данная зона структурных аномалий металла также фиксировалась при предыдущих вихретоковых обследованиях.

Расположение участков аномалий металла имеет зонный характер: большинство участков с магнитными аномалиями металла выявлено на первом патрубке реакционных труб, а также трубах крайних рядов: 1, 2, 11 и 12 рядах. Максимальная по интенсивности структурная аномалия металла выявлена в верхней части 31-ой трубы 6-го ряда.

Сравнение результатов настоящего и предыдущего обследований свидетельствует о небольшом росте количества участков структурных аномалий металла. Однако произошел рост количества участков структурных аномалий металла средней, высокой и докритической интенсивности (рисунок 40).



Год проведения обследования реакционных труб	Интенсивность магнитных аномалий металла	Количество участков магнитных аномалий металла												Общее количество аномалий металла
		Номер ряда												
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
2017	малая	93	102	157	196	129	99	123	143	142	141	123	30	1516
	средняя	98	124	89	42	52	32	36	41	86	101	106	152	959
	высокая	79	66	16	4	6	10	8	12	16	17	36	79	349
	докритическая	0	0	0	0	1	2	0	2	1	0	0	1	7
Настоящее время	малая	53	68	102	163	121	106	89	101	86	69	57	24	1038
	средняя	135	112	115	91	73	46	46	59	94	139	141	163	1214
	высокая	84	111	45	8	12	12	12	16	46	46	76	101	569
	докритическая	1	2	1	0	1	3	2	2	1	0	0	1	14
Изменение количества участков магнитных аномалий металла	малая	-42	-34	-55	-27	-8	4	-36	-40	-56	-72	-66	-46	-478
	средняя	37	-12	26	49	21	14	10	18	8	38	35	11	255
	высокая	5	45	29	4	6	2	4	4	30	29	40	22	220
	докритическая	1	2	1	0	0	1	2	0	0	0	0	0	7

Рисунок 40 – Изменение количества участков магнитных аномалий с момента предыдущей проверки

При вихретоковом обследовании основного металла на отдельных участках реакционных труб выявлена незначительная разнотолщинность (отклонение толщины стенки от номинального значения). Наибольшее количество реакционных труб, имеющих разнотолщинность стенок, выявлено на седьмом ряду.

Визуальный осмотр труб показал наличие участков перегрева труб.

Выводы по результатам диагностики реакционных труб:

- фактическое состояние основного металла и сварных швов реакционных труб печи первичного риформинга по данным вихретокового обследования неудовлетворительные;
- при вихретоковом обследовании основного металла наружные трещины различной глубины выявлены на восьми реакционных трубах. Глубина выявленных трещин по оценкам выполнявших капиллярное обследование специалистов составляет от 0,4-5,0 мм. По сравнению с результатами вихретокового обследования зафиксировано увеличение числа выявленных наружных трещин с 6 до 8. При этом максимальная глубина выявленных трещин с 1 до 5 мм;
- на большинстве патрубков реакционных труб печи выявлены структурные аномалии в поверхностном слое металла. Степень карбидизации металла большинства патрубков реакционных труб средняя. Однако выявлено большое количество участков труб со структурными изменениями высокой интенсивности. Наибольший прирост количества участков и интенсивности магнитных аномалий металла выявлен в средней части реакционных труб печи. Зафиксировано появление локальных участков с магнитными аномалиями металла высокой интенсивности;
- на нескольких реакционных трубах выявлены поверхностные дефекты в виде утончения металла и пор;

- при вихревом обследовании сварных швов реакционных труб дефектов типа трещина не выявлено.

#### **4 Способы снижения количества деформаций реакционных труб печи риформинга природного газа**

##### **4.1 Рекомендации по устранению выявленных дефектов реакционных труб**

На основании полученных данных рекомендуем следующее:

- а) произвести точную оценку глубины выявленных трещин путем выборки металла. На основании произведенной оценки принять решение о необходимости их ремонта;
- б) к образовательному ремонту рекомендованы три следующие реакционные трубы:
  - 2 ряд 20 труба (1-ый патрубок),
  - 3 ряд 8 труба (2-ой патрубок),
  - 5 ряд 41 труба (1-ый патрубок).

На данных реакционных трубах выявлены самые глубокие и протяженные трещины;

- в) к желательному ремонту рекомендованы четыре следующие реакционные трубы:
  - 2 ряд 13 труба (1-ый патрубок),
  - 5 ряд 39 труба (3-ий патрубок),
  - 7 ряд 37 труба (1-ый патрубок),
  - 12 ряд 21 труба (2-ой патрубок).

- г) учитывая наличие реакционных труб со структурными аномалиями металла, строго соблюдать температурный режим печи, не допускать локального перегрева труб и ударных нагрузок;

- д) для предотвращения перегрева труб произвести настройку горелок печи и проверку количества и активности катализатора;
- е) во время эксплуатации печи производить регулярные замеры температуры реакционных труб с помощью пирометра, обратив особое внимание на верхнюю часть труб, граничащую со сводом;
- ж) учитывая 18-летний срок эксплуатации печи риформинга и фактическое состояние металла реакционных труб рекомендуется замена реакционных труб в очередной капитальный ремонт цеха;
- и) при невыполнении пункта б настоящих рекомендаций при соблюдении технологических режимов эксплуатации печи риформинга в очередной капитальный ремонт цеха рекомендуется:
  - провести вихретоковое обследование реакционных труб печи;
  - для оценки фактического состояния металла реакционных труб провести металлографическое обследование участка трубы, имеющего магнитную аномалию металла докритической интенсивности.

#### **4.2 Возможные способы оптимизации работы трубчатой печи**

В представленной работе выполнен патентный поиск [2, 7-12, 15], результаты которого сведены в таблицу 2.

Одним из возможных вариантов оптимизации работы трубчатой печи, предлагаемым в вышеперечисленных патентах, является замена действующих реакционных труб на трубы из нового аустенитного сплава. Конструкция предлагаемых труб отличается меньшей толщиной стенок и высокой жаропрочностью, что по результатам промышленных испытаний позволяет увеличить подачу природного газа в печь, а также поддерживать требуемую температуру процесса без опасений образования точек локального перегрева внутри трубы.

Таблица 2 – Патентный поиск

Патент	Год издания	Авторы	Наименование
РФ 2357919	2009	Обысов А.В., Соколов С.М., Дульнев А.В. и др.	Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья.
РФ 2393260	2009	Афанасьев С. В., Махлай С. В., Рощенко О. С.	Жаропрочный сплав
RU2535826C2	2014	Афанасьев С. В., Махлай С. В., Калинин С. А. и др.	Способ получения синтез-газа путем паровой конверсии углеводородов
РФ 2664526	2018	Сергеев С.П., Афанасьев С.В.	Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов.

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 ХН33БС, легированный микродобавками. 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.

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.

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.

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

Другой возможный способ снижения риска выхода из строя реакционных труб является использование катализатора шарообразной формы.

На сегодняшний день в качестве катализатора первичного риформинга природного газа на установках используется катализаторы Katalco KATALCO™ 25-4Q и KATALCO™ 57-4Q, который представляет собой 18% мас. оксид никеля, нанесенный на CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, компании Johnson Matthey. Общий вид гранул катализатора представлен на рисунке 41.



Рисунок 41 – Общий вид гранул катализатора KATALCO™

Катализатор представляет собой слабощелочной катализатор на основе оксида никеля на алюминатной основе. Эти катализаторы производятся в различных размерах, что позволяет обеспечить оптимальную загрузку риформера для каждой конкретной установки. Выбор правильного катализатора имеет важное значение для хорошей работы парового риформера. Ниже приведены некоторые общие рекомендации.

Типичная загрузка катализатора зависит от производимого продукта и типа риформера, однако можно сделать некоторые обобщения, которые позволят оператору определить оптимальную загрузку катализатора для риформера. В целом, катализатор серии KATALCO 25 необходимо использовать на входе трубы парового риформинга (40-50%, всей загрузки) где условия более сложные. Это может быть там, где отношение пара к углероду низкое, тепловой поток высокий или имеется более высокое содержание углеводородов C2+.



Характеристики данных катализаторов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Характеристики катализаторов KATALCO™ 25-4Q и KATALCO™ 57-4Q

Показатель	Ед. изм.	25-4Q	57-4Q
Внешний вид		Цилиндры с 4 отверстиями с 4 канавками и закругленными краями	
Длина	мм	17,5	17,5
Диаметр	мм	13	13
Диаметр отверстий	мм	3,3	3,3
Насыпная плотность	кг/м <sup>3</sup>	870	850

3D модель расположения катализатора в реакционных трубах представлена на рисунке 42.

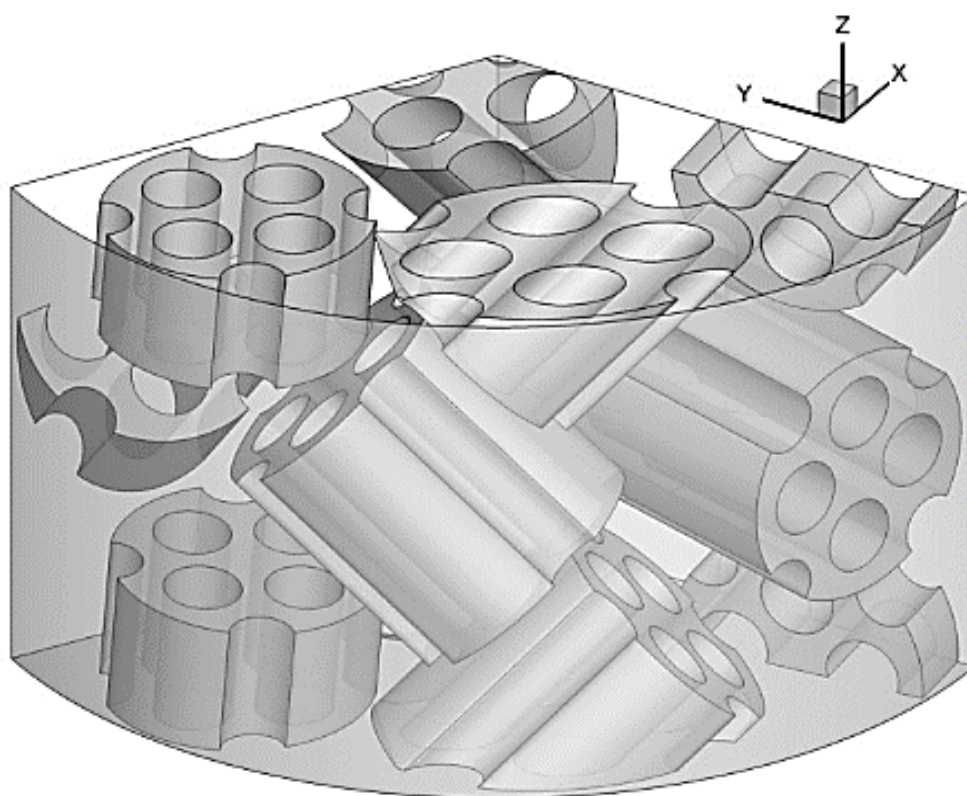


Рисунок 42 – Расположение катализатора внутри реакционных труб

В целом, геометрия с 4 отверстиями и канавками обеспечивает высокую площадь поверхности для реакции, высокую долю пустот для низких перепадов давления и равномерную температуру в реакторе за счет немного более высокой температуры стенок трубки. Однако в предоставленных данных не учтены механические характеристики катализатора, а именно прочность геометрии. Со временем частицы катализатора измельчаются внутри слоя реактора и в конечном итоге забивают его. Таким образом, оптимальная конструкция катализатора должна обладать высокой прочностью.

При пуске были отмечены стабильная активация всего объема катализатора, его быстрый запуск. При работе не выявлено наличия локальных перегревов реакционных труб.

Однако согласно данным работы агрегата аммиака регулярно проводится замена вышедших из строя реакционных труб печи из-за локального перегрева.

В работах [5, 15, 34, 35] приводится опыт успешного промышленного применения отечественного катализатора НИАП-03-01Ш в процессе парового каталитического риформинга природного газа.

Особенностью катализатора НИАП-03-01Ш является его шарообразная форма. Характеристики катализатора представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Характеристика катализатора НИАП-03-01Ш

Показатель	Ед. изм.	НИАП-03-01Ш
Внешний вид	Гранулы шаровидной формы с семью отверстиями	
Размеры:		
Диаметр частицы	мм	15,9ь
Диаметр отверстий	мм	3,2
Насыпная плотность	кг/дм <sup>3</sup>	0,9
Механическая прочность при раздавливании	Н не менее	400

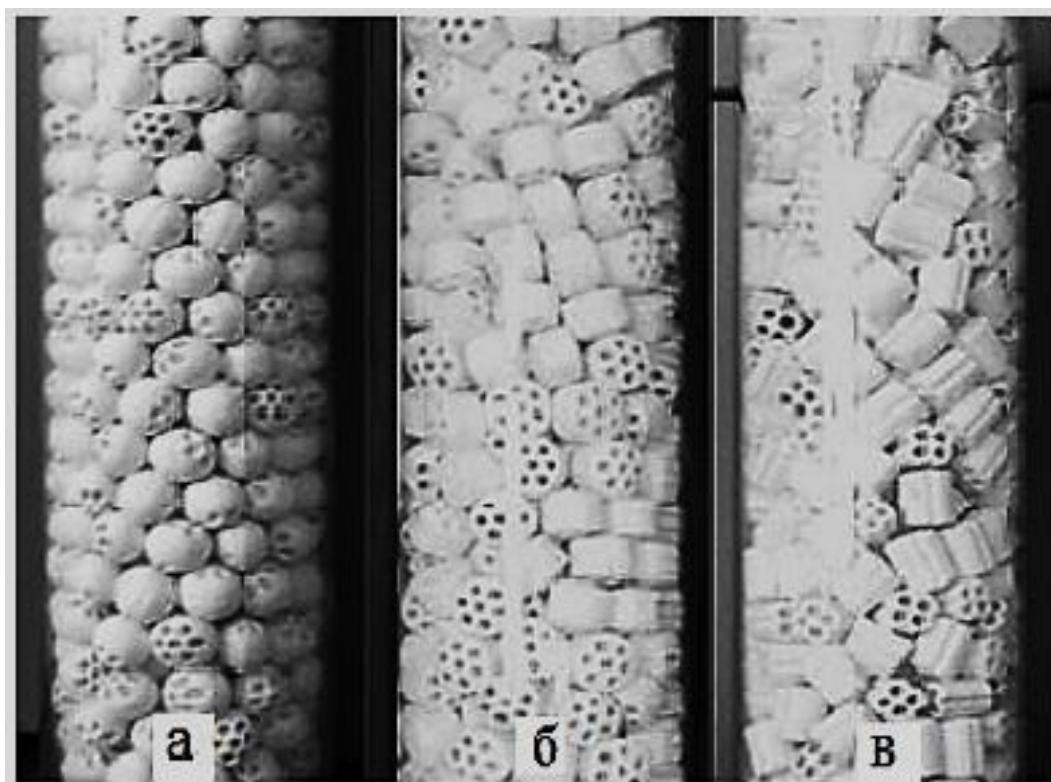
Согласно данным производителя уникальная форма гранул катализатора позволяет значительно снизить перепад давления по трубчатой печи, уменьшить температуру труб, повысить нагрузку по природному газу. Катализатор легко засыпается в реакционные трубы, формируя максимально однородный слой, способствующий тепло- и массопередаче. Слой катализатора легко перемещается, подобно жидкости, при тепловом сужении труб во время их охлаждения.

Внешний вид катализатора НИАП-03-01Ш представлен на рисунке 43.



Рисунок 43 – Гранулы НИАП-03-01Ш

Сравнение загрузок катализаторов разной формы представлено на рисунке 14.



а – шарообразные гранулы; б – цилиндрические гранулы; в – цилиндрические гранулы с внешними канавками

Рисунок 44 – Размещение различных форм катализаторов в реакторных трубах

На рисунке 44 видно, что шарообразная форма гранул дает наиболее равномерную загрузку.

Результаты промышленного опыта использования катализатора НИАП-03-01Ш в печи риформинга по сравнению с катализатором цилиндрической формы с выпуклыми торцами НИАП-03-01 представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты испытаний катализаторов различных форм

Марка	Форма гранул	Перепад давления, ат	Пар : газ	Остаточное содержание метана, % об.	Температура газа на выходе, °С
НИАП-03-01	цилиндрическая	2,6	3,7	10,4	790
НИАП-03-01Ш	шарообразная	1,4	3,6	9,5	760-780

Из таблицы видно, что при одинаковой нагрузке по природному газу и близком соотношении пар/газ катализатор в форме перфорированного шара обеспечивает низкий перепад давлений по печи риформинга, высокую активность при пониженной температуре газа на выходе из печи.

Оба предложенных способа модернизации печи риформинга направлены на снижение перепада температур между стенкой реакционной трубы и каталитическим слоем, что позволит снизить риск локального перегрева материала трубы и, следовательно, риски деформации труб.

## Заключение

В представленной магистерской диссертации рассматривалось воздействия пароуглекислотной конверсии на возникновение дефектов реакционных труб печи риформинга.

Были изучены конструкционные особенности печей риформинга природного газа, а также реакционных труб печи. Трубные секции печей эксплуатируются при температуре стенок 750-900°C и расчетным давлением 2,0-3,0 МПа. При такой температуре микроструктура материала подвергается необратимым изменениям, характер которых и определяет долговечность реакционных труб печи.

Проведен анализ данных о возможных деформациях реакционных труб риформинга природного газа в процессе эксплуатации печи в условиях нормального технологического режима. Определено, что деформации формы, микроструктуры материала трубы, а также образование трещин на поверхности трубы связаны прежде всего с наличием зон локального перегрева материала.

В процессе специальной диагностики методом вихретокового анализа сварных швов и металла реакционных труб были выявлены реальные деформации. Определены возможные причины их возникновения.

Разработаны рекомендации по снижению количества деформаций реакционных труб печи риформинга природного газа.

Предложены возможные способы модернизации действующей технологии, направленные на увеличение срока эксплуатации реакционных труб печи за счет снижения температуры процесса и улучшения гидродинамических характеристик потока газа.

## Список используемых источников

1. Андреева, М.М. Оценка оптимальных параметров работы печи пиролиза этана: автореферат дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / Андреева Мария Михайловна. – Казань, 2008. – 16 с.
2. Афанасьев С.В., Махлай С.В., Обысов А.В., Дульнев А.В., Сергеев С.П., Рощенко О.С. Патент РФ 2535826 (Опуб. 20.12.14 г.). Способ получения синтез-газа паровой конверсией углеводородов.
3. Баязитов, М.И. Повышение долговечности змеевиков трубчатых печей: дис. канд. техн. наук: 05.04.09– Уфа, 1998. – 189 с.
4. Власов, Н.М. Водородная проницаемость металлов при наличии внутренних напряжений / Н.М. Власов, И.И. Федик // Тяжелое машиностроение. – 2007. – № 3. – С. 15–18.
5. Гартман В.Л., Обысов А.В. Тенденции развития формы катализаторов конверсии углеводородов / Башкирский химический журнал. «Коршуновские чтения», 2012. - Том 19. – №5. - с.
6. Зотова, И.Э. Влияние риформинга на долговечность реакционных труб печи DP600 // Сварка, пайка и родственные процессы-2020 : XVI студ. науч.-техн. конф. : сб. материалов / под ред. В.В.Ельцова, А.С.Климова. – Тольятти : Изд-во ТГУ, 2020. – с. 29 – 31.
7. 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.
8. 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.
9. 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.

10. Патент на изобретение RU №2533072 Жаропрочный сплав. МПК C22C 30/00, C22C 38/50. № 2013146700. Заявл. 18.10.13, опубл.20.11.14. №3.

11. 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.

12. Патент РФ 2357919. Способ получения синтез-газа, обогащенного водородом и монооксидом углерода, путем каталитического риформинга углеводородсодержащего сырья.

13. Работа на максимальной производительности с системой TFM регулирования печи риформинга Топсе / [Электронный ресурс]. URL : [https://www.topsoe.com/sites/default/files/tehnologiya\\_monitoringa\\_pechey\\_rifor\\_minga\\_topse.pdf](https://www.topsoe.com/sites/default/files/tehnologiya_monitoringa_pechey_rifor_minga_topse.pdf) (Дата обращения: 15.01.2020)

14. Сергеев С.П., Афанасьев С.В. Патент РФ 2664526 Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов. Опубл. 20.08.18 г.

15. Энергосберегающий унифицированный способ генерации синтез-газа из углеводородов / [Электронный ресурс] : <https://chemtech.ru/jenergoberegajushhij-unificirovannyj-sposob-generacii-sintez-gaza-iz-uglevodorodov/> (Дата обращения: 14.08.2019)

16. Analysis and Behavior of Steel Pipe Welded Lap Joints in Geohazard Areas / Spyros A. Karamanos, Evangelia Koritsa, Brent Keil. - Pipelines 2015. P. 349-364.

17. Analysis of tube bending deformation in petrochemical heater furnacetubes / Yufeng Ye, Xingyang Chen, Haoping Xie. - Journal of Physics: ConferenceSeries.URL:[file:///C:/Users/%D0%9E%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D1%8C%D0%BA%D0%B0/Downloads/Analysis\\_of\\_tube\\_bending\\_deformation\\_in\\_petrochemi.pdf](file:///C:/Users/%D0%9E%D0%BB%D0%B5%D0%BD%D1%8C%D0%BA%D0%B0/Downloads/Analysis_of_tube_bending_deformation_in_petrochemi.pdf) (Дата обращения: 14.08.2019)

18. API STANDART 530, fourth edition, oktober 1996. Calculation of Heater-tube Thickness in Petroleum Refineries.



19. Bakhshi, S.R. The effect of siliconizing and Borosiliconizing Processes on Microstructure and Morphology of Carbon Steel Surface Layers / S.R. Bakhshi, M. Salehi, F. Ashrafizadesh // Esteghlal Journal of Engineering. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://asgard-service.com/terms/asfaltomolotoparafinovye-otlozheniya-aspo/> (Дата обращения: 03.09.2021)

20. Barnett D and Wu D: “Flue-gas circulation and heat distribution in reformer furnaces”, AIChE Ammonia Safety Symposium (2001).

21. Ching, J. Equivalence between reliability and factor of safety / J. Ching // Probabilistic Engineering. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.energyland.info/news-show-neft\\_gaz-37305](http://www.energyland.info/news-show-neft_gaz-37305) (Дата обращения: 03.09.2021)

22. Dennis A. Snow. Plant Engineer's Reference Book / 2nd Edition. - Elsevier Ltd., 2003. – 864 p.

22. Einsfeld R.A. Buckling analysis of high-temperature pressurized pipelines with soil-structure interaction / R.A. Einsfeld, D.W. Murray, N.Yoosef-Ghodsi // J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.металлоизделия-33.рф/stati-metalloizdeliya/288-korrozionnoe-rastreskivanie-podnapryazheniem.html>

23. Garbiak M., Piekarski B. Phases in austenitic cast steels. Defect Diffus. Forum 326/328, 215–220 (2012)

24. Grabke, H.J. Carburization, carbide formation, metal dusting, coking / H.J. Grabke // Materiali in Technologije. – 2002. – Vol. 36, – № 6. – pp. 297–304.

25. High-temperature characteristics of stainless steels / A DESIGNERS' HANDBOOK SERIES No 9004. - American Iron And Steel Institute, 2011. – 47 p.

26. Jens R. Rostrup-Nielsen. Large-scale Hydrogen Production/ Tapsoe technologies.URL:[https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe\\_large\\_scale\\_hydrogen\\_produc.pdf](https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_large_scale_hydrogen_produc.pdf)

27. Jensen PB, Pattabathula V, Maule S, Bacon J and Pasaribu D: “ High emissivity ceramic coating of furnace walls in tubular reformers”, AIChE,(2012).

28. Matthey J. Eighty Years of Steam Reforming / URL :  
file:///C:/Users/E.Bisheva/Downloads/263-269-jmtr-oct16.pdf

29. Pressure, Temperature and Dwell Time Effects on Fatigue Life in 304 Stainless Steel using a R5-based Mechanistic Fatigue Model / T. O. Erinosh, P. Lia, C. E. Trumana. - Procedia Engineering 160 (2016), 191 – 198.

30. Reformer performance and tube life management / STEAM METHANE REFORMING / Nitrogen+Syngas 339 | January -February 2016. URL :  
<https://www.questintegrity.com/assets/PDFs/Articles-2016/reformer-performance-and-tube-life-management-contributor%20james-widrig.pdf> (Дата обращения: 03.09.2021)

31. Rupani and Barai. Influence of Welding Sequence on Distortion of Circumferential Pipe Joint—A Review. Journal of Production Research and Management. 2016; 6(1).

32. Schnaas, A. Oxidation of Metals / A. Schnaas, H.J. Grabke. – 1978. – Vol. 12. – 387 p.

33. Steam-hydrocarbon reformer furnace design / Foster weeler. URL :  
<https://www.yumpu.com/en/document/read/36292586/steam-hydrocarbon-reformer-furnace-design-foster-wheeler> (Дата обращения: 23.11.2020)

34. Tawancy H. M. Damage Analysis of Catalyst Tube of a Reformer Furnace Used in Hydrogen Production / Metallography, Microstructure, and Analysis volume 1, pages 199–207 (2012).

35. Zakirnichnaya, M.M. The change of structure and tube metal properties of pyrolysis furnace coil in service / M.M. Zakirnichnaya, A.G. Chirkova // Oil & Gas Journal. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.spe.org/en/ogf/ogf-article-detail/?art=192> (Дата обращения: 23.11.2020)