

Walenty Jasiński*

ZUT w Szczecinie, Szczecin

Ocena trwałości resztkowej rur katalitycznych reformerów amoniaku badaniami NDT

Assessment of residual life of ammonia reformers catalytic pipes by NDT test

ABSTRACT

The article presents the results of the stability of the microstructure and properties of catalytic cast pipes in steam reforming conditions. The growing prices of catalytic pipes have resulted in the attempts to prolong of the pipe work above 100,000 h stability. Increasing the time and temperature of operating causes coalescence and coagulation of secondary carbides reducing thus the creep resistance of the alloy. Currently there is no definite and commonly used method to assess the degree of degradation of the microstructure and properties of catalytic pipes. The destructive test methods of catalytic pipes are usually reduced to the assessment of the effects of metallographic creeping process, i.e. relative volume and distribution of mikrovoids on the pipe wall section, as well as evaluating the mechanical properties of steel. These methods generally give a clear assessment but require disassembly for testing pipes and replacement with new ones. The author developed the regression which show a significant dependence of mechanical properties (R_m , A_5 , KCU 2) on the operating parameters of the reformer (P_{LM} , σ) and hardness HB cast IN 519. The equations have been applied to assess the possibility of using non-destructive testing for the assessment of the degree of degradation of the catalyst steel pipe.

Keywords: reforming; Fe-Ni-Cr alloys; microstructure

STRESZCZENIE

W artykule przedstawiono wyniki badań stabilności mikrostruktury i właściwości staliwa rur katalitycznych w warunkach reformingu parowego. Wzrastające ceny rur katalitycznych doprowadziły do analizy możliwości przedłużenia czasu eksploatacji rur powyżej projektowej trwałości 100000 h. Zwiększenie czasu i temperatury eksploatacji powoduje koalescencję i koagulację węglików wtórnych, a tym samym zmniejszenie odporności na pełzanie stopu. Obecnie brak jest jednoznacznej i powszechnie stosowanej metody oceny stopnia degradacji mikrostruktury i właściwości staliwa rur katalitycznych. Niszczące metody badań rur katalitycznych sprowadzają się zwykle do oceny metalograficznej efektów procesu pełzania, tzn. objętości względnej i rozmieszczenie mikropęknięć na przekroju ścianek rur, a także ocenę właściwości mechanicznych staliwa. Metody te dają na ogół jednoznaczną ocenę ale wymagają demontażu rur do badań i zastąpienie ich nowymi. Wykorzystując opracowane równania regresji wykazujące istotną statystycznie zależność właściwości mechanicznych (R_m , A_5 , KCU2) od parametrów eksploatacyjnych reformera (P_{LM} , σ) i twardości HB staliwa IN 519, wykazano możliwość zastosowania badań nieniszczących do oceny stopnia degradacji staliwa rur katalitycznych.

Słowa Kluczowe: reforming, stopy Fe-Cr-Ni, mikrostruktura



Profesor

Walenty Jasiński

1. Wstęp

Światowy wzrost konsumpcji energii wywołany rozwojem cywilizacji spowodował uszczuplenie jej zasobów i globalne ocieplenie klimatu. Obecnie ok. 90% całkowitego zapotrzebowania energii jest wytwarzane z paliw kopalnych. Spalanie tych paliw połączone jest z wydzielaniem dużych ilości dwutlenku węgla, istotnie odpowiedzialnego za efekt cieplarniany. Dlatego większość prowadzonych analiz wskazuje, że w perspektywie najbliższych kilkudziesięciu lat, wodór może stać się podstawowym nośnikiem energii stwarzając jednocześnie przyjazny środowisku system energetyczny. Obecnie ok. 90% światowej produkcji wodoru jest wytwarzane w procesie reformingu parowego z zastosowaniem gazu ziemnego jako surowca podstawowego. Proces konwersji węgłowodoru parą wodną prowadzony jest w temperaturze ok. 800 °C w reformerze (rury wykonane ze staliwa austenitycznego umieszczone pionowo w komorze

pieca wypełnione są pierścieniami ceramicznymi z naniesionym katalizatorem - stop na osnowie niklu). W celu zwiększenia efektywności energetycznej procesu konwersja prowadzona jest przy ciśnieniu 3 ÷ 4 MPa oraz przy stałej tendencji podwyższania temperatury konwersji do 950 °C [1-3]. Długotrwała eksploatacja rur w takich warunkach doprowadza do degradacji mikrostruktury i właściwości staliwa, a w konsekwencji do stanu awaryjnego z wyłączeniem reformera z produkcji włącznie. Wzrastające ceny rur katalitycznych doprowadziły do analizy możliwości przedłużenia czasu eksploatacji rur powyżej projektowej trwałości 100000 h. Jeżeli tak, to w jakim stopniu i na podstawie jakich kryteriów ?

Inspiracją do podjęcia tematu niniejszej pracy jest brak metody ilościowej oceny stopnia degradacji materiału rur katalitycznych pozwalającej na jednoznaczne określenie ich trwałości resztkowej w warunkach eksploatacyjnych. Obecnie diagnostykę stanu rur katalitycznych prowadzi się różnymi nieporównywalnymi metodami. Konsekwencją braku ogólnie przyjętej metodyki postępowania przy ocenie trwałości resztkowej materiału rur katalitycznych jest ich przedwczesna wymiana lub doprowadzenie do katastroficznych awarii wskutek utraty szczelności rur.

W efekcie prowadzonych badań ustalono oddziaływanie parametrów eksploatacyjnych na skład fazowy i mikrostrukturę staliwa, a tym samym na jego właściwości mechaniczne. Zmiana morfologii składników mikrostruktury staliwa w funkcji temperatury i czasu pracy rur umożliwiła określenie rodzaju i kinetyki przemian fazowych w warunkach eksploatacji. Rozwiązanie

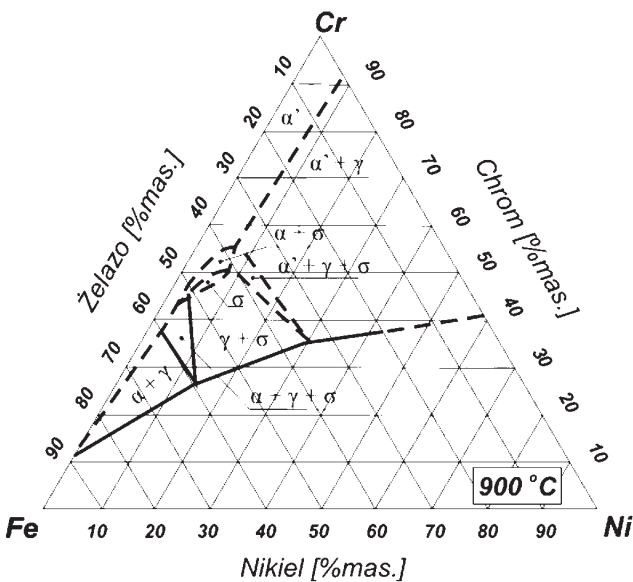
* Autor korespondencyjny. E-mail: walenty.jasinski@zut.edu.pl

tych zagadnień badawczych stanowi istotne uzupełnienie stanu wiedzy z zakresu stabilności mikrostruktury i właściwości żaroodpornego staliwa w warunkach pracy parowego reformingu. Umożliwiło także opracowanie wiarygodnej metody oceny stanu staliwa rur katalitycznych w funkcji czasu eksploatacji.

2. Staliwa stosowane w reformingu

Postęp technologii przemysłu chemicznego, petrochemicznego i energetycznego uwarunkowany jest rozwojem materiałów odpornych na agresywne oddziaływanie środowisk ich pracy. Dobra żaroodporność i żarowytrzymałość tworzyw metalicznych determinuje rozwój wielu gałęzi przemysłu chemicznego. Nadstopy niklu, kobaltu i żelaza charakteryzują się dużą żaroodpornością lub żarowytrzymałością, zachowują stabilne właściwości użytkowe. Powszechnie przyjmuje się, że nadstopy przystosowane są do pracy w temperaturze powyżej 816 °C, (1500 F) [4, 5].

Obecnie zwiększa się zainteresowanie nadstopami żelaza – także ze względów ekonomicznych. Podstawą opracowania nadstopu żelaza był skład chemiczny i mikrostruktura stali austenitycznej 18-8. Pierwsze gatunki stopu na osnowie żelaza charakteryzowały się dobrą plastycznością i były stopami do przeróbki plastycznej [6, 7]. Stopy odlewnicze, o większej żaroodporności i żarowytrzymałości, stosowano jako uzupełnienie dla wytwarzania elementów i urządzeń o złożonym kształcie. W obecnie stosowanych gatunkach nadstopów wykorzystywane jest synergiczne oddziaływanie dodatków stopowych na ich właściwości. Dobór składu chemicznego nadstopu umożliwia jego umocnienie roztworowe i wydzieleniowe zarówno osnowy jak i granic ziaren (Rys. 1).

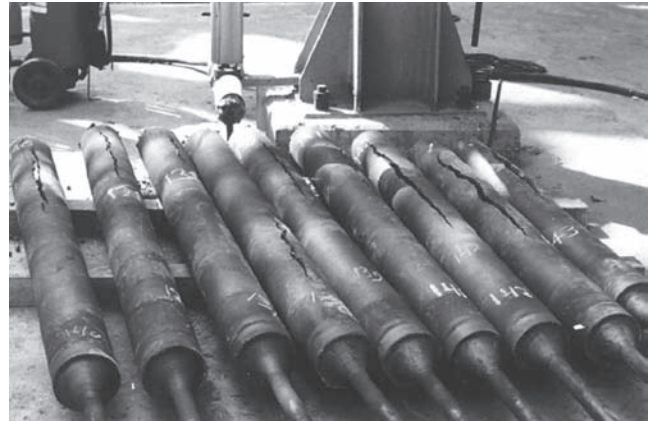


Rys. 1. Układ równowagi fazowej Fe - Ni - Cr w temp. 900 °C [4]
Fig. 1. A system phase balance Fe - Ni - Cr at 900 °C [4]

Wydzielenia faz międzymetalicznych o dużej dyspersji zapewniają dobrą odporność na pełzanie [8]. Morfologia składników mikrostruktury staliwa ulega zmianie w czasie pierwszych kilku godzin eksploatacji [9, 10]. W przesyconym roztworze stałym austenitycznej osnowy tworzą się węgliki wtórne o dużej dyspersji wewnątrz ziarn austenitu (starzenie). Zwiększenie czasu

i temperatury eksploatacji powoduje koalescencję i koagulację węglików wtórnych a tym samym zmniejszenie odporności na pełzanie stopu [11, 12].

Proces niszczenia rur katalitycznych jest spowodowany przede wszystkim zmiennym w czasie stanem naprężeń cieplnych generowanych warunkami eksploatacji. Odształcenie plastyczne wywołane zjawiskiem pełzania występuje najczęściej na znacznej części obwodu i długości rury. W wyniku procesów dyfuzyjnych podczas pełzania tworzą się pustki, które łącząc się tworzą mikropęknięcia. Finalnym stadium rozwoju mikropęknięć są makropęknięcia wzdłużne rur katalitycznych (Rys. 2).



Rys. 2. Pęknięcia wzdłużne rur katalitycznych [13]
Fig. 2. Longitudinal cracks of catalytic pipes [13]

Ocena stopnia degradacji mikrostruktury materiału rur katalitycznych umożliwi prawidłowe określenie wartości ich trwałości resztkowej i jednocześnie ograniczy liczbę awaryjnych wyłączeń reformera. Obecnie brak jest jednoznacznej i powszechnie stosowanej metody oceny stopnia degradacji mikrostruktury i właściwości staliwa rur katalitycznych. Niszczące metody badań rur katalitycznych sprowadzają się zwykle do oceny metalograficznej efektów procesu pełzania, tzn. objętości względnej i rozmieszczenie mikropustek na przekroju ścianek rur, a także ocenę właściwości mechanicznych staliwa. Metody te dają na ogół jednoznaczną ocenę ale wymagają demontażu rur do badań i zastąpienie ich nowymi.

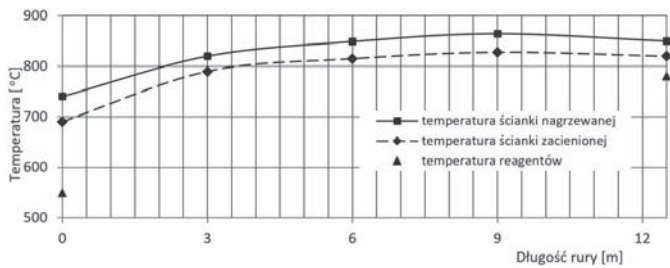
Stosowane są także nieniszczące metody badań rur katalitycznych. Jedną z nich jest prosta metoda oceny makroskopowych objawów pełzania przez pomiar przyrostu obwodu lub średnicy rury [14, 15]. Podstawą innych metod nieniszczących są zmiany właściwości fizycznych staliwa w wyniku przemian fazowych oraz zarodkowania i rozrostu mikropustek [14, 16]. Są skuteczne w ocenie końcowego stadium pełzania stacjonarnego lub początku stadium pełzania przyspieszonego. Nie zapewniają jednak jednoznacznych wyników i muszą być wspomagane innymi metodami badawczymi. Zaletą metod nieniszczących jest prowadzenie badań bez demontażu rur. Rozwój metodyki badań umożliwia ocenę mikrostruktury i twardości staliwa rur katalitycznych „in situ”, w miejscu ich eksploatacji. W energetyce stosowane wzorce mikrostruktury i pomiar twardości są podstawą oceny stopnia degradacji mikrostruktury stali i podstawowym kryterium dopuszczenia do dalszej eksploatacji. Pomiar współczynnika tłumienia fali ultradźwiękowej, w przypadku niemożliwości wycięcia materiału do badań, jest także metodą

oceny stopnia degradacji materiału [14].

3. Wyniki i analiza badań

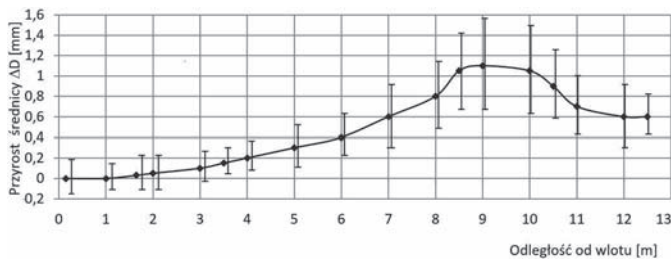
Konieczność dostarczenia energii potrzebnej do endotermicznej reakcji konwersji powoduje zróżnicowanie temperatury pracy rur katalitycznych wzdłuż ich długości (Rys. 3).

Zmiany składu i morfologii składników mikrostruktury w procesie reformingu parowego są funkcją lokalnej temperatury nagrzania materiału rury. Natomiast ciśnienie, środowisko i czas eksploatacji są identyczne dla wszystkich obszarów rury katalitycznej. Makroskopowym efektem procesów pełzaniowych zachodzących w warunkach eksploatacji jest zmiana średnicy rur katalitycznych. Wyniki pomiarów średnicy zewnętrznej rur wykonanych ze staliwa IN 519 (24% Cr, 24% Ni, 1% Nb) po eksploatacji w czasie 120760 h potwierdziły zmiany ich kształtu (Rys. 4). Ustalono, że największy przyrost średnicy występuje w obszarze położonym w odległości 8,5 m od początku rury (Rys. 4).



Rys. 3. Rozkład temperatury na długości rury katalitycznej w reformerze Z.Ch. „POLICE” [17]

Fig. 3. The temperature distribution along the length of the catalyst tubes in the reformer Z.Ch. „POLICE” [17]

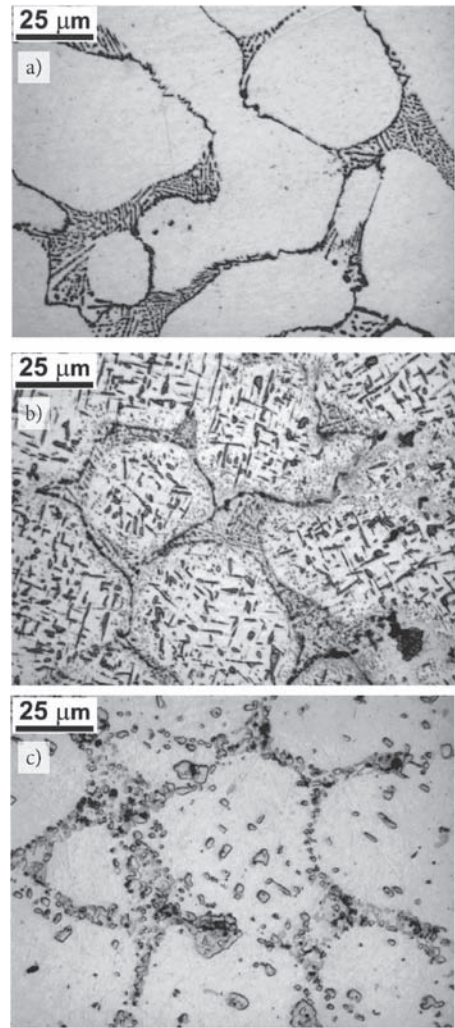


Rys. 4. Przyrost średnicy rur ze staliwa IN 519 wzdłuż ich długości
Fig. 4. Increase diameter of the cast pipe IN 519 along their length

Warunki eksploatacji wpływają na mikrostrukturę i właściwości nadstopów żelaza. Dużą odporność na pełzanie tej grupy stopów zapewnia obecność w mikrostrukturze cząstek faz międzymetalicznych o dużej dyspersji. Są to węgliki pierwotne tworzące siatkę na granicach ziaren austenitu w procesie krystalizacji (Rys. 5a) oraz cząstki faz międzymetalicznych o dużej dyspersji wydzielające się wewnątrz ziaren (Rys. 5b) i ulegające koagulacji w trakcie eksploatacji (Rys. 5c).

Wyniki wykonanych badań właściwości mechanicznych od temperatury i czasu eksploatacji wykazują zależność liniową wyższego stopnia (Rys. 6 - 8).

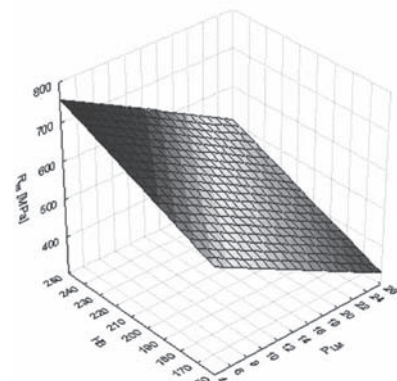
Stwierdzone zależności między mikrostrukturą i właściwościami staliwa rur katalitycznych stały się podstawą opracowania statystycznego wyników badań. Określenie równań regresji wymaga dużej liczby wyników próby statycznej rozciągania próbek



Rys. 5. Mikrostruktura IN519: a) stan lany, b, c) po 120 760 h eksploatacji [17]

Fig. 5. Microstructure IN 519: a) the cast state, b, c) after exploitation 120 760 h [17]

$$R_m \text{ [MPa]} = 304,083 - 11,285 \cdot P_{LM} + 1,9965 \cdot HB \quad R = 0,89$$

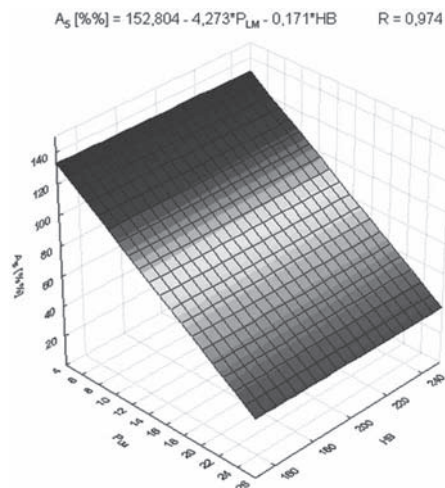


Rys. 6. Zależność wytrzymałości na rozciąganie staliwa IN 519 od parametru Larsona-Millera i twardości Brinella rur w reformerach Z.Ch. „POLICE”

Fig. 6. The dependence of tensile strength cast steel IN 519 on Larson-Miller parameter, and Brinell hardness of tubes in the reformers Z.Ch. „POLICE”

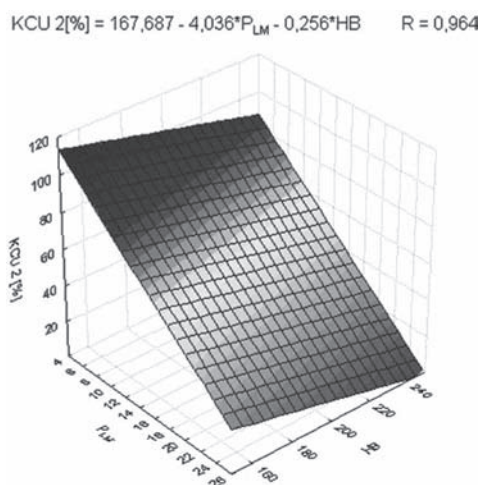
pobranych z rur katalitycznych po różnym czasie prawidłowej pracy reformera. Wysokie koszty demontażu rur do badań

i montażu nowych rur ograniczają możliwości opracowania równań regresji dla dowolnego gatunku staliwa. Przeprowadzona analiza uzyskanych wyników badań wykazała możliwość określenia równań regresji dla znanych parametrów eksploatacji rur katalitycznych IN 519 i ich twardości bez konieczności przeprowadzania statycznej próby rozciągania (Rys. 6 - 8) [17].



Rys. 7. Zależność wydłużenia względnego staliwa IN 519 od parametru Larsona-Millera i twardości Brinella rur w reformerach Z.Ch. „POLICE”

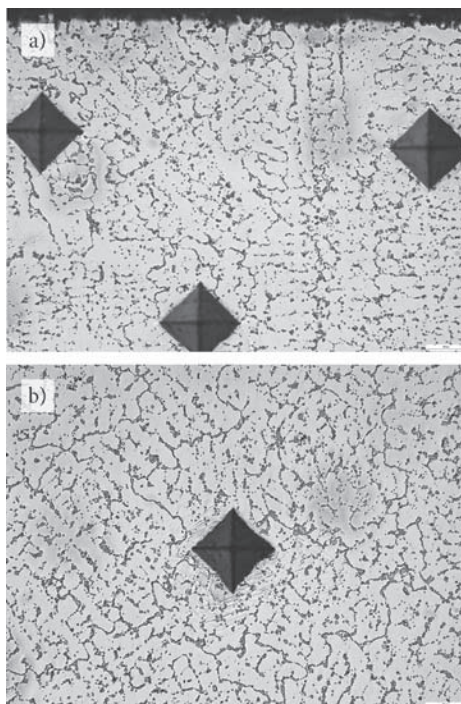
Fig. 7. Dependence of elongation cast steel IN 519 on Larson-Miller parameter and Brinell hardness pipes in the reformers Z.Ch. „POLICE”



Rys. 8. Zależność udarności staliwa IN 519 od parametru Larsona-Millera i twardości Brinella rur w reformerach Z.Ch. „POLICE”

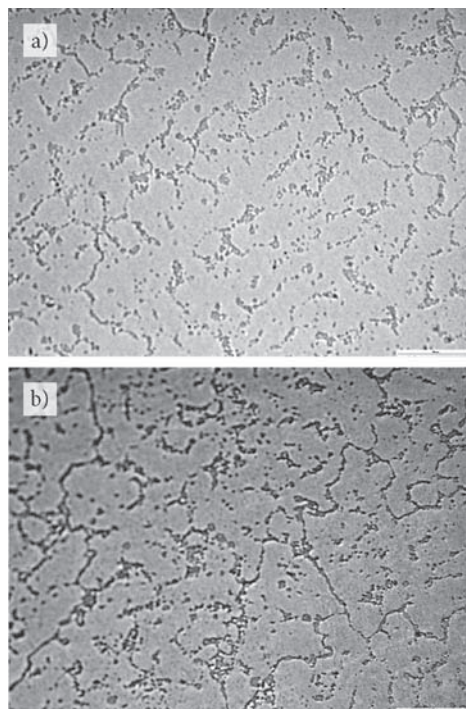
Fig. 8. Dependence of impact strength cast steel IN 519 on Larson-Miller parameter and Brinell hardness pipes in the reformers Z.Ch. „POLICE”

Znaczne możliwości oceny stopnia degradacji staliwa rur katalitycznych stwarzają badania „in situ” w okresie odstawienia reformerów do przeglądów okresowych. Wykonanie łysinki o szerokości kilkunastu milimetrów i długości ok. 50 mm wzdłuż tworzącej rury umożliwia wykonanie replik, pomiarów współczynnika tłumienia i przeprowadzenie pomiarów przenośnym twardościomierzem. Pomiar wykazuje stabilną twardość mikrostruktury staliwa IN 519 na zglądzie poprzecznym w obszarze największego przyrostu średnicy rury (Rys. 9) oraz brak powierzchniowego utlenienia i odwęglania (Rys. 9a) rury po 120 760 h eksploatacji.



Rys. 9. Mikrostruktura + odciski HV5, IN 519 - 120760h, x100: a) powierzchnia, b) 8 mm od powierzchni

Fig. 9. Microstructure + prints HV5, IN 519 - 120760h, x100: a) at surface, b) 8 mm from the surface



Rys. 10. Replika i obraz nietrawiony zglądu IN 519 - 120760h, x200 a) replika, b) obraz

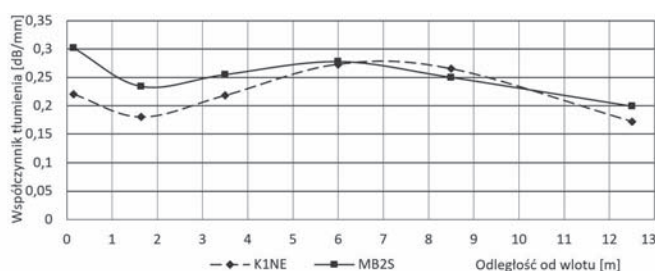
Fig. 10. The replica and the image of non etched IN 519-120760h, and x200) replica, b) image

W literaturze dotyczącej procesu pełzania można znaleźć stwierdzenie, że naruszenie ciągłości materiału, czyli powstanie przelomu występuje, gdy długość łańcuchów powstałych z połączenia pustek pełzaniowych stanowi 50% długości granic ziaren [18]. W badanych rurach nie obserwowano tak silnie

zdegradowanej mikrostruktury co uniemożliwiło określenie minimalnych dopuszczalnych właściwości mechanicznych.

Widok repliki i obraz zglądu nietrawionego z łysinki utworzonej w obszarze największego przyrostu średnicy na rurze po 120760h eksploatacji wykazuje duże podobieństwo mikrostruktury (Rys. 10).

Pomiary współczynnika tłumienia prowadzone sondami o niskiej częstotliwości 1 i 2 MHz wykazują jego korelację z przemianami fazowymi. Po krótkotrwałej eksploatacji 25 760 h występuje wyraźne minimum wartości współczynnika tłumienia w odległości 1,65 m od wlotu substratów. Maksimum w odległości 6 m od wlotu niezależnie od częstotliwości stosowanej sondy pomiarowej (Rys. 11).

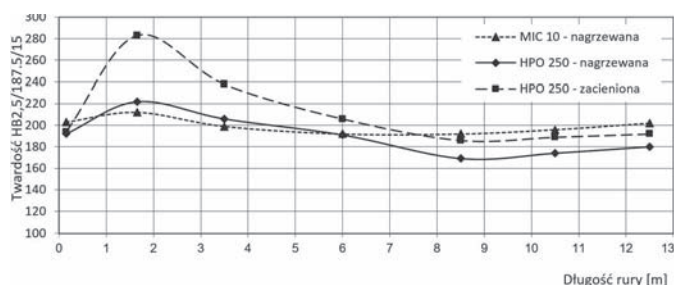


Rys. 11. Zmiana wartości współczynnika tłumienia staliwa IN 519 rury po 25 760 h pracy w funkcji odległości od wlotu substratów, sonda MB2S

Fig. 11. Change the value of the damping coefficient cast tubes IN 519 after 25 760 hours of operation as a function of distance from the inlet substrates, probe MB2S

Wyniki pomiarów twardości staliwa rur IN 519 na powierzchni zewnętrznej 20 rur po 120 760 h eksploatacji, (twardościomierz f-my Krautkramer MIC 10), wskazały na mniejsze różnice w ich wartości na długości rur niż różnice wartości twardości uzyskane przy pomiarach z użyciem HPO 250 (Rys. 12).

Fig. 12.



Rys. 12. Rozkład twardości na powierzchni rur ze staliwa IN 519 po 120760 h eksploatacji w funkcji odległości od wlotu substratów

Fig. 13. Distribution of hardness on the surface of the cast pipe IN 519 after 120 760 h operation as a function of distance from the inlet substrates

4. Podsumowanie

- Opracowane równania regresji wykazały istotną statystycznie zależność właściwości mechanicznych (R_m , A_5 , KCU2) od parametrów eksploatacyjnych reformera (P_{LM} , σ) i twardości HB staliwa IN 519
- Przemiany fazowe w warunkach eksploatacyjnych reformerów amoniaku doprowadzają do uruchomienia procesów pełzania wysokotemperaturowego, co objawia

się makroskopowo w postaci przyrostu średnicy rur katalitycznych w tym obszarze.

- Wykazana korelacja współczynnika tłumienia z właściwościami mechanicznymi staliwa rur katalitycznych umożliwia ocenę stopnia ich degradacji metodami nieniszczącymi bez demontażu rur katalitycznych.
- Badania metodą replik i pomiary twardości w miejscu replikowania umożliwiają ocenę zaawansowania procesów pełzaniowych

5. Literatura

- K. Verfondern, T. Nishihara „Safety aspects of the Combined HTTR/STEM reforming complex for nuclear hydrogen production” *Progress in Nuclear Energy*, 47, s.527-534, 2005
- Steam reforming, http://www.topsoe.com/Business_areas/Ammonia/Processes/SteamReforming.aspx
- J.R. Rostrup-Nielsen „Catalytic Steam Reforming” Berlin-Heidelberg-New York, Springer-Verlag, 1984
- C.T. Sims, N.S. Stoloff, W.C. Hagel „Superalloys II” Ed. Johan Wiley&Sons 1987, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore.
- R.S. Haro i in. „Microstructural factors that determine the weldability of a high Cr-high Si HK 40 alloy” *Materials Chemistry and Physics*, 66, s. 90-96, 2000
- B. Mikułowski „Stopy żaroodporne i żarowytrzymałe. Nadstopy” Wydawnictwa AGH, Kraków, 1997
- T. Seliga, H. J. Penkalla, F. Schubert „Microstructural stability of wrought Ni-base Superalloys for advanced steam turbine applications beyond 700 °C” *Acta Metallurgica Slovaca*, 10, s. 454-460, 2004
- M. Gajewski „Przemiany strukturalne w stalach i staliwach stosowanych w energetyce oraz ich wpływ na mechanizmy pęknięcia i korozji” Politechnika Świętokrzyska, Kielce 2003
- W. Jasiński, P. Zawada „The precipitation processes in the Manaurite XM superalloy during 1000 hours of ageing” *International Journal of Microstructure and Materials Properties*, 4/5(3), s. 607-615, 2008
- C.W. Thomas, M. Borshevsky, A.N. Marshall „Assessment of thermal history of niobium modified HP50 reformer tubes by microstructural methods” *Materials Science and Technology*, 8, s. 885-861, 1992
- S.J. Zhu, D.J. Li, Y. Wang, W. Q. Tian, S.G. Xu, F.G. Wang „Effect of niobium on creep and creep crack growth of cast Ni-Cr austenitic steel” *Material Science and Technology*, 6, s. 1193-1198, 1990
- X.Q. Wu, H.M. Jing, Y.G. Zheng, Z.M. Yao, W. Ke, Z.Q. Hu „The eutectic carbides and creep rupture strength of 25Cr20Ni heat-resistant steel tubes centrifugally cast with different solidification conditions” *Materials Science and Engineering*, A293, s. 252-260, 2000
- Ashok Kumar Ray, Samarendra Kumar Sinha „Engineering Failure Analysis”, 10, 351-362, 2003
- J. Brightling „Managing steam reformer tubes” *Nitrogen & Methanol*, 256, s. 29-39, 2002
- D. Shu-Ho „A study on the prediction of remaining life and ageing of material for pressurized tubes of industrial furnace operated at elevated temperature” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 69, s. 247-252, 1996
- I.L. May, T.L. Silveira, C.H. Vianna „Criteria for the evaluation of damage and remaining life in reformer furnace tubes” *International Journal of Pressure Vessels and Piping*, 78, s. 985-994, 2001
- W. Jasiński „Trwałość eksploatacyjna rur katalitycznych reformerów amoniaku” ISBN 978-83-7663-012-0, Szczecin, 2009
- G.W. Greenwood „Life prediction and residual life assessment. Research and Development of High Temperature Materials for Industry” Ed. E. Bullock. London-New York: Elsevier Applied Science 1989, s. 553-565