УДК 669.15:620.171 DOI: https://doi.org/10.37434/tdnk2021.01.04

КОНТРОЛЬ ТЕХНІЧНОГО СТАНУ ТЕХНОЛОГІЧНОГО ОБЛАДНАННЯ НАФТОПЕРЕРОБНИХ ВИРОБНИЦТВ ЗА ДОВГОТРИВАЛОЇ ЕКСПЛУАТАЦІЇ У ВОДНЕВОВМІСНОМУ РОБОЧОМУ СЕРЕДОВИЩІ*

В.О. Стрижало, С.З. Стасюк

Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України. 01014, м. Київ, вул. Тимірязєвська, 2.
E-mail: stasiuk-ipp@i.ua

З метою підвищення надійної і безпечної експлуатації технологічного обладнання, коли можливе протікання процесів деградації під дією домінуючого фактору пошкодження – водневої корозії металу, проведено дослідження впливу середовища із вмістом від 60 до 90 % об. водню в суміші з рідкими чи пароподібними вуглеводами протягом 180000, 200000 і 245000 год на зміни фізіко-механічних властивостей металу трубопроводів із сталі марки 12CrMo19 5 (Німеччина) реакторних блоків трьох установок каталітичного риформінгу ЛГ-35-11/300. Отримані експериментальні дані дозволили надати практичні рекомендації з проведення пневматичних випробувань під час ревізій і обстежень. Також в роботі розглянуто дію сірководневого середовища на процеси руйнування місткостей нафтового обладнання: абсорбера сірководню, сепаратора гідроочищення і пропан-бутанової місткості. Показано, що підповерхневе воднево-індуковане розтріскування, що проявляється у вигляді розшарування стінки місткостей, викликане поглинанням дефектами структури металу (неметалеві включення, несуцільності тощо) утвореного при корозії водню, який під дією прикладених навантажень цілеспрямовано переміщується до місця виникнення максимальних трьохосних напружень. На основі накопиченого експериментального матеріалу розроблено проект ДСТУ «Технічна діагностика. Діагностування і контроль технічного стану посудин і трубопроводів під дією агресивного робочого середовища. Загальні вимоги», який спрямовано на підвищення сталого функціонування технологічного обладнання і зниження імовірності виникнення аварій та надзвичайних ситуацій. Бібліогр. 10, рис. 5.

Ключові слова: технологічні трубопроводи, воднева корозія, процеси деградації, механічні характеристики, сірководневе середовище, воднево-індуковане розтріскування, розшарування, ресурс безпечної експлуатації, національний стандарт

Основні технологічні процеси у нафтопереробних і нафтохімічних виробництвах пов'язані з приєднанням водню до різних речовин з утворенням середовищ, що містять від 60 до 90 % об. водню в суміші з рідкими чи пароподібними вуглеводами, сірководнем та іншими компонентами при температурах 260...550 °С і тиску 2,1...6,6 МПа. В умовах контакту металу з водневомістким середовищем метал насичується воднем і в наслідок цього виникає воднева корозія – зневуглецювання сталі і воднева крихкість – втрата металом пластичності, що викликана виникненням і розвитком тріщин внаслідок накопичення водню на різних дефектах (дислокаціях, вакансіях, міжзеренних границях тощо). Спільна дія кількох чинників (тривалість експлуатації при підвищених температурах і тиску, перегрівання металу, дія агресивного робочого середовища) може викликати зміни у властивостях металу і можливість виникнення раптового руйнування конструкції [1–6]. Досвід експертних обстежень і результати контролю в процесі експлуатації технологічного обладнання нафто- і газопереробних виробництв показують [5, 6], що в агресивному середовищі із вмістом сірководню руйнування металу проявляється у формі внутрішнього розшарування з утворенням поверхневих пухирів (водневий блістерінг) і розтріскуванням з виникненням тріщини, що виходять на поверхню (воднево-індуковане розтріскування).

Мета роботи полягала у підвищенні надійної і безпечної експлуатації технологічного обладнання, коли можливе протікання деградаційних процесів під дією домінуючого фактору пошкодження – водневої корозії металу. В межах даної роботи досліджували:

– вплив водню на зміни фізіко-механічних властивостей і структуру металу, використаного в матеріальному оформленні трубопроводів трьох реакторних блоків установок каталітичного риформінгу ЛГ-35-11/300, які могли виникнути внаслідок тривалої експлуатації або порушення нормального режиму роботи;

– вплив довготривалої дії сірководневого середовища на структуру і механічні властивості металу нафтового обладнання, а саме абсорбе-

*За результатами виконання цільової комплексної програми НАН України «Проблеми ресурсу і безпеки експлуатації конструкцій, споруд і машин» («Ресурс»), отриманих за 2016–2020 рр.

Стрижало В.О. – https://orcid.org/0000-0001-9226-5206
© В.О. Стрижало, С.З. Стасюк, 2021

ра сірководню, сепаратора гідроочищення і пропан-бутанової місткості.

Дослідження впливу водню на матеріал трубоповодів. В реакторному блоці установок каталітичного реформінгу, виготовлювачем яких є Магдебурський завод важкового машинобудування (Німеччина), використані труби з хромо-молібденової сталі марки 12CrMo19 5 [7] (вітчизняний аналог – сталь марки 15Х5М [8]). Згідно з регламентом експлуатації трубопроводи періодично піддавали ревізіям і обстеженням. Коли тривалість їх роботи досягла встановленої експлуатаційними документами величини, з метою визначення подальшого безпечного строку служби «котушки» із зварними швами були вирізані з трубопроводів для лабораторних досліджень фізико-механічних властивостей матеріалу. При цьому фактичне напрацювання трубопроводів при тиску 3,8 МПа і температурі 425 °С в середовищі до 85 % об. водню склало 180000 (трубопровід 1), 200000 (трубопровід 2) і 245000 год (трубопровід 3). Металографічний аналіз мікроструктури основного металу (ОМ) і зварних з'єднань (ЗЗ) труб показав, що структура металу не зазнала змін внаслідок високотемпературного напрацювання в умовах довготривалої дії середовища із вмісту водню високої концентрації. Ознаки воднева корозії відсутні.

Експериментальними даними, отриманими при випробуванні зразків труб за кімнатної і робочої температур, виявлено достатньо високі показники характеристик міцності, пластичності і твердості, які за своїми значеннями відповідають вимогам стандартів і нормативної документації (НД) на матеріал. Проте ударна в'язкість (*KCV*) зварного шва (ЗШ) значно менша, ніж у основному металі, і при цьому відбувається зміщення критичної температури крихкості $T_к$ – опору крихкому руйнуванню (за показником *KCV* = 34 Дж/см^2) і температури в'язко-крихкого переходу в область позитивних температур (рис. 1, *а*). В силу цього можна стверджувати, що ініціювання процесів водневої корозії зварних швів трубопроводів відбулося після напрацювання 245000 год.

Таким чином, незважаючи на те, що основний метал задовольняв усім вимогам НД, через підвищення температури в'язко-крихкого переходу зварних швів за певних умов експлуатації може статися крихке руйнування ділянки трубопроводу. Тому з метою запобігання виробничих інцидентів під час технічних наглядів чи експертних обстежень трубопроводів реакторного блоку гідравлічні чи пневматичні випробування на міцність рекомендовано проводити при температурі не менше 15 °С.

В штатних умовах експлуатації (відповідно до регламентних режимів) внаслідок високого рівня в'язких властивостей матеріалу небезпека руйнування відсутня.

Дослідження корозійного розшарування металу місткостей. Внаслідок контакту нафтового обладнання з сірководневим середовищем при знижених (до точки кипіння води) температурах в присутності вологи виникає корозійне розтріскування сталей, викликане наводнюванням металу (воднево-індуковане розтріскування). Як відомо [5, 6], у зв'язку з протіканням електрохімічних процесів за участю сірководню і вологи на поверхні металу утворюється атомарний водень, який дифундує в стінку і накопичується в місцях концентрації напружень розтягу [9] поблизу металургійних дефектів, таких, як несуцільності, неметалеві включення, пори, що стають колекторами водню. Там атомарний водень перетворюється у молекулярний (слаборухливий) і за достатньою концентрацією викликає дотичні напруження, величина яких по досягненні критичного значення перевищує сили зчеплення, внаслідок чого починається процес тріщиноутворення. З урахуванням цих обставин в межах даної роботи вивчали воднево-індуковане розтріскування нафтової апаратури, яке проявилося у вигляді пухирів, віддулин і розшарування стінки місткостей (абсорбера сірководню, сепаратора сірководню і пропан-бутанової посудини).

Абсорбер сірководню (рис. 2, *а*), виготовлений із марганцевокремністої сталі марки 17Г1С [10] і експлуатується з 1993 р. за робочими параметрами: температурі 50 °С, тиску 1,1 МПа, в

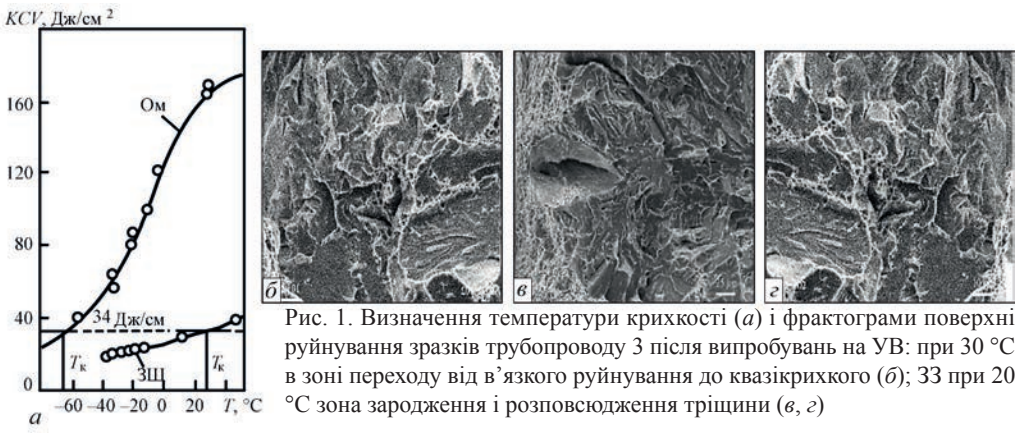

Рис. 1. Визначення температури крихкості (*а*) і фрактограми поверхні руйнування зразків трубопроводу 3 після випробувань на УВ: при 30 °С в зоні переходу від в'язкого руйнування до квазікрихкого (*б*); ЗЗ при 20 °С зона зародження і розповсюдження тріщини (*в*, *г*)

середовищі із вмістом водню, сірководню. Після відпрацювання 112000 год (21 рік експлуатації) ультразвуковою товщинометрією на обичайці посередині перетину була виявлена ділянка розшарованого металу (рис. 2, *б*). Вирізку пошкодженої ділянки піддали лабораторним дослідженням з метою вивчення впливу довготривалої дії сірководневого середовища на структуру і механічні властивості металу. Металографічні дослідження показали, що в самому розшаруванні присутні крихкі подрібнені неметалеві включення. Розшарування розповсюдилось переважно по сульфідним плівковим включенням повздовж напрямку прокату (рис. 3). Це, в свою чергу, підтвердило шкідливий вплив сірки і марганцю, що утворили сульфід марганцю, на водневе розтріскування. Дослідження властивостей металу пошкодженої ділянки листа обичайки абсорбера не виявили відмінності механічних характеристик верхнього (з боку зовнішньої поверхні апарату) і нижнього (з боку внутрішньої поверхні апарату) шарів металу. Встановлено, що характеристики міцності, пластичності, твердості та ударної в'язкості відповідають нормованим значенням, тому вплив сірководневого середовища на механічні властивості відсутній. На це також вказує в'язкий характер поверхні зламу зразків після механічних випробувань, що відбувається шляхом злиття мікропор при руйнуванні перемичок між ними. Ведучим механізмом утворення мікропор є неоднорідність пластичної деформації в мікрооб'ємах навколо неметалевих включень.

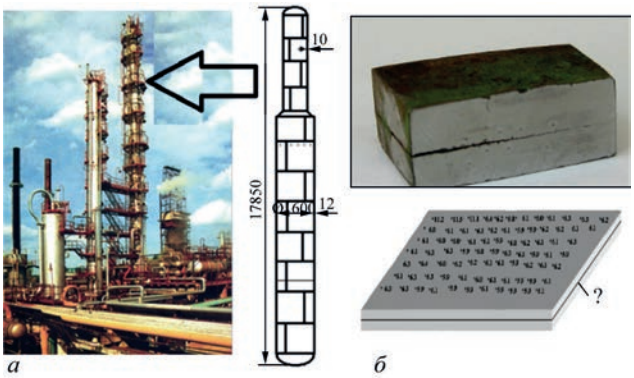

Рис. 2. Загальний вигляд абсорбера (*а*) і темплет розшарованого металу (*б*)

Сепаратор гідроочищення. Сепаратор, виготовлений із марганцевокремністої сталі марки 16ГС [10] на Чернівецькому машинобудівельному заводі, експлуатувався з 1980 р. (рис. 4, *а*) за температури 35 °С, тиску 3,5 МПа у робочому середовищі – водень, сірководень, бензин. Через 12 років експлуатації в нижній частині апарату утворилися пухирі. Поступово деякі з них досягли розмірів 250 мм у діаметрі і виникло розшарування металу стінки. З метою вивчення механізму руйнування на різних стадіях росту тріщини, яка проходила по се-

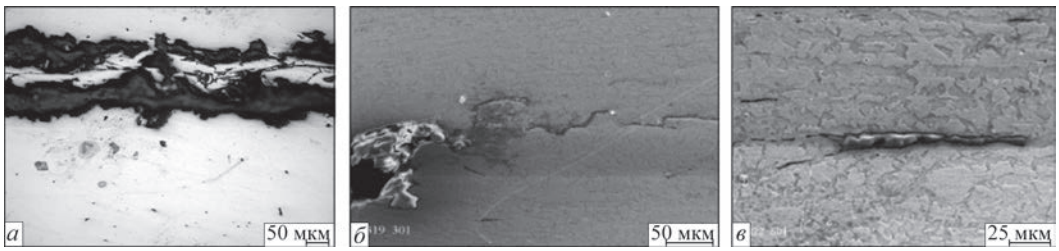

Рис. 3. Неметалеві включення в зоні розшарування (*а*), несуцільності у вістря розшарування (*б*, *в*)

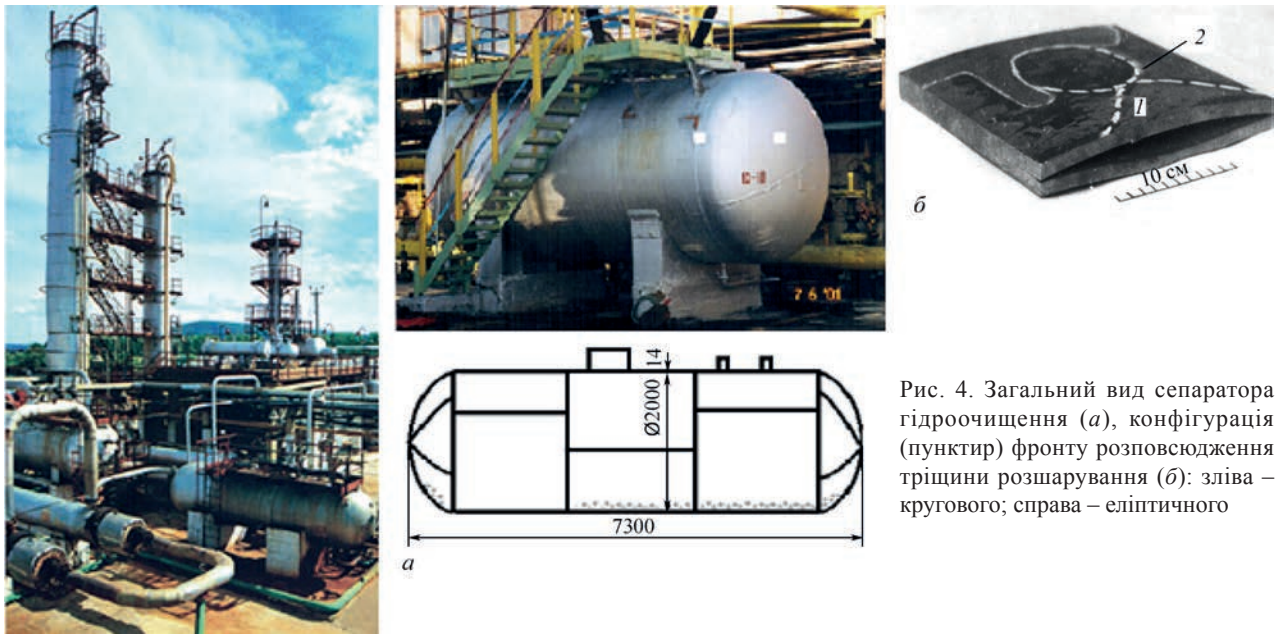

Рис. 4. Загальний вид сепаратора гідроочищення (*а*), конфігурація (пунктир) фронту розповсюдження тріщини розшарування (*б*): зліва – кругового; справа – еліптичного

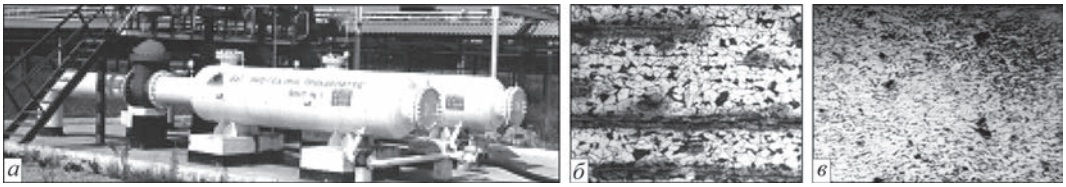

Рис. 5. Загальний вигляд посудини (*а*), тріщини в основному металі (*б*), пори в зварному шві (*б*)

редині перерізу стінки, проведено лабораторні дослідження вирізки металу із пошкодженої ділянки (рис. 4, *б*). Аналіз структури показав, що фактором, який обумовив виникнення тріщини розшарування, є скупчення грубих частинок неметалевих включень сульфіду FeS•MnS в осередку розвитку тріщини. Мікрофрактографія підтвердила наявність (або утворення) локальних внутрішньо-порожнинних дефектів у вигляді витягнутих поздовж текстури прокату протяжних поглиблень або окремих достатньо крупних еліптичних пор, які являли собою каталізатор процесу виділення і накопичення дисоційованого водню в зоні розповсюдження тріщини, тобто в зламі. Поверхня руйнування між витягнутими дефектами формується в основному в'язким внутрішньозереним шляхом за ямковим механізмом, тобто за механізмом виникнення і злиття мікропор з наявністю окремих вторинних тріщин. Ці ознаки характерні для воднево-індукованого розтріскування.

Пропан-бутанова посудина (рис. 5) виготовлена на Подільському машинобудівному заводі із марганцевокремністої сталі марки 16ГС і з 1972 р. експлуатується в таких робочих умовах: тиск 1,4 МПа, температура ±40 °С, середовище – пропан-бутанова суміш (рис. 5, *а*).

Після майже 30 років в нижній частині обичайки виявлено численні віддулини. З метою прийняття рішення щодо можливості подальшого безпечного строку служби посудини виконано оцінку стану металу. Мікроструктурними дослідженнями встановлено, що осередком виникнення і розповсюдження тріщини слугують грубі включення оксидів, які знаходились в товщі металу напівфабрикату. Дрібні тріщини виникли на включеннях оксисульфідів і сульфідів, які розміщені в металі паралельно рядам перліту (рис. 5, *б*) і розповсюджуються від зерна до зерна по тілу останнього. При цьому розповсюдження тріщини вздовж границь зерен виключено. Результати досліджень механічних властивостей показали, що характеристики міцності, пластичності, ударної в'язкості, твердості знаходяться в межах вимог стандарту на сталь. Отже, деградація структури і властивостей металу не спостерігається.

Зазначимо, що підвищена агресивність пропану у відношенні сірководневого розшарування металу пояснюється двома факторами: більш високим вмістом сірководню в пропані в порівнянні з іншими більш важкими вуглеводними сполуками і найбільш високим тиском в апаратах для зрідженого пропану, що сприяє більшому розчину сірководню в дренажній воді в порівнянні з іншими апаратами. Тому саме в пропанових апаратах розшарування є найбільш небезпечним. Виправлення такої посудини, що піддалася водневому розшаруванню з випинами і пухирями, пов'язане із значними технологічними труднощами, тому рекомендовано пропан-бутанову посудину використовувати при роботі із середовищем інертних газів.

Прикладний результат робіт по проекту. Накопичений експериментальний матеріал покладено у основу національного стандарту, розробленого в рамках програми «Ресурс-2» за назвою «Технічна діагностика. Діагностування і контроль технічного стану посудин і трубопроводів під дією агресивного робочого середовища. Загальні вимоги», який направлений на підвищення рівня безпеки технологічних процесів, забезпечення контролю за технічним станом технологічного обладнання на виробничих об'єктах, що відпрацювали нормативний строк служби під довготривалою дією агресивного середовища. Прогнозування із заданим ступенем ймовірності працездатного стану обладнання на майбутній період часу дозволить знизити ймовірність виникнення аварій та надзвичайних ситуацій. Розроблений стандарт може бути використаний всіма суб'єктами господарювання, що діють у сфері виконання робіт підвищеної небезпеки та експлуатації устаткування підвищеної небезпеки.

Список літератури

1. Назарчук З.Т. (2017) *Технічна діагностика матеріалів і конструкцій: довідн*., у 8-ми томах. Львів, Простір-М.
2. Nelson, G.A. (1990) *Steel for hydrogen servce at elevated temperattures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants.* Washington DC, API. Publ. 941.
3. Nechaev Yu.S. (2008) Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: complex 8physical problems of aging, embrittlement, and failure. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk*, **7**, 681–697.
4. Крижанівський Є.І., Осташ О.П., Никифорчин Г.М. та ін. (2016) *Експлуатаційна деградація конструкційних матеріалів*. Т.1. Львів, Простір-М.
5. Колачев Б.А. (1985) *Водородная хрупкость металлов.* Москва, Металлургия.
6. Арчаков Ю.И. (1985) *Водородная коррозия стали.* Москва, Металлургия.
7. Wegst C.W. (1995) *Verlag Stahlschlussel GmbH, Dusseldorf.*
8. ГОСТ 550-75 *Трубы стальные бесшовные для нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности.*
9. (1990) *Корозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промыш-*

ленность. Справ. изд. Арчаков Ю.И., Сухотин А.М. (ред.). Ленинград, Химия.
10. ДСТУ 8541:2015. *Прокат сталевий підвищеної міцності. Технічні умови*.

References

1. (2017) Technical diagnostics of materials and structures: Refer. book. Ed. by Z.T. Nazarchuk. In: 8 Vol. Lviv, Prostir-M [in Ukrainian].
2. Nelson, G.A. (1990) *Steel for hydrogen service at elevated temperatures and pressures in petroleum refineries and petrochemical plants*. Washington DC, API. Publ. 941.
3. Nechaev, Yu.S. (2008) Metallic materials for the hydrogen energy industry and main gas pipelines: Complex physical problems of aging, embrittlement, and failure. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk,* **7**, 681–697 [in Russian].
4. Kryzhanivskyi, E.I., Ostash, O.P., Nykyforchyn, G.M. et al. (2016) *Service degradation of structural materials.* Vol. 1. Lviv, Prostir-M [in Ukrainian].
5. Kolachev, B.A. (1985) *Hydrogen brittleness of materials*. Moscow. Metallurgizdat [in Russian].
6. Archakov, Yu.I. (1985) Hydrogen corrosion of steel. Moscow, Metallurgiya [in Russian].
7. Wegst, C.W. (1995) *Verlag Stahlschlussel GmbH, Dusseldorf.*
8. GOST 550-75: *Seamless steel tubes for petroleum processing and petrochemical industry* [in Russian].
9. (1990) *Corrosion resistance of chemical production equipment.* In: Petroleum refining industry. Refer. book. Ed. by Yu.I. Archakov, A.M. Sukhotin. Leningrad, Khimiya [in Russian].
10. DSTU 8541:2015: *High strength rolled steel. Specifications* [in Ukrainian].

CONTROL OF TECHNICAL CONDITION OF TECHNOLOGICAL EQUIPMENT OF PETROLEUM-PROCESSING PRODUCTIONS IN LONG-TERM SERVICE IN HYDROGEN-CONTAINING WORKING ENVIRONMENT

V.O. Strizhalo, S.Z. Stasyuk

G.S. Pisarenko Institute for Problems of Strength of NASU 2, Timiryazevskaya Str., 01014, Kyiv. E-mail: stasiuk-ipp@i.ua

In order to improve reliable and safe operation of process equipment, whne degradation processes can run under under the impact of the dominating factor of damage – hydrogen corrosion of metal, we studied the impact of an environment with the content of 60 to 90 vol.% of hydrogen in a mixture with liquid or vapor-like hydrocarbons for 180000, 200000 and 245000 h on the changes of physico-mechanical properties of metal of pipelines from steel of 12CrMo19 5 grade (Germany) of reactor units in three catalytic reforming installations LG-35-11/300. Derived experimental data enabled giving practical recommendations on performance of pneumatic testing during revisions and inspections. The impact of sulphur-hydrogen enviroment on the processes of detruction of pertroleum eqipment tanks, namely hydrocarbon abosorber, hydrotreater separator and propane-butane tank is also considered in the work. It is shown that the subsurface hydrogen-induced cracking that is manifested as delamination of tank wall, is caused by absorption by metal structural defects (nonmetallic inclusions, discontinuities, etc.) of hydrogen formed at corrosion, which purposefully moves towards the site of initiation of maximum triaxial stresses under the impact of applied loads. Proceeding from accumulated experimental materials, the draft of DSTU «Technical diagnostics. Diagnosing and monitoring the technical condition of vessels and pipelines under the impact of aggressive working environment. General requirements» was developed. It is aimed at improvement of stable functioning of process equipment and lowering the probability of accidents or emergencies. Ref. 10, Fig. 5

Keywords: process pipelines, hydrogen corrosion, degradation processes, mechanical characteristics, hydrogen-sulphide environment, hydrogen-induced cracking, delamination, safe operating life, national standard

Надійшла до редакції 15.07.2020

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Міжнародна Асоціація «Зварювання»

Десята міжнародна конференція

ПРОМЕНЕВІ ТЕХНОЛОГІЇ в ЗВАРЮВАННІ та ОБРОБЦІ МАТЕРІАЛІВ

6 – 11 вересня 2021 р., Україна, Одеса

Голова програмного комітету – академік І.В. Крівцун

Тематика конференції

- *Лазерне та електронно-променеве зварювання, різання, наплавлення, термообробка, нанесення покриттів*
- *Електронно-променева плавка та рафінування*
- *Гібридні процеси*
- *3D технології*
- *Моделювання променевих технологій. Неруйнівний контроль.*
- *Матеріалознавчі проблеми лазерних та електронно-променевих технологій*

АДРЕСА ОРГКОМІТЕТУ
Україна, 03150, м. Київ, вул. Казимира Малевича, 11
Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України
Тел./факс: (38044) 200-82-77
E-mail: journal@paton.kiev.ua | http://pwi-scientists.com/rus/ltwmp2021