



УДК 621.182

М.А. Добротворский, Е.И. Масликова, Е.В. Новиков

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА ТЕПЛООБМЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПЕРЕРАБОТКИ НЕФТИ НА ДОПУСТИМЫЕ СРОКИ ЭКСПЛУАТАЦИИ

A.M. Dobrotvorski, E.I. Maslikova, E.V. Novikov

EFFECTS OF THE HEAT-EXCHANGE MATERIAL STRUCTURE ON THE SERVICE LIFE OF THE OIL REFINERY EQUIPMENT

Рассматриваются вопросы влияния деградации структуры внутренней и наружной поверхностей труб печных змеевиков из хромомолибденовых сталей нефтеперерабатывающего оборудования на срок их эксплуатации. Выявлено обезуглероживание внутренней поверхности труб. Обнаружена нежелательная структурная составляющая — σ -фаза, возникновение которой связано с перегревом при образовании технологического осадка. Наличие ее затрудняет оценку остаточного ресурса по уровню механических свойств металла змеевиков. Предлагается, помимо плановых неразрушающих испытаний, проводить металлографические исследования структуры с внешней и внутренней сторон труб.

ПЕРЕРАБОТКА НЕФТИ. КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РИФОРМИНГ. СРОКИ ЭКСПЛУАТАЦИИ. ДЕГРАДАЦИЯ СТРУКТУРЫ. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА.

This article discusses the role of structural degradation of the inner and outside surface of chromium-molybdenum steel-coiled pipes on the service life of the oil refinery equipment. Decarbonizing of the inner surface of the pipes has been identified. The untoward structural cause is identified as σ -phase microconstituent, resulting from overheating due to technology sludge formation. This confounds the evaluation of the remaining life based on the level of the pipe metal stress-strain properties. Apart from the planned nondestructive evaluation, it is proposed to perform metallographic analysis of the inner and outside pipe surface.

OIL REFINING. CATALYTIC REFORMING. SERVICE LIFE. STRUCTURAL DEGRADATION. STRESS-STRAIN PROPERTIES.

Технологическое оборудование нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств эксплуатируется в условиях комплексного воздействия повышенных температур, давлений и агрессивных технологических сред, которые могут содержать в разных количествах водород, сероводород, меркаптаны, соединения хлора и другие коррозионно-активные компоненты. В первую очередь это относится к реакторным блокам технологических установок и технологическим печам. Воздействие агрессивных сред, особенно при повышенных температурах, приводит к постепенной деградации конструктивных материалов — сталей разных групп и классов, что может стать причиной отказов и аварий. По современной классификации не-

фтеперерабатывающие и нефтехимические заводы относятся к I классу опасности (опасные производственные объекты чрезвычайно высокой опасности). Аварии на таких производствах сопряжены с большими материальными потерями, а в ряде случаев — с человеческими потерями. С целью обеспечения надежности и безопасности эксплуатации нефтезаводского оборудования предусмотрен целый ряд мероприятий по надзору и контролю за их состоянием. Требования к объему и качеству такого контроля постоянно увеличиваются, особенно в связи с переводом многих заводов на увеличенные сроки межремонтного пробега [1].

Наиболее уязвимы с точки зрения быстрого развития процессов деградации металла змееви-

ки трубчатых печей. В нефтепереработке используются печи разной конструкции, в которых осуществляется нагрев сырья до температур 300–900 °С. В условиях высоких температур, давлений и объемных скоростей сырьевых потоков, а также воздействия разогретых дымовых газов могут развиваться различные коррозионные и эрозионные процессы, приводящие в совокупности к потере прочности змеевиков, их формоизменению и, в конечном счете, к их разгерметизации, разрушению.

Основная причина ограничения срока службы печных змеевиков — тепловое старение под действием температурных и временных факторов, приводящее к изменению их микроструктуры и снижению длительной прочности металла [2]. Этому способствуют отклонения от технологического режима эксплуатации нагревательных трубчатых печей, сопряженные со значительным перегревом труб, что неизбежно ведет к аварийным остановкам производств.

Другая причина снижения долговечности змеевиков нагревательных и реакционных печей — воздействие технологической среды на металл труб. На внутренних поверхностях труб осаждаются продукты конденсации и частично коксования углеводородов, соли недостаточно обессоленной нефти. Отложения снижают теплопередачу, увеличивают локальную температуру стенки и тем самым ускоряют процессы коксования. По аналогичному автокаталитическому механизму развивается сульфидная коррозия, вызываемая химическим взаимодействием металла с серосодержащими компонентами сырья. Отслоение продуктов коррозии приводит к утонению стенки трубы и локальному перегреву в местах утонения. Воздействие водорода приводит к обезуглероживанию сталей — водородной коррозии, связанной с распадом карбидов. В стояночных режимах печей они подвергаются коррозионному воздействию кислых продуктов разложения технологических отложений, контактирующих с влажным воздухом.

Для изготовления печных змеевиков в нефтехимическом производстве чаще всего применяются трубы из легированных коррозионно-стойких хромомолибденовых сталей 15X5M, 15X5MBФ, 15X5M, 1X2M1, X9M. Так, большинство печных змеевиков установок каталитиче-

ского риформинга, эксплуатируемых при 550–600 °С и давлении 3–5 МПа, выполнены из стали 15X5M. При соблюдении требований технологических регламентов они надежно работают в течение 200000 ч (по результатам исследований длительной прочности) [3, 4]. Замена труб змеевиков обычно производится по истечении назначенного срока эксплуатации либо вследствие достижения отбраковочных характеристик — толщины, изменения диаметра, твердости (130–170 *HV* — для основного металла, 250 *HV* — для металла сварного шва [5]), либо при возникновении аварийных ситуаций.

В нашей работе было исследовано более 20 образцов стали 15X5M, вырезанных из змеевиков камер радиации и конвекции после имевших место отказов или после плановой замены труб при истечении или превышении допустимого срока эксплуатации (см. таблицу).

Исследование образцов, вырезанных после плановой замены труб, эксплуатировавшихся при температуре 200–380 °С и давлении от 1,4 до 5 МПа, показало, что механические свойства большинства из них остаются в пределах, разрешенных нормативной документацией.

Исследование структуры сечения труб змеевиков выявило не только изменения, характерные для процессов теплового старения (коагуляция карбидов), но и обезуглероживание со стороны наружной, а нередко и внутренней поверхностей трубы (рис. 1).

Измерение твердости змеевика показало, что в большинстве случаев она ниже нормативной, а ее изменение в поперечном сечении подтвердило наличие обезуглероживания даже на тех образцах, на которых оно не обнаруживается структурным анализом (рис. 2). Так, например, в ряде случаев со стороны внутреннего края наблюдается относительно высокая плотность карбидов по сравнению с центральной частью сечения, что, видимо, послужило причиной распространенного мнения о науглероживании внутренней поверхности труб под воздействием углеводородов, содержащихся в технологических средах. Однако твердость таких участков сечения трубы на исследованных образцах оказалась ниже нормативной (рис. 3, в), что указывает на меньшую, чем со стороны наружной поверхности, интенсивность обезуглероживания.

Механические свойства печных змеевиков из стали 15Х5М после длительных сроков эксплуатации

Количество образцов, причины вырезки металла	Длительность эксплуатации	Условия эксплуатации			Механические свойства
		$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{МПа}$	Среда	
высокая твердость	172800–285120 час (20–33года)	380–520	0,64–3,8	Нефтепродукт	$\sigma_{\text{в}}$ – до 940–1146 МПа; $\sigma_{\text{т}}$ – до 770–1043 МПа; $\delta = 7\text{--}20\%$; $KCU = 22\text{--}60 \text{ Дж/см}^2$
1 – разгерметизация после испытаний	362880 час (42 года)	480	5,0	Бензин + ВСГ	$\sigma_{\text{в}} = 1202,5 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{т}} = 1174 \text{ МПа}$; $\delta = 7\%$; $KCU = 8\text{--}9 \text{ Дж/см}^2$
1 - разгерметизация в процессе работы	362880 час (42 года)	480	5,0	Бензин + ВСГ	$\sigma_{\text{в}} = 552\text{--}608 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{т}} = 382\text{--}495 \text{ МПа}$; $\delta = 26\text{--}34\%$; $KCU = 277\text{--}301 \text{ Дж/см}^2$
1 - возгорание	285120 час (33 года)	235	1,40	Бензин НК-180	$\sigma_{\text{в}} = 495\text{--}506 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{т}} = 223\text{--}230 \text{ МПа}$; $\delta = 35,7\text{--}36,2\%$; $KCU = 207\text{--}264 \text{ Дж/см}^2$
10 – плановая замена	259200–293760 час (30–34 года)	200–380	1,4–5,0	Газосырьевая смесь	$\sigma_{\text{в}} = 477\text{--}540 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{т}} = 230\text{--}290 \text{ МПа}$; $\delta = 25\text{--}37\%$; $KCU = 154\text{--}305 \text{ Дж/см}^2$
2 – превышение срока эксплуатации	319600–359161 час (37–42 года)	350–450	1,0–5,0	Газосырьевая смесь	$\sigma_{\text{в}} = 477\text{--}481 \text{ МПа}$; $\sigma_{\text{т}} = 255\text{--}262 \text{ МПа}$; $\delta = 33\text{--}35\%$; $KCU = 296\text{--}310 \text{ Дж/см}^2$

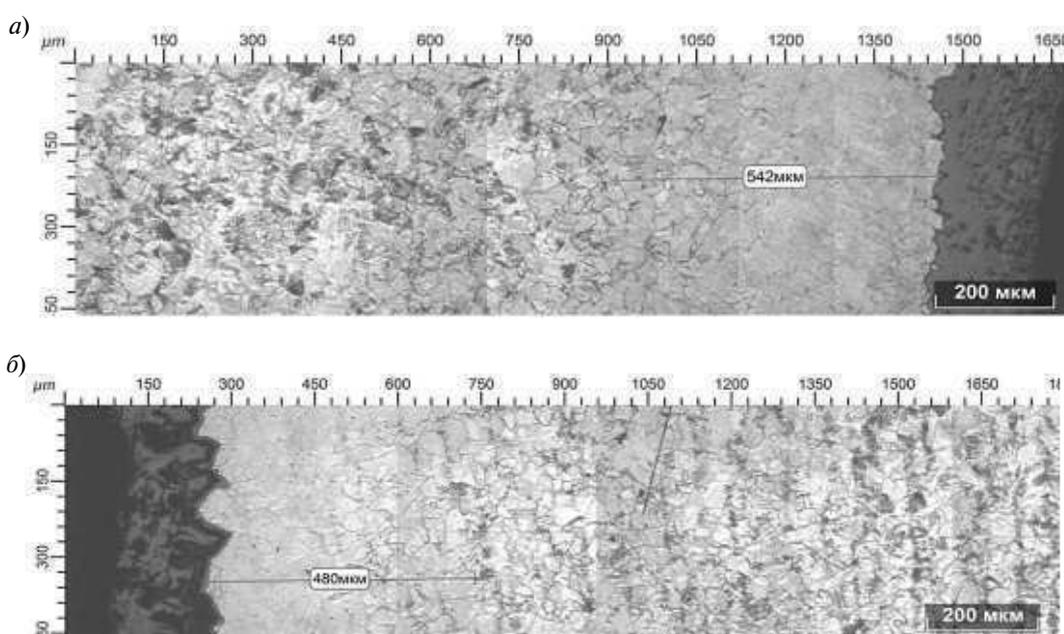


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения трубы змеевика камеры радиации (срок эксплуатации – 35 лет при $T = 370 ^\circ\text{C}$, $p = 1,1 \text{ МПа}$): наружный край (а), внутренний край (б)

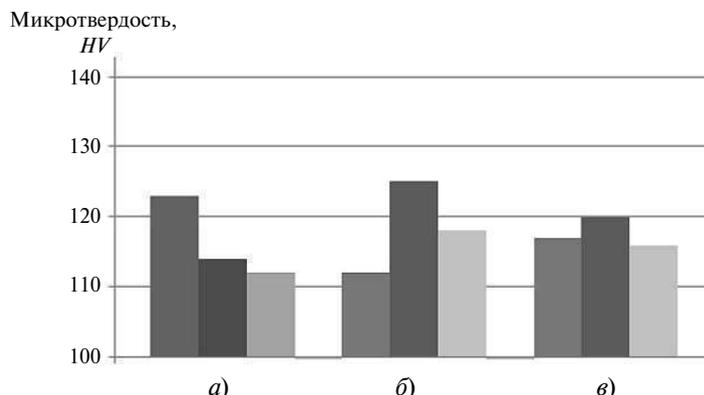


Рис. 2. Распределение твердости в поперечном сечении змеевиков из стали 15Х5М, отработавших 30–35 лет в условиях $T=330^{\circ}\text{C}, p=2,5\text{ MPa}$ (а) и $T=370^{\circ}\text{C}, p=1,1\text{ MPa}$ (б, в) (■ — наружный край сечения трубы; ■ — центральная часть сечения трубы; ■ — внутренний край сечения трубы)

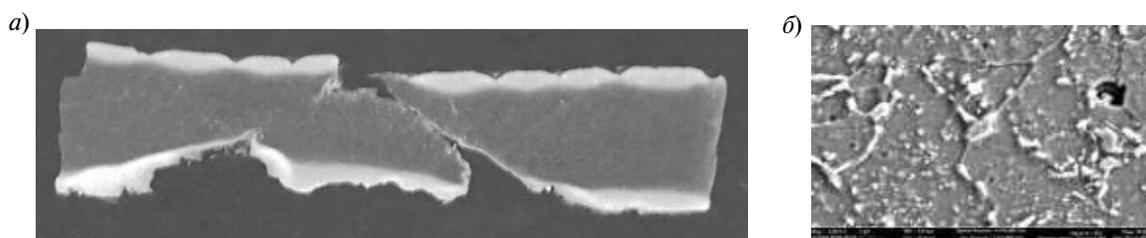


Рис. 3. Общий вид (а) и микроструктура (б) образца в зоне растрескивания

С учетом длительности процесса и состава сырья внутри змеевиков можно предположить наличие водородной коррозии на внутренней поверхности труб, первым признаком проявления которой является обезуглероживание [6, 7].

В аварийных ситуациях, связанных с возгоранием и разгерметизацией змеевика, в одних случаях имело место превышение нормативной ударной вязкости с изменениями в структуре, аналогичными тем, которые характерны для превышения срока эксплуатации, в других — значительное увеличение твердости (до 350–400 HV), прочности и падение ударной вязкости (см. табл.). В последнем случае изменения механических свойств связаны с охлаждением во время устранения аварии со скоростью, близкой к критической, и с температурами, превышающими критическую точку A_1 , что привело к образованию бейнита или сорбита с твердостью, превышающей допустимую [8].

Перегревы вследствие нарушения теплового режима работы печи или из-за образования тех-

нологического осадка могут стать причиной образования в структуре такой опасной составляющей, как σ -фаза.

На рис. 3 представлен образец со сквозными трещинами для типичного случая аварийной ситуации — он вырезан из участка трубы в зоне утонения сечения. Со стороны внутренней поверхности отмечено скопление технологического осадка.

Измерение твердости вне зоны растрескивания (основной металл) показало, что со стороны наружного края и в центральной части она ниже нормативной (рис. 4). В зоне растрескивания со стороны наружного края наблюдается увеличение твердости по сравнению с основным металлом до 140 HV.

Вблизи наружного края сечения на границе зерна, где избыточная фаза образует сплошные цепочки, был проведен спектральный химический анализ с помощью многофункционального аналитического растрового электронного микроскопа Supra 55 VP. Обнаружено что со-

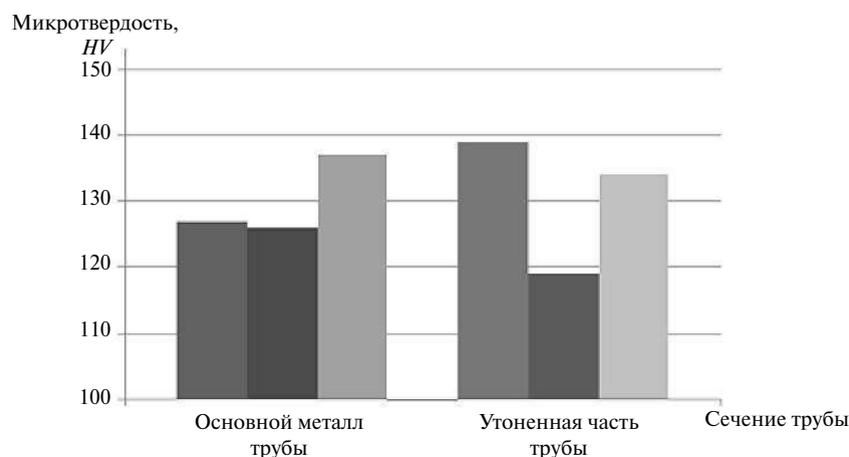


Рис. 4. Распределение твердости в основном металле трубы змеевика и в зоне растрескивания

(■ — наружный край сечения трубы; ■ — центральная часть сечения трубы; ■ — внутренний край сечения трубы)

держание хрома, железа и молибдена примерно соответствует составу σ -фазы, легированной молибденом, а именно:

C	1,43
Si	0,15
S	0,32
Cr	47,84
Mn	0,76
Fe	41,98
Ni	0,33
Mo	7,20
Σ	100

Наличие σ -фазы, образующейся при температуре 700–800 °С, указывает на весьма высокие температуры, возникающие в отдельных частях змеевиков, преимущественно в участках перегибов. Появлению σ -фазы способствует также обезуглероживание наружной и внутренней поверхностей труб, снижающее долю карбидов хрома в структуре.

Таким образом, несмотря на то, что механические свойства металла змеевиков после длительных сроков эксплуатации остаются в пределах, разрешенных нормативной документацией, и, казалось бы, напрашивается вывод о возможности продления их срока эксплуатации [9], неравномерность фазового состава по сечению трубы затрудняет оценку остаточного ресурса. Нельзя не учитывать деградацию структуры со стороны внутренней и наружной поверхностей, что может представлять особую опасность в аварийных ситуациях [10].

Можно рекомендовать, помимо плановых неразрушающих испытаний, проводить металлографические исследования структуры с внешней и внутренней сторон труб. Периодичность таких исследований может быть определена сроками в 100, 200 и 300 тыс. часов эксплуатации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Добротворский, А.М. Повышение надежности прогнозирования технического состояния нефтезаводского оборудования, работающего при высоких температурах [Текст] / А.М. Добротворский, В.Л. Соколов, А.В. Копыльцов [и др.] // Состояние и перспективы развития систем мониторинга технического состояния статического оборудования для обеспечения безопасной и надежной эксплуатации нефтеперерабатывающих и нефтехимических произ-

водств: Матер. совещ. — М.: Изд-во ООО «НТЦ при Совете главных механиков», 2011. — С. 95–100.

2. Mueller, F. Scholz, A. C. Berger, Crack Behaviour of 10Cr-steels under Creep and Creep-Fatigue Conditions Institute of Materials Technology [Text].— Darmstadt University of Technolog. ECCS Creep Conference. 12–14 September 2005. — London.

3. Теплова, Н.И. Исследование устойчивости стали 15X5M к воздействию технологической среды

[Текст] // Химическое и нефтегазовое машиностроение.— 2001. № 6.— С. 46–48.

4. **РД РТМ 38.14.006–66.** Методика определения сроков эксплуатации змеевиков печей установок каталитического риформинга, отработавших проектный ресурс [Текст] / ВНИКТИ нефтехимоборудования, ВНИИ нефтемашин, НПО «Леннефтехим», ВПО «Союзнефтеоргсинтез».— М., 1980.

5. **СТО-СА 03–004–2009.** Трубчатые печи, резервуары, сосуды и аппараты нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Требования к техническому надзору, ревизии и отбраковке [Текст] / Ростехэкспертиза. Серия 03.— [Электрон. ресурс] // www.twirpx.com/file/604297/

6. **Арчаков, Ю.И.** Водородная коррозия стали [Текст] / Ю.И. Арчаков.— М.:Металлургия, 1985.— 192 с.

7. **Палий, Р.В.** Влияние водорода на механизм коррозионного разрушения промышленных трубопроводов [Текст] / Р.В. Палий, Н.Н. Прохоров, В.Д. Макаренко // Химическое и нефтегазовое машиностроение.— 2002. №5.— С. 47–49.

8. **Ватник, Л.Е.** Структура хромомолибденовых сталей змеевиков технологических печей нефтеперерабатывающих установок [Текст] / Л.Е. Ватник, И.А. Тришкина, Ю.П. Трыков, Л.М. Гуревич // Ремонт, восстановление, модернизация.— 2007. №5.— С. 48–53.

9. **Медведева, М.Л.** Об основных причинах отказов печных змеевиков на установках висбрекинга и путях их устранения [Текст] / М.Л. Медведева // Химия и технология топлив и масел.— 1998. №4.— С. 26.

10. **Grabke, H.J.** Korrosionsschäden— in petrochemischen Anlagen (Teil 2) [Text] // Metal Dusting, Materials and Corrosion.— 2003. Vol. 54, № 10.— S. 736–74.

REFERENCES

1. **Dobrotvorskii A.M., Sokolov V.L., Kopyl'tsov A.V.** [I dr.]. Povyshenie nadezhnosti prognozirovaniia tekhnicheskogo sostoiianiia neftezavodskogo oborudovaniia, rabotaiushchego pri vysokikh temperaturakh [Tekst] // Sostoianie i perspektivy razvitiia sistem monitoringa tekhnicheskogo sostoiianiia staticheskogo oborudovaniia dlia obespecheniia bezopasnoi i nadezhnoi ekspluatatsii neftepererabatyvaiushchikh i neftekh / Mater., sovesch.— М.: Izd-vo OOO «NTC pri Sovete glavnich mekhanikov». 2011.— S. 95–100. (rus.)

2. **Mueller, F., Scholz, A., Berger, C.** Crack Behaviour of 10Cr-steels under Creep and Creep-Fatigue Conditions Institute of Materials Technology [Text]. Darmstadt University of Technology, ECCS Creep Conference, 12–14 September 2005, London.

3. **Теплова Н.И.** Issledovaniye ustoychivosti stali 15Kh5M k vozdeystviyu tekhnologicheskoy sredy [Tekst] // Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye.— 2001. № 6.— С. 46–48. (rus.)

4. **RD РТМ 38.14.006–66.** Metodika opredeleniia srokov ekspluatatsii zmeevikov pechei ustanovok kataliticheskogo riforminga, otrabotavshikh proektnyi resurs [Tekst] / VNIKTI neftechimoborudovaniia, VNIИ нефтемашин, NPO Lenneftechim, VPO Soyuznefteorgsin-tez.— М., 1980. (rus.)

5. **СТО-СА 03–004–2009.**— Trubchatye pechi, rezervuary, sosudy i apparaty neftepererabatyvaiushchikh i neftekhimicheskikh proizvodstv. Trebovaniia k tekhnicheskomu nadzoru, revizii i otrakovke [Tekst] / Rostehk-spertiza. Seria 03.— [Elektron. resurs] // www.twirpx.com/file/604297/ (rus.)

6. **Archakov Yu.I.** Vodorodnaia korroziia stali [Tekst].— М.: Metallurgii, 1985.— 192 s. (rus.)

7. **Paliy R.V., Prokhorov N.N., Makarenko V.D.** Vliianie vodoroda na mekhanizm korroziionnogo razrusheniia promyslovykh truboprovodov [Tekst] // Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroyeniye.— 2002, №5.— S. 47–49. (rus.)

8. **Vatnik L.E., Trishkina I.A., Trykov Iu.P., Gurevich L.M.** Struktura khromomolibdenovykh stali zmeevikov tekhnologicheskikh pechei neftepererabatyvaiushchikh ustanovok [Tekst] // Remont, vosstanovlenie, modernizatsiia.— 2007. №5.— S. 48–53. (rus.)

9. **Medvedeva M.L.** Ob osnovnykh prichinakh otkazov pechnykh zmeevikov na ustanovkakh visbrekinga i putiakh ikh ustaneniia [Tekst] // Khimiia i tekhnologiia topliv i masel.— 1998, №4.— S.26. (rus.)

10. **Grabke H.J.** Korrosionsschäden— in petrochemischen Anlagen (Teil 2) Metal Dusting, Materials and Corrosion.— 2003. Vol. 54, № 10.— S. 736–74.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДОБРОТВОРСКИЙ Александр Мстиславович — доктор химических наук профессор, технический директор ЗАО НПО «Ленкор» ОАО ВНИИнефтехим; ул. Заозерная, 1, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: npolencor@peterstar.ru

МАСЛИКОВА Елена Ивановна — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: lenamaslikova@inbox.ru

НОВИКОВ Евгений Васильевич — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского государственного политехнического университета; 195251, ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, Россия; e-mail: favor15@yandex.ru

AUTHORS

DOBROTVORSKI, Alexander M. — Zaozernaya str., 1. St. Petersburg, Russia; e-mail: npolencor@peterstar.ru

MASLIKOVA Elena I. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: lenamaslikova@inbox.ru

NOVIKOV Evgeniy V. — St. Petersburg State Polytechnical University; 195251, Politekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia; e-mail: favor15@yandex.ru