

## Особливості розшарування металу абсорбера сірководню установки каталітичного риформінгу і гідроочищення

В. О. Стрижало, С. З. Стасюк

Інститут проблем міцності ім. Г. С. Писаренка НАН України, Київ, Україна

*Проаналізовано технічний стан абсорбера сірководню установки каталітичного риформінгу і гідроочищення, напрацювання якого у робочому середовищі з вмістом водню і сірководню становить 168000 годин (21 рік). У конструкції абсорбера використано марганцево-кремнієву сталь 17ГІС. Під час експлуатації в обичайці апарата утворилася конусоподібна ділянка підповерхневого розшарування металу, яка простягнулася через увесь периметр. Враховуючи, що низькотемпературне (до точки кипіння води) водневе руйнування металу внаслідок наводнення і супроводжує його розтріскування є найбільш небезпечним видом корозії нафтового обладнання, для оцінки роботоздатності абсорбера і визначення впливу сірководневого середовища на структуру і механічні характеристики металу проведено комплекс лабораторних досліджень зразків вирізки металу пошкодженої ділянки обичайки. Установлено, що розшарування відбулося посередині перетину металу і зумовлено макронеоднорідністю прокату, тобто осью ліквіційною зоною, яка є найбільш слабкою ділянкою деформованого металу. Рентгеноструктурний фазовий аналіз підтвердив металургійний фактор виникнення розшарування листа обичайки. Металографічні дослідження показали, що підповерхневе воднево-індуційоване розтріскування розшаруванням викликано скупченням крихких подрібнених неметалевих включень, в основному сульфиду марганцю, і розповсюджується переважно по сульфідних плівках вздовж напрямку прокату. Представлено результати експериментальних досліджень зразків. Фрактографічні дослідження поверхні злому зразків після механічних випробувань показали, що руйнування в'язке і відбувається шляхом злиття мікропор при руйнуванні перемичок між ними. Ведучим механізмом утворення мікропор є неоднорідність пластичної деформації в мікрооб'ємах навколо неметалевих включень.*

**Ключові слова:** сірководневе середовище, абсорбер сірководню, воднево-індуційоване розтріскування, розшарування, механічні характеристики, металографія, фрактографія.

**Вступ.** Нафта з вмістом до 90% вуглеводнів різного класу у певних співвідношеннях і комбінаціях являє собою малоагресивне середовище відносно металевих конструкційних матеріалів. Проте, вміст сірки у сировині – одна з основних причин утворення корозійно-активних речовин у процесі переробки сирової нафти. Агресивні речовини, що містять сірку, утворюються на різних стадіях переробки, а саме: внаслідок розщеплення більш важких неагресивних сірчаних з'єднань, серед яких найбільш агресивним є сірководень із тенденцією до розпаду з утворенням молекулярного або атомарного водню.

Низькотемпературне (до точки кипіння води) водневе руйнування металу при переробці нафти виникає внаслідок електрохімічної корозії в сірководневих середовищах. Наводнення і супроводжує його розтріскування матеріалу є найбільш небезпечним видом корозії нафтового обладнання (особливо за наявності водної фази) через раптовість руйнування, яке носить локальний характер, на відміну від загальної корозії металу.

Одним із видів руйнування наводненням сталених елементів обладнання є воднево-індуційоване розтріскування у вигляді підповерхневого розшарування металу [1, 2]. Останньому сприяють усі фактори, що підсилюють наводнення, а також несутільність металу (газові раковини, шлакові включення, мікро- і макропустоти), слабкий зв'язок між волокнами сталі у напрямку прокату, підвищена робоча напруга



Абсорбер було виготовлено на заводі “Туймазіхіммаш” у 1982 р. і у 1993 р. уведено до експлуатації. Для виготовлення цього апарата колонного типу використано низьколеговану марганцево-кремнієву сталь марки 17Г1С [4]. Експлуатація абсорбера здійснювалась у відповідності з Правилами будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском [5]. Під час проведення чергової внутрішньозаводської планової ревізії у 2007 р. (за даними власника обладнання напрацювання абсорбера становило 74579 годин) ультразвуковою дефектоскопією виявлено ділянку пошкодженого металу, в зв'язку з чим прийнято рішення експертного обстеження колони. Обстеження проводилось за процедурами, визначеними нормативними документами [6–8]. При технічному діагностуванні за допомогою ультразвукового товщиноміра було виявлено конусоподібну ділянку підповерхневого розшарування металу, яка протягнулася через увесь периметр царги від поздовжнього зварного шва. Ширина ділянки в основі конуса сягала 175 мм, а у вістрі – 10 мм. Товщина шару розшарованого металу на цій ділянці знаходилася в межах 5,5...6,2 мм, тобто складала середину перетину. При цьому на зварному поздовжньому шві розшарування й інших дефектів не спостерігалось. Розрахунками на міцність з урахуванням товщини розшарованого металу було підтверджено достатній запас міцності колони при переході до граничного стану на прогнозований період роботи і надано рекомендації щодо спостереження за пошкодженою ділянкою з метою виявлення змін в її розмірах. У 2014 р. пошкоджена ділянка перетнула зварний шов і дійшла до його середини (рис. 1,б), напрацювання колони досягло 168000 годин (21 рік). При цьому товщина шару розшарованого металу не змінилася порівняно з попередніми вимірюваннями. Це дозволило прийняти рішення щодо видалення і заміни пошкодженої ділянки обичайки у період капітального ремонту для забезпечення подальшої безаварійної експлуатації абсорбера.

**Методи дослідження і результати його обговорення.** Із метою оцінки роботоздатності абсорбера з розшаруванням та виявлення впливу довготривалої дії сірководневого середовища на структуру і механічні властивості металу темплет вирізки з пошкодженої розшаруванням ділянки обичайки піддавали лабораторним дослідженням, які включали: повний хімічний аналіз; металографічні дослідження з визначенням структурних складових металу і вмісту неметалевих включень тощо; випробування зразків основного металу на розтяг за кімнатної температури, за результатами яких визначалися характеристики міцності (границя міцності і границя плинності) та характеристики пластичності (відносне видовження і відносне звуження); визначення твердості металу; випробування на ударний згин з отриманням характеристик ударної в'язкості; фрактографічні дослідження зруйнованих зразків із застосуванням растрової електронної мікроскопії.

Хімічний склад сталі визначали методами рентгенівського флюоресцентного аналізу на спектрометрі УРА-20 виробництва фірми Карл Цейсс Йена (Німеччина) і кулонометричного титрування на експрес-аналізаторі АН 75-29 виробництва Гомельського заводу вимірювальних приладів (Білорусь). Результати аналізу хімічного складу вирізки металу з пошкодженої ділянки обичайки наведено в табл. 1. Отримані дані свідчать, що метал обичайки за своїм хімічним складом відповідає вимогам [9] на сталь марки 17Г1С, проте в досліджуваному зразку вміст вуглецю дещо завищений (0,24% порівняно з 0,20% для верхньої границі відхилень), а вміст сірки перевищує нормоване значення майже утричі.

Рентгеноструктурний фазовий аналіз поверхні розділення шарів із метою з'ясування можливих структурних перетворень включень у зоні розшарування проводився на дифрактометрі STADI (фірма Stoe, Німеччина) в монохроматизованому  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні за стандартною методикою. Аналіз дифракційних піків, отриманих при зніманні з внутрішньої поверхні зразка, показав наступне (рис. 2). На поверхні розділення не виявлено структурних перетворень, які б мали місце у разі розшарування внаслідок дії експлуатаційних факторів, про що свідчать інтенсивні лінії  $\alpha$ -Fe

Т а б л и ц я 1

Хімічний склад (мас.%) вирізки металу з пошкодженої ділянки обичайки абсорбера

Місце вирізки	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu
Обичайка	0,24	0,42	1,45	0,115	0,018	0,08	0,05	0,06
Сталь 17Г1С (ГОСТ 5520-79)	0,15...0,2	0,4...0,6	1,15...1,6	Не більше				
				0,040	0,035	0,30	0,30	0,30
Граничні відхилення	±0,02	±0,05	±0,10	+0,005	+0,005	±0,05	–	–

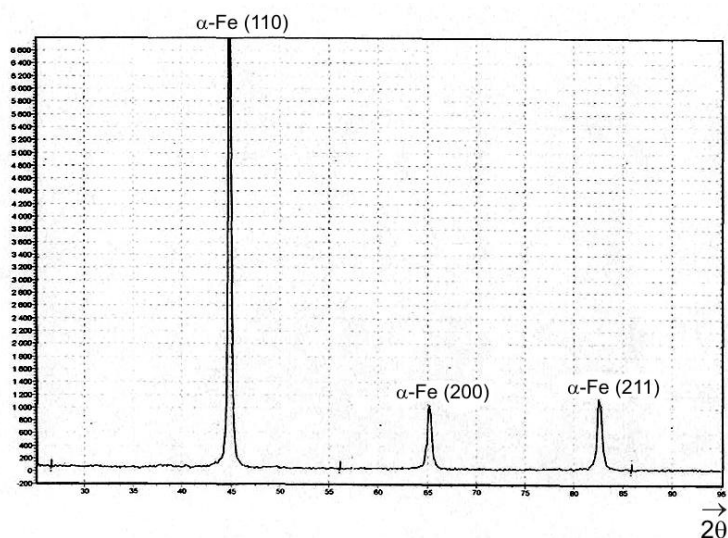


Рис. 2. Рентгеноструктурний фазовий аналіз поверхні розділення шарів.

(110), (200) та (211). Особливо інтенсивний пік має місце по площині (110). Інші фази відсутні в межах значимої кількості. Отримані дані підтверджують, що осередок розширення товщини металу зумовлений дефектом металургійної продукції в напів-фабрикаті листа прокату, використаного при виготовленні царги обичайки.

Щоб дослідити цю обставину, було проведено металографічний аналіз металу темплета. Зразок фрагменту пошкодженої ділянки корпусу абсорбера показано на рис. 3,а. Мікроструктуру металу та її параметри визначали за допомогою мікроскопів “НЕОФОТ-32” і “МИМ-10” із використанням стандартних методів [10–12]. Принагідно досліджували товщину розділених шарів ультразвуковим методом. Установлено, що розширення відбулося посередині перетину металу (рис. 3,б). При цьому порожнистість розділення шарів по мірі просування в глибину металу поступово зростала. Очевидно, що розширення пов’язано з макронеоднорідністю прокату, тобто з осью ліквацийною зоною, що є найбільш слабкою ділянкою металу. Оскільки зональна неоднорідність пов’язана з вмістом сірки і навіть її кількість 0,01...0,015% не виключає хімічну неоднорідність, а вміст сірки в досліджуваному металі складає 0,115% (табл. 1), розширення і є наслідком хімічної неоднорідності деформованого металу (прокату). Відмітимо, що розділення шарів має рівне окреслення і розвивається без характерного розтріскування металу, тобто береги розширення прямолінійні без ознак пошкоджень.

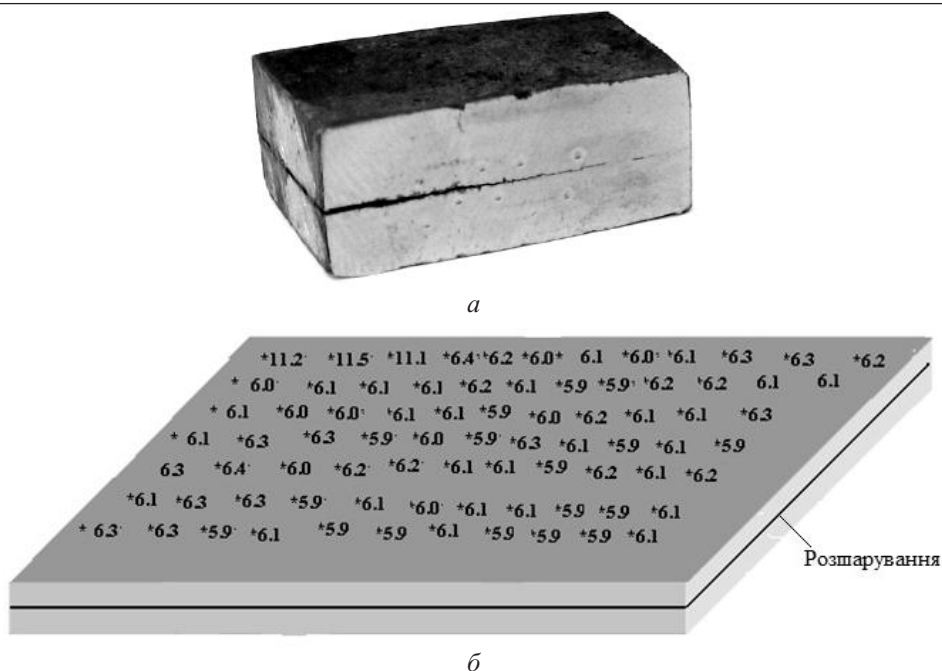


Рис. 3. Темплет із розшарованим металом для проведення металографічних досліджень (а) і результати вимірів розділених шарів у місці розшарування (б).

При аналізі мікроструктури металу виявлено велику кількість точкових оксидів, залізомарганцевих сульфідів, алюмосилікатних включень та колоподібних включень з оксидною фазою (рис. 4,а). У самому розшаруванні присутні крихіткі подрібнені неметалеві включення (рис. 4,б–г). Отже, підтверджується шкідливий вплив сірки і марганцю, які утворили включення типу  $FeS \cdot MnS$ , що у великій кількості присутні у сталі, на водневе розтріскування.

Для сталі марки 17Г1С характерна феритно-перлітна мікроструктура металу. Вміст фериту і перліту має приблизно рівне співвідношення (рис. 5,б). Видно, що розшарування розповсюджується переважно по сульфідним плівковим включенням уздовж напрямку прокату (рис. 5,а). Металографічні дослідження підтвердили той факт, що підповерхнєве розтріскування розшаруванням викликано скупченням неметалевих включень.

Значний інтерес у питаннях впливу довготривалої дії сірководневого середовища на метал представляють дослідження механічних властивостей сталі пошкодженої ділянки абсорбера. Експериментальні дані, що отримані на зразках, вирізаних із верхнього (із боку зовнішньої поверхні) і нижнього (із боку внутрішньої поверхні) шарів розділеного металу, приведено в табл. 2. Видно, що характеристики міцності і пластичності повністю відповідають нормам стандартів для досліджуваної марки сталі. Деякі відмінності між властивостями шарів зумовлені неоднаковими умовами отримання напівфабрикату (деформації при прокатці листа), які виникли при утворенні несучільностей. Відношення  $\sigma_{0,2}/\sigma_B$ , яке характеризує якість металу, для обох шарів складає 0,67 і для металу у вихідному стані не змінилося. За цим значенням приймалися характеристики міцності за ГОСТ 5520-79 [9]. Отримані показники твердості знаходились у межах нормованих значень [13], згідно з якими допустима межа для цієї марки сталі складає 120...179 НВ. Значення твердості в зразках № 2, 3 (верхній шар) і 5, 6 (нижній шар) відрізняються між собою, в той час як твердість у зразках № 1 і 4, які знаходилися подалі від несучільностей, збігається (табл. 2).



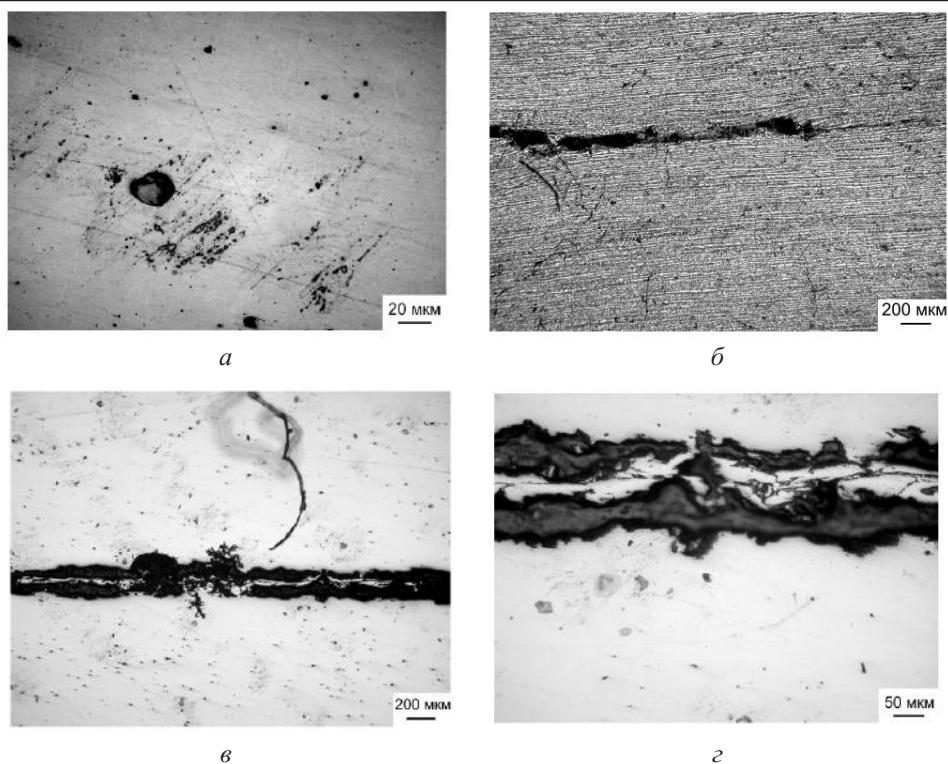


Рис. 4. Фрагменти мікроструктури металу в зоні розшарування: *а* – неметалеві включення; *б* – несущільності в товщі листа; *в, г* – несущільності в зоні розшарування.

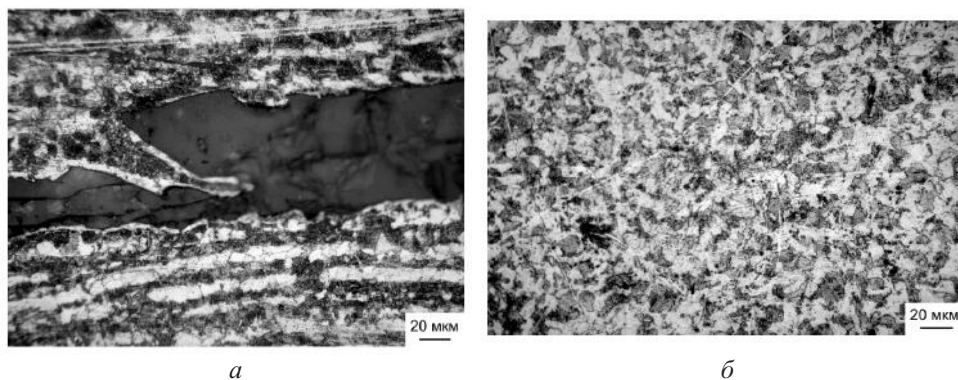


Рис. 5. Фрагменти мікроструктури металу темплета в зоні (*а*) та поза зоною (*б*) розшарування.

Ударну в'язкість пошкодженого металу визначали на зразках Менаже типу I і Шарпі типу II [14]. Високі показники ударної в'язкості пошкодженого металу (табл. 3) відповідають нормованим значенням [4]. Таким чином, дані лабораторних досліджень однозначно вказують на відсутність довготривалого впливу сірководневого середовища на зміни механічних характеристик металу абсорбера. Це узгоджується також із результатами фрактографічних досліджень зруйнованих зразків.

**Фрактографічний аналіз руйнування зразків після випробування на розтяг.** Вивчення поверхні руйнування зразків (злому) після випробування на статичний розтяг показало відсутність відмінностей в механізмі злому зразків між верхньою і

Т а б л и ц я 2

**Механічні характеристики зразків із пошкодженої ділянки при розтязі і твердість НВ**

№ зразка	Орієнтація зразків	$\sigma_B$ , МПа	$\sigma_{0,2}$ , МПа	Відносне видовження $\delta$ , %	Відносне звуження $\psi$ , %	Істинний опір розриву, $S_k$ , МПа	НВ
1	Із боку зовнішньої поверхні	559	379	30,0	69,2	1184	174
2		567	382	28,3	68,5	1184	185
3		561	380	26,5	66,3	914	185
Середнє значення		562	380	28,3	68,0	1094	179
4	Із боку внутрішньої поверхні	558	376	23,1	61,1	1041	174
5		545	381	17,2	51,8	954	164
6		543	367	25,0	61,3	978	159
Середнє значення		549	368	21,8	60,4	991	166
[4]		490	345	21,0	–	–	–
[9]		510	345	23,0	–	–	–

Т а б л и ц я 3

**Характеристики ударної в'язкості пошкодженого металу**

№ зразка	КСУ		№ зразка	КСВ	
	Дж/см <sup>2</sup>	кГм/см <sup>2</sup>		Дж/см <sup>2</sup>	кГм/см <sup>2</sup>
1	71,7	7,2	6	63,3	6,3
2	69,4	6,9	7	61,6	6,1
3	64,5	6,5	8	54,5	5,5
4	66,7	6,7	9	58,1	5,8
5	69,4	6,9	10	59,0	5,9
Середнє значення	68,3	6,8	Середнє значення	61,3	5,9
[4]		КСУ = 64 Дж/см <sup>2</sup> (6,4 кГм/см <sup>2</sup> )			

нижньою частинами пошкодженого листа (рис. 6). За морфологією руйнування злом є типовим для конструкційної сталі – волокнистим. Поверхня руйнування неоднорідна з пухнастістю і слабо вираженою смугастістю, що характерно для деформованої сталі. Великі губи витягування, які безпосередньо прилегли до бокової поверхні зразка, свідчать про високу в'язкість руйнування сталі. На дні злому ямки переважно рівновісні і з'єднані між собою перемичками. Вони достатньо глибокі, що свідчить про пластичність матеріалу. В'язкий механізм руйнування протікає шляхом злиття мікропор при руйнуванні перемичок між ними. Мікропори зароджувалися на поверхнях розділення між матрицею і частками карбідів, дисперсних виділень і включень.

**Фрактографічний аналіз руйнування зразків Шарпі.** Поверхня злому зразка Шарпі характеризується трьома зонами (рис. 7): осередок руйнування, розміщений у вістрі надрізу; зародження тріщини – ділянка злому, що прилягає до надрізу, і її розвиток. За морфологією макробудови характер поверхні руйнування зразків зміша-

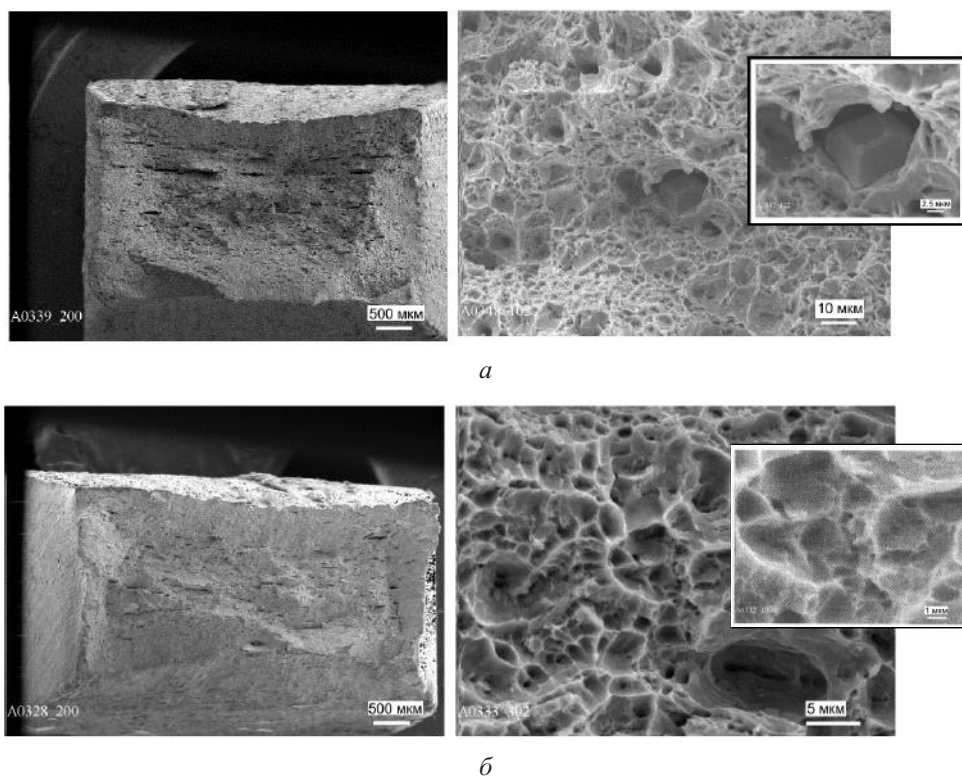
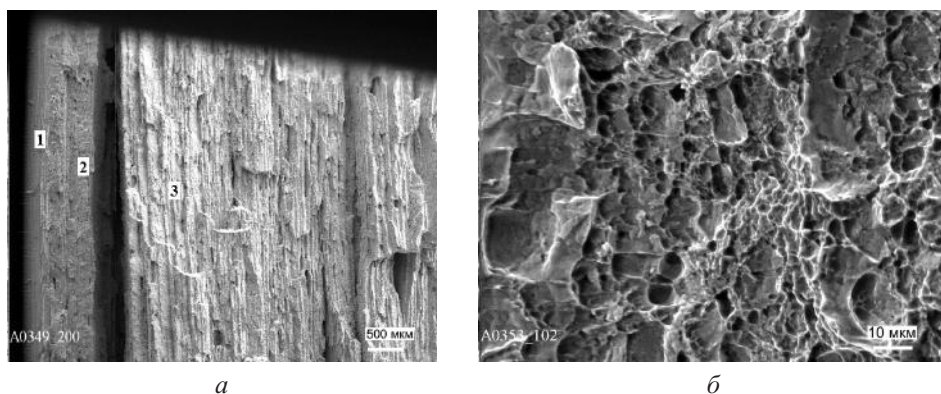
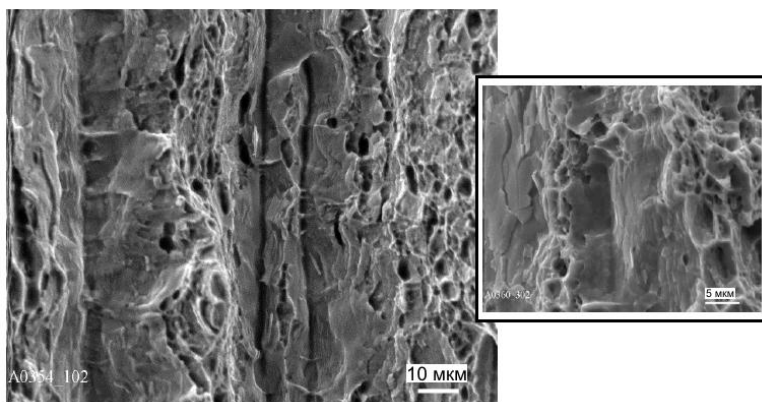


Рис. 6. Характерні мікрофрактограми зломів зразків із верхньої (а) і нижньої (б) частини пошкодженого листа після випробувань на розтяг.

ний. Злам неоднорідний, мають місце області біля включень, які є частинами сильно витягнутих ямок, утворених унаслідок злиття мікропор навколо неметалевих включень. Мікрорельєф осередка руйнування розвинутий – це ямки і гребні (рис. 7,б). В'язке ямкове руйнування сформовано шляхом злиття мікропустот. Рельєф зони зародження тріщини відрізняється від попередньої зони (рис. 7,в). Спостерігаються середні і дрібні розширення. Ділянки ямкового відриву чергуються з ділянками зі згладженим рельєфом, сформованим по берегах вторинних тріщин, що утворилися на неметалевих включеннях. На поверхні зони розвитку тріщини спостерігаються ямки різних розмірів, доріжки, сформовані лінійним злиттям мікропор, та вторинні тріщини на стрічкових сульфідних включеннях.







6

Рис. 7. Мікрофрактограми поверхні руйнування зразка Шарпі: а – фрагмент макрорельєфу; б – осередок руйнування; в – зони зародження і розвитку тріщини.

## Висновки

1. Установлено, що розшарування листа обичайки абсорбера сірководню у середовищі з вмістом водню і сірководню за температури 50°C почалося після 14 років експлуатації.

2. У результаті лабораторних досліджень властивостей металу пошкодженій ділянці листа обичайки абсорбера не виявлено відмінностей у механічних характеристиках верхнього (із боку зовнішньої поверхні) і нижнього (із боку внутрішньої поверхні) шарів металу. Характеристики міцності, пластичності, твердості та ударної в'язкості відповідають нормованим стандартам значенням. Вплив сірководневого середовища на механічні властивості відсутній.

3. Металографічними дослідженнями встановлено, що розшарування пов'язано з макронеоднорідністю прокату, тобто з осью ліквіаційною зоною, що є найбільш слабкою ділянкою металу. Рентгеноструктурний фазовий аналіз підтвердив металургійний фактор виникнення розшарування товщини листа обичайки.

4. За допомогою фрактографічних досліджень поверхні злому зразків після механічних випробувань встановлено, що характер руйнування в'язкий і відбувається шляхом злиття мікропор при руйнуванні перемичок між ними. Ведучим механізмом утворення мікропор є неоднорідність пластичної деформації в мікрооб'ємах навколо неметалевих включень.

5. Процес воднево-індуційованого підповерхневого розтріскування абсорбера у вигляді розшарування в локалізованих об'ємах металу, викликаний наводненням сталі в місцях скупчення неметалевих включень, під дією експлуатаційних навантажень може привести до виникнення випинань або поперечної тріщини з раптовим виходом на поверхню апарата.

6. Розшарування металу послаблюють переріз, знижують конструкційну міцність апарата. Для уникнення аварійних ситуацій пошкоджені ділянки з такими дефектами необхідно видаляти і замінювати ремонтними вставками.

## Резюме

Проанализировано техническое состояние абсорбера сероводорода установки каталитического риформинга и гидроочистки, наработка которого в рабочей среде, содержащей водород и сероводород, составила 168000 ч (21 год). В конструкции

абсорбера використовувалась марганцево-кремниєва сталь 17Г1С. Во время експлуатації в обечайке апарату утворився конусообразний ділянку поверхню розшарування металу, який протягнувся через весь периметр. Ураховуючи, що низкотемпературне (до точки кипіння води) водородне руйнування металу внаслідок наводороживання і супроводжує його растрескивання є найбільш небезпечним видом корозії нафтового обладнання, для оцінки робоспроможності абсорбера і визначення впливу сірководородної середовища на структуру і механічні характеристики металу проводили комплекс лабораторних досліджень зразків вирізки металу пошкодженої ділянки обечайки. Встановлено, що розшарування відбулося по центру сечення металу і обумовлено макронеоднорідністю прокату, т.е. осевої ликваційної зоною, являючись найбільш слабким ділянкою деформованого металу. Рентгеноструктурний фазовий аналіз підтвердив металургічний фактор виникнення розшарування листа обечайки. Металлографічні дослідження показали, що підповерхнє водородно-індуцйоване растрескивання розшаруванням викликане скопленням крихких малих неметалічних включень, в основному сульфіда марганца, і розповсюджується переважно вздовж напрямку прокату. Представлені результати експериментальних досліджень зразків. В результаті фрактографічних досліджень поверхні зломів зразків після механічних випробувань встановлено, що руйнування вязке і відбувається шляхом зливання мікропор при руйнуванні перемычек між ними. Ведущим механізмом утворення мікропор є неоднорідність пластичної деформації в мікроб'ємах навколо неметалічних включень.

1. Стеклов О. И., Бодрихин Н. Г., Кушнаренко В. М., Перунов Б. В. Испытания сталей и сварных соединений в наводороживающих средах. М.: Металлургия, 1990. 128 с.
2. Сухотин А. М., Арчаков Ю. И. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Нефтеперерабатывающая промышленность. Л.: Химия, 1990. 400 с.
3. Арчаков Ю. И. Водородная коррозия стали. М.: Металлургия, 1985. 192 с.
4. ГОСТ 19281-89. Прокат из стали повышенной прочности. Общие технические условия. Введ. 01.01.1991.
5. НПАОП 0.00-1.59-87. Правила будови і безпечної експлуатації посудин, що працюють під тиском. Чинний з 27.11.87.
6. ДСТУ 4046-2001. Обладнання технологічне нафтопереробних, нафтохімічних та хімічних виробництв. Технічне діагностування. Загальні технічні вимоги. Чинний з 01.07.2002.
7. НПАОП 0.00-6.18-04. Порядок проведення огляду, випробування та експертного обстеження (технічного діагностування) машин, механізмів, устаткування підвищеної небезпеки. Чинний з 20.10.2004.
8. НПАОП 0.00-7.02-93. Проведення робіт щодо оцінки залишкової працездатності технологічного обладнання нафтопереробних, нафтохімічних і хімічних виробництв. Чинний з 19.05.1993.
9. ГОСТ 5520-79. Прокат листовой из углеродистой, низколегированной и легированной стали для котлов и сосудов, работающих под давлением. Введ. 01.01.80.
10. ГОСТ 1778-70. Сталь. Металлографические методы определения неметаллических включений. Введ. 01.01.72.

11. ГОСТ 5639-82. Стали и сплавы. Методы выявления и определения величины зерна. Введ. 01.01.83.
12. ГОСТ 8233-56. Сталь. Эталоны микроструктуры. Введ. 01.07.57.
13. ИТН-93. Инструкция по техническому надзору, методам ревизии и отбраковке трубчатых печей, резервуаров, сосудов и аппаратов нефтеперерабатывающих и нефтехимических производств. Чинний з 16.12.93.
14. ГОСТ 9454-78. Металлы. Метод испытания на ударный изгиб при пониженных, комнатных и повышенных температурах. Введ. 01.01.79.

Поступила 24. 10. 2017