



DOI: 10.18721/JEST.230214

УДК 621.182

А.М. Добротворский¹, Е.Л. Гюлиханданов², Е.И. Масликова³

1 — Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация
2, 3 — Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация

РАЗРУШЕНИЕ ТРУБОПРОВОДОВ ИЗ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЕ

Анализ состояния материала объектов нефтехимической промышленности в связи с их длительной эксплуатацией крайне важен для оценки их безопасности и работоспособности. В данной работе анализируется влияние на деградацию структуры нефтехимического оборудования из нелегированных и низколегированных сталей после длительной эксплуатации при климатических температурах в технологических средах, содержащих сероводород. Приводятся данные исследования структуры и технологических отложений элементов оборудования после службы в течение 30 и более лет на предприятиях нефтепереработки. Выполнены расчеты диффузии углерода к поверхности при обезуглероживании, которые указывают на явную возможность протекания при климатических температурах и длительных выдержках диффузионных потоков элементов внедрения. Причину обезуглероживания при работе в среде, содержащей сероводород, в данном случае следует связывать не с водородной коррозией, а с образованием оксидного слоя вследствие наличия конденсата и паров воды.

СЕРОВОДОРОД; ОБЕЗУГЛЕРОЖИВАНИЕ; КЛИМАТИЧЕСКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ; НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА.

Ссылка при цитировании:

Добротворский А.М., Е.Л. Гюлиханданов, Е.И. Масликова. Разрушение трубопроводов из низкоуглеродистых конструкционных сталей в сероводородсодержащей среде // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2017. Т. 23. № 2. С. 159–165. DOI: 10.18721/JEST.230214

A.M. Dobrotvorsky¹, E.L. Gyulihandanov², E.I. Maslikova³

1 — St. Petersburg state university, Saint-Peterburg, Russian Federation
2, 3 — Peter the Great St. Petersburg polytechnic university, Saint-Peterburg, Russian Federation

DESTRUCTION OF LOW-CARBON-STEEL PIPELINES IN ENVIRONMENTS CONTAINING HYDROGEN SULFIDE

Analysis of the material of the petrochemical industry objects due to their long operation is extremely important to assess their safety. In this paper, we analyzed the effect of long-term operation of petrochemical equipment of unalloyed and low-alloyed steel at climatic temperatures in technological environments containing hydrogen sulfide on the degradation of the structure of this equipment. We have carried out calculations of carbon diffusion to the surface during decarburization, indicating a clear possibility of diffusion fluxes of interstitial elements occurring under climatic temperatures and long exposures. The paper presents data on the structure and technological precipitation of equipment components after long-term operation (30 years or more) in oil refineries. We have carried out calculations of carbon diffusion to the surface during decarburization, indicating a clear possibility of diffusion fluxes of interstitial elements occurring under climatic temperatures and long exposures. The reason for decarburization during operation in an environment containing hydrogen sulfide, in this case, should not be attributed to hydrogen corrosion, but to an oxide layer forming due to the presence of condensate and water vapor.

HYDROGEN SULFIDE; DECARBONIZATION; CLIMATE TEMPERATURE; OIL REFINING.

Citation:

A.M. Dobrotvorsky, E.L. Gyulihandanov, E.I. Maslikova, Destruction of low-carbon-steel pipelines in environments containing hydrogen sulfide, St. Petersburg polytechnic university journal of engineering sciences and technology, 23 (02) (2017) 159–165, DOI: 10.18721/JEST.230214

Введение

Один из наиболее распространенных и опасных видов разрушения оборудования предприятий нефтегазодобычи и нефтепереработки, сопровождающихся аварийными ситуациями и серьезными материальными потерями, — сульфидное коррозионное растрескивание под напряжением (СКРН). Основной причиной разрушения при СКРН считают наводороживание, охрупчивание и растрескивание металла под напряжением.¹ Тем не менее роль водорода в процессе зарождения и роста трещин при воздействии сероводородной среды остается дискуссионной. Согласно классическим представлениям водородная коррозия протекает в водородсодержащих средах при высоких давлениях (≥ 10 МПа) и температурах (≥ 200 °С). В промысловых трубопроводах и оборудовании нефтегазовых месторождений избыточное давление составляет от 1,2 до 10 МПа [1] при существенно более низких температурах. Однако присутствие даже небольшого количества сероводорода в нефтепродуктах оказывает каталитическое действие и приводит к наводороживанию низколегированных сталей, о чем свидетельствует при увеличении срока эксплуатации рост дефектов труб, особенно водородных расслоений [2]. Важным фактором согласно [3–5] является скорость накопления в металле водорода: чем она выше, тем быстрее происходит разрушение стали при меньших концентрациях водорода. Увеличению склонности к водородному растрескиванию способствует неоднородность структуры металла, прежде всего полосчатость перлитной составляющей, неметаллические включения, наличие бейнита и пр. [6, 7].

В работах [8, 9] стресс-коррозия связывается с образованием в процессе старения металла карбонидридоподобных и других наносегрегаций на дислокациях и границах зерен, образующих сплошную хрупкую сетку по границам.

¹ РТМ 26-02-39–84. Методы защиты от коррозии и выбор материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок подготовки и первичной переработки нефти / Всесоюзный научно-исследовательский и проектно-конструкторский институт нефтяного машиностроения ВНИИНЕФТЕМАШ.

Несмотря на значительный объем информации, накопленный за последние годы по стресс-коррозионному разрушению металла при контакте с сероводородсодержащей средой, в понимании механизма деградации не достигнуто успехов, достаточных для усовершенствования материалов и технологических процессов.

Цель работы

Анализ состояния материала объектов нефтехимической промышленности в связи с их длительной эксплуатацией (20 и более лет) крайне важен для оценки их безопасности и работоспособности, но затруднен сложностью и трудоемкостью получения образцов с действующего оборудования. В работах [10, 11] мы рассматривали влияние эксплуатационных факторов на деградацию структуры технологических труб из теплостойких и жаропрочных сталей и сплавов. В данной работе анализируется влияние технологической среды и длительной эксплуатации нефтехимического оборудования из нелегированных и низколегированных сталей.

Методы исследования

Исследованию подвергались образцы металла на дефектных участках трубопровода установки для абсорбционной очистки углеводородного топливного газа от сероводорода. Очистку осуществляют путем взаимодействия сероводорода с раствором моноэтаноламина (МЭА). Извлекаемый сероводород служит ценным сырьем для производства серы.

Рабочая температура в трубопроводе — примерно 40 °С, давление — 1,0 МПа. Материал труб — сталь 20.

После 20–30 лет эксплуатации на различных участках трубопровода обнаруживались трещины, в том числе сквозные, вдоль сварного шва в зоне термического влияния.

Экспериментальная часть и расчеты

Исследование металла труб показало, что на внутренней их поверхности наблюдается неравномерная коррозия на глубину 140–170 мкм (рис. 1, а).

Микроструктура металла в поперечном сечении трубы — неоднородная со стороны наруж-

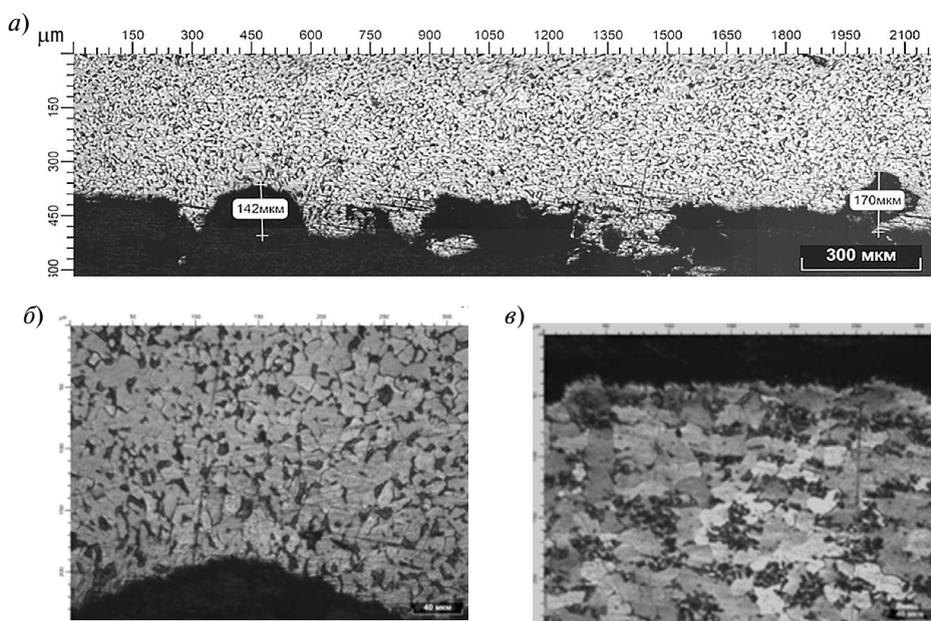


Рис. 1. Микроструктура сечения трубы: *a, б* — со стороны внутреннего края, соответственно $\times 50, \times 100$; *в* — со стороны наружного края ($\times 100$)

Fig. 1. Microstructure of the pipe cross-section: *a, б* — from the inner side ($\times 50, \times 100$ respectively); *в* — from the side of the outer side ($\times 100$)

ного края сечения, феррито-перлитная (рис. 1, *б*); со стороны внутреннего — наблюдается частичное растворение цементитной составляющей и отсутствие четких границ перлита (рис. 1, *в*).

Внутри сварного шва обнаружены крупные поры (размером до 3 мм) и мелкие поры вдоль линии сплавления. Трещина вблизи сварного шва имеет многочисленные ответвления, распространяющиеся по межкристаллитному механизму.

Измерение микротвердости в поперечном сечении трубы и в зоне сварного шва показало

значительное ее снижение со стороны внутреннего края на глубину соответственно до 1/2 и 2/3 толщины сечения, вызванное, очевидно, частичным обезуглероживанием (рис. 2).

Учитывая состав технологической среды, можно предположить, что обезуглероживание в данном случае является признаком водородной коррозии, протекающей в аномальных условиях низкой температуры и давления.

Аналогичное аномальное обезуглероживание внутренней поверхности труб из углеродистых,

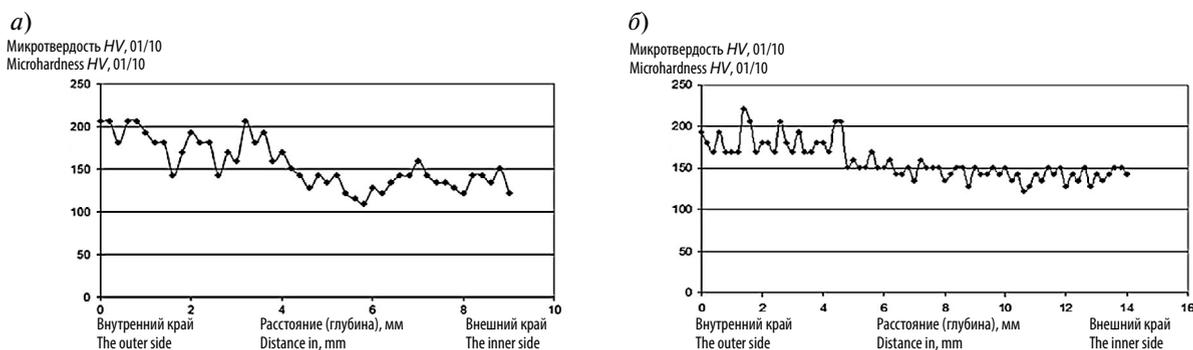


Рис. 2. Распределение твердости по сечению трубы в зоне основного металла (*a*) и в зоне сварного шва (*б*)

Fig. 2. Distribution of hardness along the cross-section of the pipe in the zone of the base metal (*a*) and in the weld zone (*б*)

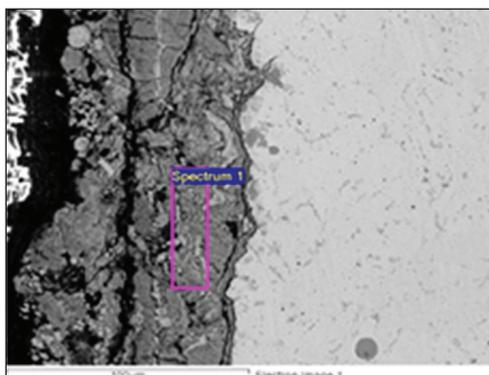


Рис. 3. Отложения на внутренней стороне сварного шва ($\times 1060$)

Fig. 3. Sediments at the inner side of the weld ($\times 1060$)

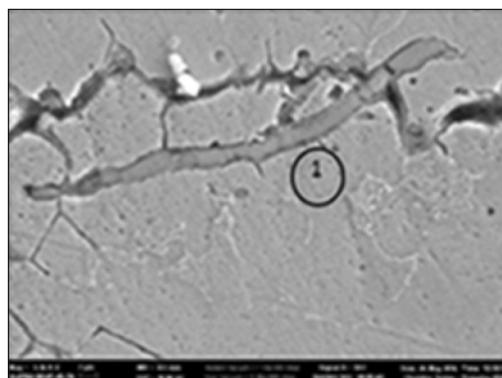


Рис. 4. Состав металла в зерне вблизи трещины ($\times 5360$)

Fig. 4. The composition of the metal in the grain near the crack ($\times 5360$)

низко- и среднелегированных сталей было обнаружено при производстве топлив из газового конденсата и при производстве аммиака [12, 13].

С помощью растровой электронной микроскопии с использованием рентгеновского микроанализатора химического состава исследованы отложения на внутренней поверхности сварного шва, изломе, в ответвленной трещине и приповерхностном слое металла трубы.

Микроанализ отложений с внутренней стороны сварного шва (рис. 3) выявил высокое содержание углерода, что является следствием воздействия углеводородного топлива, а также до 12,02 % серы и до 23,96 % кислорода.

Высокое содержание кислорода (31,97 %) и серы (11,37) % обнаружено и на поверхности

трещины. В глубине трещины, на расстоянии ~ 800 мкм от поверхности трубы, содержание кислорода и серы составило соответственно 26,3 и 2,5 %, снижаясь по мере удаления от поверхности соответственно до 13,1 и 1,1 %, что свидетельствует о постепенном развитии трещины с ее последующим окислением (табл. 1).

Элементный анализ металла на границе и в теле ферритного зерна вблизи трещины (рис. 4, табл. 2) показал, что повышенное содержание кислорода и серы наблюдается не только в трещинах, но и в глубине металла, что свидетельствует о диффузионных процессах внутри металлической матрицы.

Расчеты диффузии, в частности углерода, обычно не производятся при климатических температурах. Однако, учитывая огромные дли-

Таблица 1

Результаты элементного анализа участков трубы и сварного шва

Table 1

Results of element analysis of the different parts of the pipe and weld seam

Исследуемый участок	Содержание элемента, % вес.		
	С	О	S
Отложения на сварном шве	26,9	24,0	12,0
Основной металл	21,7	29,8	3,5
Излом	5–9	29–32	11–12
Ответвленная трещина:			
~ 800 мкм от поверхности	14,2	26,3	2,5
~ 1000 мкм от поверхности	3,5	13,1	1,1

Таблица 2

Состав металла в зерне вблизи трещины

Table 2

Composition of the metal in the grain near the crack

Элементный состав металла			
В теле зерна		На границе	
Элемент	Содержание, %	Элемент	Содержание, %
O	2,19	Si	0,37
Si	0,11	S	0,37
S	0,14	Mn	0,48
Fe	97,56	Fe	99,11

тельности процесса, была проведена попытка расчета по варианту, представленному в работе [14]. Рассчитанные по формулам [15, 16] коэффициенты диффузии углерода в феррите при температуре 40 °С (рабочая температура трубопровода) составляют соответственно $2,14 \cdot 10^{-15}$ и $1,6 \cdot 10^{-20}$ см²/с. Эффективный коэффициент диффузии углерода при той же температуре, рассчитанный по методике [12] исходя из фактической глубины обезуглероживания и срока эксплуатации трубы, составил $7 \cdot 10^{-18}$ см²/с, что указывает на неплохую сходимость этих данных.

Расчеты диффузии углерода к поверхности при обезуглероживании указывают на явную возможность существования при климатических температурах и длительных выдержках диффузионных потоков элементов внедрения. Это же касается и серы, которая в сероводороде приводит к сульфидированию железа. Причину же обезуглероживания при наличии оксидов в отложениях, скорее всего, нужно свя-

зывать не с водородной коррозией, как это высказано в работе [13], а с образованием оксидного слоя вследствие наличия конденсата и паров воды.

При высоких температурах также происходит обезуглероживание путем стока углерода к границе раздела металл/оксид. Что касается серы, входящей в состав поверхностного отложения, то она диффундирует вглубь металла по механизму внутреннего сульфидирования, растворяясь в твердом растворе. Углерод же в отложениях в виде графита не может быть источником диффузии в феррит. Науглероживание феррита невозможно (в противовес возможности обезуглероживания).

Вывод

Таким образом, можно констатировать, что при низкотемпературном, но длительном воздействии механизмы диффузионных процессов в металлах сохраняются, и это необходимо учитывать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крупнейшие магистральные нефтепроводы // <http://mavego.ru/krupneyshie-magistralnyie-nefteprovody/>
2. Счастливцев В.М., Табачников Т.И., Терещенко Н.А., Яковлева И.Л. Дegrадация структуры трубной стали при длительной эксплуатации в контакте сероводородсодержащей средой // Физика металлов и материаловедение. 2011. Т. 3. № 3 С. 290–303.
3. Палий Р.В., Прохоров Н.Н., Макаренко В.Д. Влияние водорода на механизм коррозионного разрушения промысловых трубопроводов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2002. № 5. С. 47–50.
4. Макаренко В.Д., Халин А.Н. Исследование влияния водорода на коррозионное разрушение сварных трубопроводов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2005. № 8. С. 43–44.
5. Завьялов В.В., Моисеева Л.С. Роль химического, гидродинамического и металлургического факторов в коррозионном разрушении нефтепромысловых трубопроводов Западной Сибири // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 1. С. 31–34.

6. Носоченко А.О., Багмет О.А., Мельник С.Г. // Водородное разрушение и сероводородное растрескивание непрерывнолитых трубных сталей // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 8. С. 48–50.

7. Муравьев В.И., Бахматов П.В., Фролов А.В., Евстигнеев А.А., Бутин А.В. Влияние структурных изменений металла труб на повреждения трубопроводных систем переработки нефтепродуктов // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2011. № 9. С. 43–47.

8. Чувильдеев В.Н. Влияние старения на эксплуатационные свойства сталей магистральных газопроводов // Труды научно-практического семинара «Проблемы старения сталей магистральных трубопроводов». Нижний Новгород. 2006. С.80–85.

9. Нечаев Ю.С. Новые подходы, результаты и методы для решения актуальных проблем старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного поражения сталей (аналитический обзор) // Материаловедение. 2009. № 3. С. 50–63.

10. Добротворский А.М., Масликова Е.И., Андреева В.Д. Влияние эксплуатационных факторов на структуру материала змеевиков технологических трубчатых печей // Заводская лаборатория. Диагнос-

тика материалов. 2015. Т. 81. № 9. С. 32–40.

11. Добротворский А.М., Полиханданов Е.Л., Масликова Е.И. Дegradaция структуры труб из теплоустойчивых сталей после длительной эксплуатации на нефтеперерабатывающих предприятиях // Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. 2016. № 1(238). С. 136–144.

12. Кузюков А.Н., Борисенко В.А., Нихаенко Ю.Я. Водородная коррозия оборудования конденсаторных станций // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2004. № 8. С. 45–47.

13. Кузюков А.Н., Борисенко В.А., Нихаенко Ю.Я., Туголуков А.В. Химическая коррозия и разрушение «горячего» трубопровода колонны синтеза аммиака // ФХММ. 2000. Т. 36. № 3. С.90–92.

14. Полиханданов Е.Л., Кисленков В.В., Хайдоров А.Д. Термическая обработка металлов. СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2014. 167 с.

15. Криштал М.А. Механизм диффузии в железных сплавах. М.: Металлургия, 1972. 400 с.

16. Физико-химические свойства элементов: Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. Киев: Наукова думка, 1965. 254 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

ДОБРОТВОРСКИЙ Александр Мстиславович — доктор химических наук профессор Санкт-Петербургского государственного университета. 199034, Россия, Санкт-Петербург, Университетская наб. д. 7–9. E-mail: alexmdob@gmail.com

ПОЛИХАНДАНОВ Евгений Львович — доктор технических наук профессор Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: bogomolova_ev@spbstu.ru

МАСЛИКОВА Елена Ивановна — кандидат технических наук доцент Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого. 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29. E-mail: lenamaslikova@inbox.ru

REFERENCES

1. Krupneyshiye magistralnyye nefteprovody // <http://mavego.ru/krupneyshie-magistralnyie-nefteprovody>. (rus.)

2. Schastlityev V.M., Tabachnikov T.I., Tereshchenko N.A., Yakovleva I.L. Degradatsiya struktury trubnoy stali pri dlitelnoy ekspluatatsii v kontakte serovodorod-soderzhashchey sredoy. *Fizika metallov i metallovedeniye*. 2011. Т. 3. № 3. С. 290–303. (rus.)

3. Paliy R.V., Prokhorov N.N., Makarenko V.D. Vliyaniye vodoroda na mekhanizm korrozionnogo razrusheniya promyslovykh truboprovodov. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2002. № 5. С. 47–50. (rus.)

4. Makarenko V.D., Khalin A.N. Issledovaniye vliyaniya vodoroda na korrozionnoye razrusheniye svarnykh truboprovodov. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2005. № 8. С. 43–44. (rus.)

5. Zavyalov V.V., Moiseyeva L.S. Rol khimicheskogo, gidrodinamicheskogo i metallurgicheskogo faktorov v korrozionnom razrushenii neftepromyslovykh truboprovodov Zapadnoy Sibiri. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2004. № 1. С. 31–34. (rus.)

6. Nosochenko A.O., Bagmet O.A., Melnik S.G. Vodorodnoye razrusheniye i serovodorodnoye rastreskivaniye nepreryvnolitykh trubnykh staley. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2004. № 8. С. 48–50. (rus.)

7. Muravyev V.I., Bakhmatov P.V., Frolov A.V., Yevstigneyev A.A., Butin A.V. Vliyaniye strukturnykh izmeneniy metalla trub na povrezhdeniya truboprovodnykh sistem pererabotki nefteproduktov. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2011. № 9. С. 43–47. (rus.)

8. **Chuvildeyev V.N.** Vliyaniye stareniya na ekspluatatsionnyye svoystva staley magistralnykh gazoprovodov. *Trudy nauchno-prakticheskogo seminara «Problemy stareniya staley magistralnykh truboprovodov»*. N. Novgorod, 2006. S. 80–85. (rus.)

9. **Nechayev Yu.S.** Novyye podkhody, rezultaty i metody dlya resheniya aktualnykh problem stareniya, vodorodnogo okhrupchivaniya i stress-korroziionnogo porazheniya staley (analiticheskiy obzor). *Materialovedeniye*. 2009. № 3. S. 50–63. (rus.)

10. **Dobrotvorskiy A.M., Maslikova Ye.I., Andreyeva V.D.** Vliyaniye ekspluatatsionnykh faktorov na strukturu materiala zmeyevikov tekhnologicheskikh trubchatykh pechey. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. № 9. 2015. T. 81. S. 32–40. (rus.)

11. **Dobrotvorskiy A.M., Gyulikhandanov Ye.L., Maslikova Ye.I.** Degradatsiya struktury trub iz teplos-toykikh staley posle dlitelnoy ekspluatatsii na neftepererabatyvayushchikh predpriyatiyakh. *Nauchno-tekhnicheskoye vedomosti Cankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo*

politekhnicheskogo universiteta. 2016. № 1(238). S. 136–144. (rus.)

12. **Kuzyukov A.N., Borisenko V.A., Nikhayenko Yu.Ya.** Vodorodnaya korrozziya oborudovaniya kondensatornykh stantsiy. *Khimicheskoye i neftegazovoye mashinostroyeniye*. 2004. № 8. S. 45–47. (rus.)

13. **Kuzyukov A.N., Borisenko V.A., Nikhayenko Yu.Ya., Tugolukov A.V.** Khimicheskaya korrozziya i razrusheniye «goryachego» truboprovoda kolonny sinteza ammiaka. *FKhMM*. 2000. T. 36. № 3. S. 90–92. (rus.)

14. **Gyulikhandanov Ye.L., Kislakov V.V., Khaydorov A.D.** Termicheskaya obrabotka metallov. SPb.: Izd-vo Politekhn. un-ta, 2014. 167 s. (rus.)

15. **Krishtal M.A.** Mekhanizm diffuzii v zheleznykh splavakh. [Diffusion mechanism in iron alloys.]. M.: Metallurgiya, 1972. 400 s. (rus.)

16. Fiziko-khimicheskiye svoystva elementov. Spravochnik / Pod red. G.V. Samsonova [Physical-chemical properties of elements. Directory]. Kiyev: Naukova dumka, 1965. 254 s. (rus.)

AUTHORS

DOBROTVORSKY Aleksandr M. — *St. Petersburg state university*. Universitetskaya emb., 7–9, St. Petersburg, Russia, 199034. E-mail: alexmdob@gmail.com

GYULIHANDANOV Evgeniy L. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: bogomolova_ev@spbstu.ru

MASLIKOVA Elena I. — *Peter the Great St. Petersburg polytechnic university*. Politechnicheskaya St., St. Petersburg, 195251, Russia. E-mail: lenamaslikova@inbox.ru

Дата поступления статьи в редакцию: 08.02.2017.