

## **ПРОБЛЕМЫ ЭКСПЛУАТАЦИИ НЕФТЕХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ, РАБОТАЮЩЕГО В ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СРЕДАХ**

*Посвящается памяти профессора Ю. И. Арчакова*

*А. М. Добротворский*

Химический факультет Санкт-Петербургского государственного университета

В докладе дается краткое описание основных технологических установок нефтеперерабатывающих заводов (НПЗ), объединенных сетью трубопроводов водородсодержащего газа, а также основных видов оборудования и конструкционных сталей, используемых для его изготовления. Приводятся примеры крупных аварий, произошедших на НПЗ в последние годы. Рассмотрены некоторые вопросы контроля состояния металла оборудования взрывоопасных установок, а также основные научные и инженерные проблемы в области исследования водородостойкости конструкционных сталей.

### **Роль водорода в нефтеперерабатывающей промышленности**

Водород является важнейшим химическим агентом, играющим ключевую роль в процессах переработки природных углеводородов. Особое значение имеет проблема использования водорода на предприятиях нефтепереработки. Управление потоками водорода, организация его производства и вовлечения в технологические процессы нефтепереработки и нефтехимии составляют задачу водородного менеджмента (hydrogen management) предприятий отрасли [1, 2].

Современные НПЗ включают комплексы крупнотоннажных установок первичной и вторичной переработки нефти.

Установки первичной переработки предназначены для предварительного обезвоживания и обессоливания нефти, поставляемой для нефтеперерабатывающих предприятий, дальнейшего ее разделения на фракции, кипящие при различных температурах путем ректификации с использованием атмосферной (установки АТ) или атмосферно-вакуумной (установки АВТ) перегонки. В настоящее время на отечественных заводах эксплуатируются установки АТ и АВТ с производительностью до 6 млн. тонн в год по сырью [3].

На установках вторичной переработки углеводороды нефтяных фракций претерпевают дальнейшие превращения. Наиболее важными, с точки зрения экономики переработки нефти, являются технологические процессы, связанные со светлыми, наиболее низкокипящими нефтепродуктами. Большинство из этих химических процессов протекает с участием водорода, причем в некоторых из них водород производится, а в других поглощается.

К технологическим установкам первого типа относятся, прежде всего, установки каталитического риформинга (рис. 1), в процессе которого проте-

кают реакции циклизации углеводородов бензиновой фракции и последующее их дегидрирование, в результате производится высокооктановый бензин.



Рис. 1. Установка каталитического риформинга Московского НПЗ [4]

Выделившийся водород в составе водородсодержащего газа поступает на установки гидроочистки дизельного топлива и керосина, а также на установки изомеризации углеводородов. В процессе гидроочистки происходит поглощение водорода за счет его взаимодействия с содержащимися в нефти сероорганическими соединениями, в результате которого они разрушаются с образованием сероводорода и алифатических углеводородов. В процессах изомеризации и некоторых других процессах водород используется для подавления нежелательных побочных реакций. Еще одним важным процессом, требующим вовлечения большого объема водорода является гидрокрекинг, в процессе которого происходит превращение (расщепление) углеводородов высококипящих фракций, имеющих большой молекулярный вес, в низкокипящие «светлые» углеводороды, являющиеся компонентами наиболее ценных топлив и сырьем для синтеза нефтехимических продуктов (полимеров, растворителей, взрывчатых веществ и т. д.). Строительство установок гидрокрекинга началось в России относительно недавно и они имеются лишь на нескольких из трех десятков крупнейших нефтеперерабатывающих заводах (рис. 2).

В настоящее время на всех крупных нефтеперерабатывающих заводах России имеются установки каталитического риформинга и гидроочистки дизельных топлив максимальной производительностью по сырью до 1 млн. тонн в год и 2 млн. тонн в год соответственно. Баланс водорода по предприятию в целом определяется многими факторами: составом сырья, эффективностью катализаторов, сезонными требованиями к ассортименту нефтепродуктов. До введения в эксплуатацию установок гидрокрекинга и изомеризации он, в основном, обеспечивался функционированием комплекса двух основных процессов вторичной переработки. Однако возрастающая потребность в водороде делает необходимым его дополнительное производство.



Рис. 2. Строящийся завод глубокой переработки нефти с установкой гидрокрекинга ООО «КИНЕФ» [5]

Поэтому многие заводы за рубежом оснащены установками производства водорода методом конверсии легких газообразных углеводородов, начиная с метана, с водяным паром. В результате этого процесса, который также называют паровым риформингом, образуются водород и диоксид углерода.

### **Проблемы безопасности оборудования, работающего в водородсодержащих средах**

Особенности физико-химических свойств водорода ставят целый ряд технических задач, которые необходимо решать при проектировании, строительстве и эксплуатации установок НПЗ. Эти задачи связаны с совершенствованием и оптимизацией технологических процессов, созданием новых типов оборудования, выбором материального исполнения технических устройств, обеспечением безопасности производства [6]. Прежде всего следует отметить, что водород является горючим газом, образующим с кислородом воздуха взрывоопасные смеси. Пределы взрываемости водорода: с кислородом 4–5 % об., с воздухом 4,1–96 % об. [7]. Объемные взрывы водорода в результате разгерметизации оборудования нефтеперерабатывающих предприятий приводят к тяжелым авариям, зачастую со смертельными исходами. Примером таких аварий являются взрыв водорода из-за разгерметизации трубопровода на установке гидроочистки дизельного топлива на заводе Silver Eagle Refinery в штате Юта 04.11.2009 [8, 9] и разрушение теплообменника на аналогичной установке завода Tesoro Refinery в штате Вашингтон (США) [10, 11]. К сожалению, такие аварии происходят и на отечественных предприятиях.



Рис. 3. Взрывы водорода на нефтеперерабатывающих заводах в штате Юта (слева) [8] и в штате Вашингтон (справа) [10]

С момента зарождения нефтепереработки одной из главных задач конструирования оборудования НПЗ становится выбор конструкционных материалов для его изготовления с учетом условий эксплуатации. Эта проблема со всей очевидностью проявилась в связи с открытием и изучением явлений водородной коррозии и водородного охрупчивания сталей. Во многом она является общей для ряда отраслей промышленности, в первую очередь, для тепловой и атомной энергетики.

Водородная коррозия стали является результатом химического взаимодействия водорода с карбидом железа – цементитом по реакции:  $\text{Fe}_3\text{C} + 2 \text{H}_2 = 3 \text{Fe} + \text{CH}_4$ . Обезуглероживание стали за счет водородной коррозии приводит к сильному снижению прочности металла без заметного разрушения поверхности. Водородная коррозия может сопутствовать многим технологическим процессам, протекающим при температурах от 200 °С и давлениях от 300 МПа в средах, содержащих водород [12–15].

Водородная хрупкость связана с образованием и накоплением молекул водорода в объеме стали, в основном в областях дефектов структуры, в том числе и на границах зерен. Водород может накапливаться в стали при ее выплавке, т. е. в металлургическом процессе, при выполнении сварки в процессе изготовления оборудования и монтажа трубопроводов, а также в процессе эксплуатации оборудования в среде водорода и сероводорода. Водородное охрупчивание развивается уже при достаточно низких температурах, начиная с комнатной. Ему в большей степени подвержены аустенитные стали и сплавы на основе никеля, в которых растворимость водорода значительно выше, чем в углеродистых сталях ферритного и феррито-перлитного классов [16, 17].

Для нефтепереработки, учитывая роль в ней процессов вторичной переработки, наибольшее значение имеют отрицательные последствия водородной коррозии аппаратуры установок каталитического риформинга и гидроочистки. Ряд крупных аварий на нефтеперерабатывающих заводах произошел в результате разрушения оборудования, подвергшегося водородной коррозии. Примером такой аварии является взрыв водорода на заводе Tesoro Refinery в результате разрушения теплообменника установки гидроочистки нефти [19]

(рис. 3, 4). Те же проблемы могут возникнуть и при эксплуатации установок гидрокрекинга, о чем свидетельствует зарубежный опыт [18].



Рис. 4. Разрушение теплообменника в результате водородной коррозии металла корпуса [19]

### **Влияние водорода на конструкционные стали оборудования НПЗ**

Наиболее уязвимыми по отношению к водородной коррозии являются реакторы, теплообменное оборудование и технологические трубопроводы обвязки реакторных блоков, а также змеевики нагревательных трубчатых печей установок вторичной переработки нефти. При разработке конструкторской документации на оборудование расчеты на прочность (при работе под внутренним давлением) выполняются исходя из допускаемых напряжений конструкционных сталей при расчетной температуре без учета возможного влияния водорода на механические свойства металла, так как в отрасли в настоящее время не разработаны инженерные методы расчета, учитывающие фактор воздействия водорода. Поэтому, помимо расчетных пределов оборудования реакторных блоков, необходимо вводить дополнительные ограничения по температуре, при которой разрешена его эксплуатация. Основанием для введения таких ограничений являются экспериментальные данные по зависимости водородостойкости конструкционных сталей от температуры и давления, которые могут быть представлены кривыми Нельсона. Такие кривые показывают границу по температуре, выше которой при данном давлении водорода начинает развиваться водородная коррозия. Современный вид кривых Нельсона представлен на рис. 5, на котором приведены данные для углеродистых сталей, низколегированных и среднелегированных хромомолибденовых сталей, по химическому составу и механическим свойствам соответствующих отечественным сталям 20, 09Г2С, 16ГС, 12ХМ, 12МХ, 10Х2М1, 15Х5М. Перечисленные стали обладают разной степенью устойчивости по отношению к воздействию водорода. Наименее устойчивы углеродистые стали (нижняя кривая на рис. 4). При легировании стали хромом и молибденом, связывающими углерод в устойчивые карбиды, водородостойкость сталей повышается.

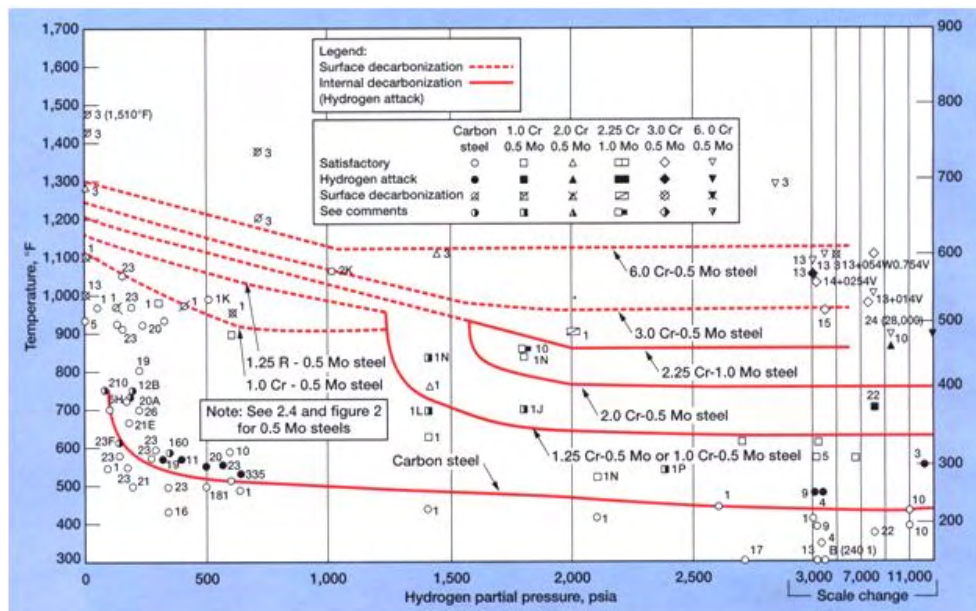


Рис. 5. Пределы применимости сталей для нефтезаводского оборудования, работающего в водородсодержащих средах [20]

Для отечественных сталей, применяемых в химическом машиностроении, основные данные по водородостойкости были получены профессором Юрием Ивановичем Арчаковым [12–14]. Именно они легли в основу «Технических указаний-регламента по эксплуатации и обследованию оборудования установок каталитического риформинга и гидроочистки, работающих в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении» [21]. В табл. 1 приведены сводные данные по допустимым температурам стенок футерованных реакторов, выполненных из разных классов и типов сталей. Такие реакторы широко используются в промышленности и представляют собой толсто-стенные аппараты с диаметром 2,5–3 м, имеющие внутреннюю теплоизоляцию из специального бетона и загруженные катализатором (рис. 6). Разработанные под руководством Ю. И. Арчакова технические указания-регламент в настоящее время являются одним из важных документов, регламентирующих эксплуатацию технологических установок вторичной переработки нефти.

Помимо сталей, приведенных в табл. 1, для изготовления оборудования реакторных блоков, работающего в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении, используются среднелегированные стали типа 15X5M и стали аустенитного класса типа 08X18N10T (печные змеевики, наиболее горячие трубопроводы обвязки блоков, корпуса горячих теплообменников).

Таблица 1

Допустимые режимы эксплуатации реакторов с торкретбетонной футеровкой: максимальные температуры стенки корпуса ( $t_{ст}$ ) и максимальное время превышения регламентной температуры за весь срок эксплуатации ( $t_{макс}$ )

Класс стали	Марки сталей	Расчетное давление, МПа	Расчетная температура, С°	$t_{ст}, С° / \tau_{макс}, тыс. час$			
Углеродистые стали	20, 22К и др.	2.5	300	—	260/180	280/60	300/45
		4.5	300	240/180	260/60	280/24	300/6
Кремнемарганцовые стали	9Г2С, 16ГС и др.	2.5	300	—	—	280/180	300/60
		4.5	300	—	260/180	280/60	300/48
Низколегированные хромомолибденовые стали*	12ХМ, 12МХ и др.	$P_{расч}$	$t_{расч}$	—	260/180	—	$t_{расч}/60$

\*Расчетные давления ( $P_{расч}$ ) футерованных реакторов каталитического риформинга и гидроочистки, выполненных из низколегированных хромомолибденовых сталей, лежат в диапазоне 2.9–6.5 МПа, расчетные температуры стенки ( $t_{расч}$ ) — в диапазоне 300–400 С°.



Рис. 6. Реактор установки каталитического риформинга ООО «КИНЕФ»

Материаловедческий аспект создания и эксплуатации технических устройств НПЗ приобретает особую остроту в настоящее время. Имеющиеся экспериментальные данные по водородостойкости конструкционных сталей химического машиностроения получены многие годы назад. Они нуждаются в серьезном обновлении ввиду появления новых материалов, новых технологий их изготовления и последующих обработок. Значительно возрастают требования к материалам для оборудования, работающего в особо жестких условиях установок гидрокрекинга, гидродепарафинизации и гидроочистки тяжелых фракций нефти. Встает задача исследования водородостойкости новых марок стали, уточнения пределов применения используемых в настоящее время сталей (кривых Нельсона). С инженерной точки зрения, большое значение имеет научное обоснование коэффициентов запаса прочности сталей, работающих в водороде.

Еще одной важной задачей является обеспечение безопасности эксплуатации оборудования НПЗ, работающего в водородсодержащих средах. Решение этой задачи требует расширения арсенала методов периодического контроля и мониторинга, прежде всего методов неразрушающего контроля оборудования [22]. В настоящее время для этих целей используются методы радиографического, ультразвукового, капиллярного, магнитопорошкового, токовыхревого, тепловизионного и акустико-эмиссионного контроля, твердометрии и др. В случае оборудования гидрогенизационных процессов, работающего при повышенных температурах и давлениях водорода, учитывая специфику воздействия водорода на стали эти методы в обязательном порядке дополняются металлографическими исследованиями. Такие исследования проводятся как с использованием переносных приборов (шлифовальных устройств, малогабаритных оптических микроскопов), позволяющих проводить исследования на действующем оборудовании безобразцовым методом, так и в лабораторных условиях на образцах металла, вырезанных из аппаратов и трубопроводов.

Вместе с тем, наиболее достоверную информацию о состоянии металла дают исследования вырезок металла в лабораторных условиях, включающие комплекс механических испытаний и химических анализов. Такие исследования сопряжены со значительными трудностями, так как требуют проведения сложных ремонтных операций, обеспечивающих сохранение работоспособности оборудования после вырезки, но дают прямую информацию о состоянии металла и позволяют сделать обоснованный прогноз его остаточного ресурса. Так, например, исследования вырезок металла реактора Р-1 установки Л-35-11/600 ООО «КИНЕФ», проведенные после 30 лет (1996 г.) и 38 лет (2007 г.) эксплуатации выявили отчетливый тренд снижения предела прочности стали в процессе длительной эксплуатации (рис. 7) [23]. При этом, несмотря на изменения, механические характеристики стали на момент последнего исследования оставались в пределах требований ГОСТ 19282 [24].

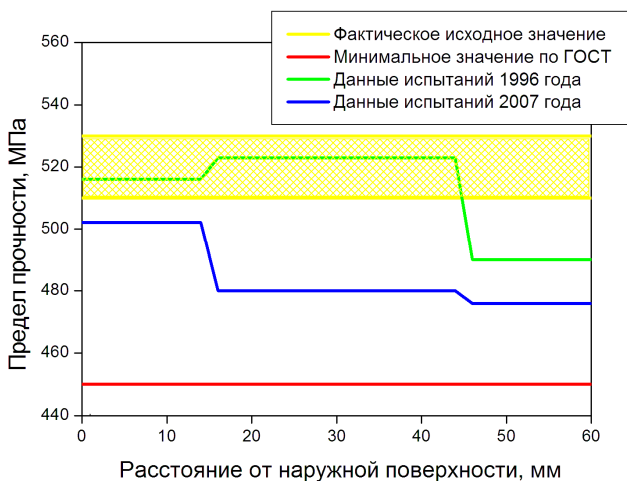


Рис. 7. Результаты послыонных (по толщине стенки) механических испытаний металла реактора Р-1. Наибольшее снижение прочности выявлено на внутренней стороне корпуса



Наиболее ценную информацию о состоянии металла оборудования, отработавшего длительный срок в водородсодержащих средах, можно получить в результате исследования основного металла и сварных соединений аппаратов при их замене после исчерпания остаточного ресурса (рис. 8).



Рис. 8. Подготовка к вырезке образца металла для лабораторных исследований из реактора гидроочистки

Лабораторные исследования, помимо стандартных методов металловедения, позволяют использовать такие современные физические методы, как растровая электронная микроскопия с рентгеновским микроанализом, просвечивающая микроскопия, фотоэлектронная спектроскопия и др., применить которые в полевых условиях не представляется возможным [23]. В последние годы лабораторные методы исследования пополнились сканирующей микроскопией, прежде всего атомно-силовой микроскопией (АСМ), которая находит расширяющееся применение в металлографии [23, 25]. Данный вид микроскопии имеет ряд существенных преимуществ по сравнению с оптической микроскопией, поскольку позволяет существенно увеличить диапазон увеличений, исследовать структуру материалов как на микроуровне, так и на наноуровне (рис. 9), тем самым – построить целостную картину, определяющую совокупность эксплуатационных свойств металлов и сплавов.

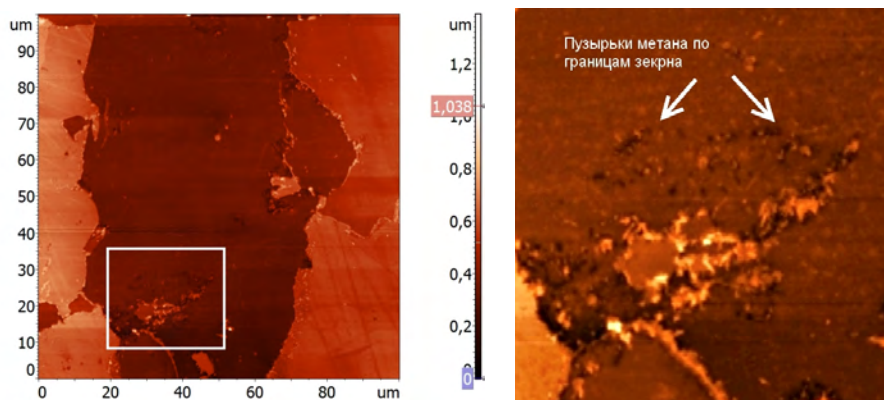


Рис. 9. АСМ-изображение микроструктуры углеродистой стали, подвергшейся водородной коррозии. По границе зерна перлита после распада цементита образовались пузырьки выделившегося метана

Говоря о фундаментальной научной стороне технических проблем, поднятых в настоящем докладе, следует отметить необходимость продолжения и углубления работ по теории взаимодействия водорода с металлами и сплавами. Отдельными задачами теории являются: математическое моделирование растворения и диффузии водорода, а также влияния водорода на образование и динамику точечных и линейных дефектов; исследование микроскопических механизмов потери пластичности металла при наводороживании; изучение влияния водорода на фазовые превращения в металлах и ряд других.

### Выводы

Эксплуатация нефтехимического оборудования, работающего в водородсодержащих средах, связана с разноплановыми многоуровневыми проблемами как технического, так и научного характера. Одной из них является проблема влияния водорода на механические свойства конструкционных сталей, которая остается актуальной в настоящее время. Она останется актуальной и в будущем, так внедрение передовых технологических процессов, создание новых конструкционных материалов, повышение требований к надежности и безопасности оборудования неизбежно потребует как новых инженерных решений, так и расширения и углубления знаний в области физического материаловедения.

### Список литературы

1. Письмен М. К. Производство водорода в нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Химия, 1976. С. 208.
2. [www.eqpt.com](http://www.eqpt.com) R. A. D. Davis, N. M. Patel. Refinery hydrogen management. PTQ Spring 2004. P. 29–35.
3. Баннов П. Г. Процессы переработки нефти. Ч. 1. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 2000. С. 224.
4. <http://auto.fishki.net/comment.php?id=40232>.
5. <http://sdelanounas.ru/blogs/13942>.
6. Mohamed A. Fahim, Taher A. Al-Sahhaf, Amal Elkilani. Fundamentals of Petroleum Refining – Elsevier, 2010. С. 485.
7. ГОСТ 3022-80. Водород технический. Технические условия.
8. <http://popularlogistics.com/2009/11/utah-refinery-blast>
9. <http://www.teslamotorsclub.com/showthread.php/3496-massive-hydrogen-explosion-at-Utah-oil-refinery>
10. <http://feww.wordpress.com/tag/oil-refinery-explosion>
11. Naphtha Hydrotreater E-6600E Failure. Anacortes Refinery, Washington. TOP Investigation Team – Anacortes NHT Investigation Report – July 21, 2011. С. 52.
12. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали. М.: Металлургия, 1978. С. 152.
13. Арчаков Ю. И., Гребешкова И. Д. Конструкционные материалы. Коррозия и борьба с ней // В кн. «Справочник нефтехимика». В двух томах. Т. 1. Л.: Химия, 1978. С. 174–271.

14. Арчаков Ю. И. Водородоустойчивость стали. М.: Metallurgy, 1985. С. 192.
15. Craig B. Hydrogen Damage /ASM-Handbook. ASM International. Vol. 13. Corrosion, 2004. P. 360–379.
16. Калачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Metallurgy, 1985. С. 216.
17. Oriani R. A. Hydrogen Embrittlement of Steels // Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking / Ed by R. Gibala, R. F. Hehemann – American Society for Metals, Metals Park, Ohio. 2002. P. 43–59.
18. Goel A. Refinery reliability Through Advanced NDT Methodologies // Proc. National Seminar on Non-Destructive Evaluation. Dec. 7–9, 2006, Hyderabad. P. 337–394.
19. Naphtha Hydrotreater E-6600E Failure. Anacortes Refinery, Washington. TOP Investigation Team Report Report, 2011.
20. API 941. Steels for Hydrogen Service at Elevated Temperatures and Pressures in Petroleum Refineries and Petrochemical Plants.
21. Технические указания-регламент по эксплуатации и обследованию оборудования установок каталитического риформинга и гидроочистки, работающих в водородсодержащих средах при повышенных температуре и давлении. Санкт-Петербург, 1998.
22. Добротворский А. М., Соколов В. Л., Ульянов П. Г. и др. О совершенствовании инструментальных средств диагностики конструкционных материалов действующего нефтезаводского оборудования // Материалы отраслевого совещания главных механиков нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий (30 ноября – 4 декабря 2010 г., Москва). Москва, 2010. С. 117–125.
23. Добротворский А. М., Соколов В. Л., Ульянов П. Г. и др. Перспективы применения современных физических методов для оценки состояния конструкционных материалов оборудования нефтеперерабатывающих производств // Актуальные задачи нефтехимии и нефтепереработки. СПб.: НПО «Профессионал», 2010.
24. ГОСТ 19282-73: Сталь низколегированная толстолистовая и широкополосная универсальная. Технические условия.
25. Ульянов П. Г., Добротворский А. М., Усачев Д. Ю. и др. Применение микроскопа атомных сил для исследования наноструктуры металлов и сплавов, подвергнутых механическим и температурным воздействиям // Изв. РАН. Сер. Физическая, 2012. Т. 76, № 2. С. 176–179.