

Состояние защиты от коррозии оборудования НПЗ

Бурлов Владислав Васильевич

Доктор технических наук,

профессор

E-mail: burlov2012@icloud.com

**Коррозия металлов - Разрушение
металлов вследствие химического
или электрохимического
взаимодействия их с коррозионной
средой**

(ГОСТ 5272-68 «Коррозия металлов.
Термины»)

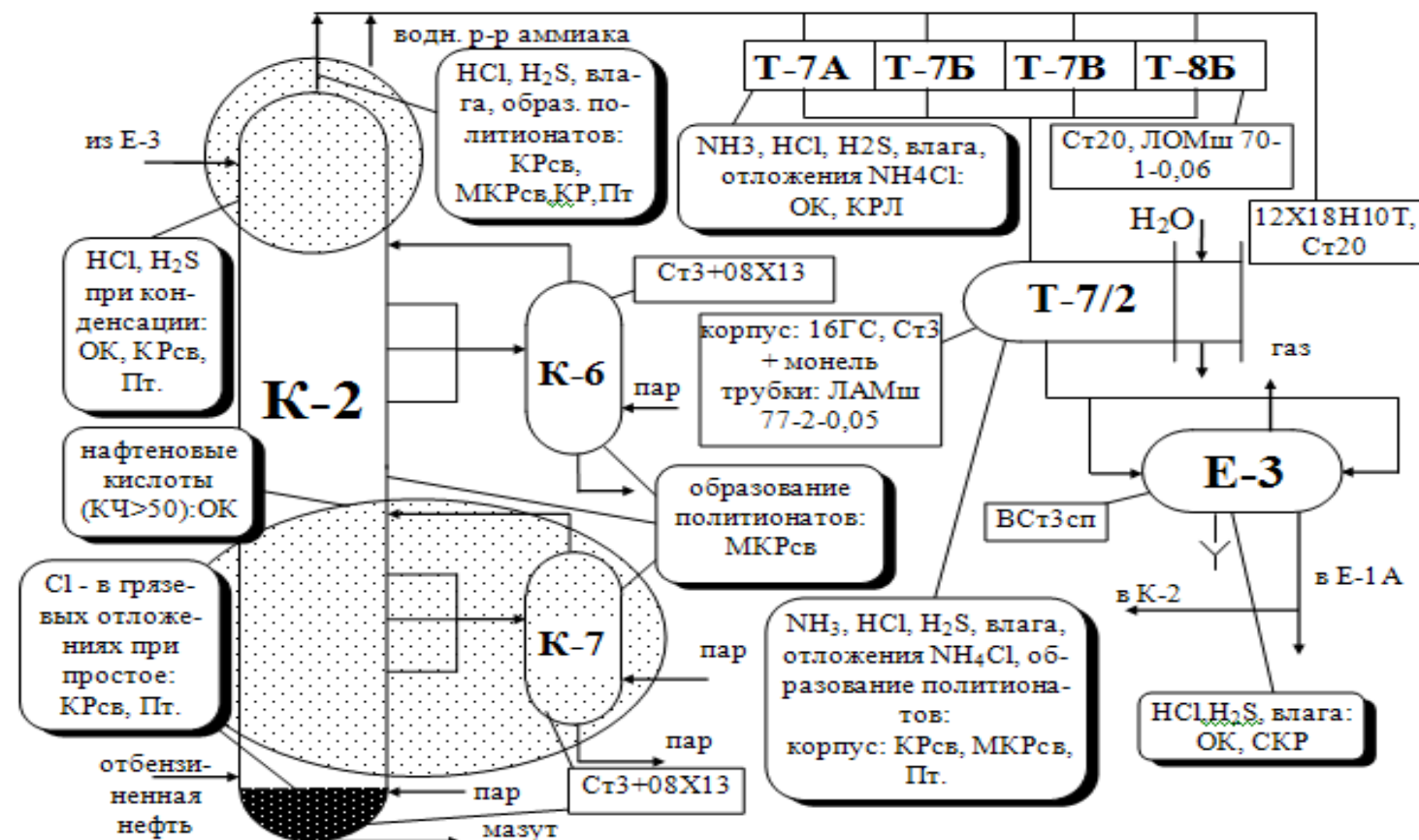
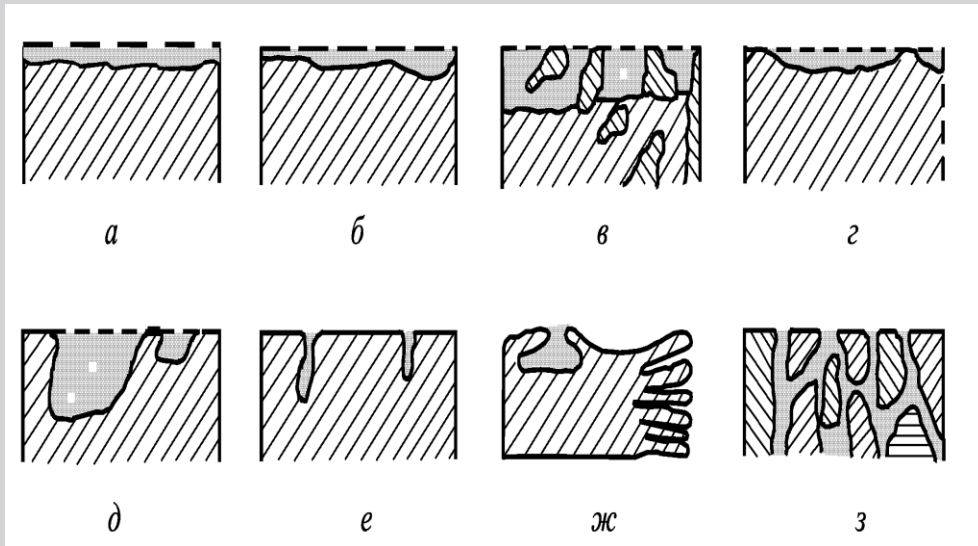


Рисунок 1. Установка ЭЛОУ-АТ-6 (ПО «КИНЕФ»).

Атмосферная колонна. Возможные разрушения. Материальное исполнение.

ОК - общая коррозия; КРсв - коррозионное растрескивание сварных швов; МКРсв - межкристаллитное коррозионное растрескивание сварных швов; КР - коррозионное растрескивание хромоникелевой нержавеющей стали; СКР - сероводородное коррозионное растрескивание (расслоение); КРЛ - коррозионное растрескивание латуни; Пт - питтинговая коррозия нержавеющей стали.

Получены и систематизированы экспериментальные данные по **всем возможным видам и причинам** коррозионного разрушения металла оборудования и трубопроводов основных типов технологических установок НПЗ



а – сплошная равномерная,
б – сплошная неравномерная,
в – структурно-избирательная,
г – коррозия пятнами,
д – коррозия язвами,
е – точечная (питтинг),
ж – подповерхностная,
з – межкристаллитная.

НПЗ – единая система во взаимосвязи технологических потоков, различающихся

- не только фракционным составом,
- но и **содержанием и распределением** коррозионно-агрессивных компонентов



Коррозионное разрушение обусловлено совокупным действием на металл агрессивных компонентов технологических сред и коррозионно-солевых отложений, образующихся **на всех этапах** эксплуатации установок

Причины коррозии

- Использование сырья, коррозионная агрессивность которого не учтена на стадии проекта при выборе **материального оформления** технологических процессов в соответствии с действующей нормативной документацией (нефти с хлорорганическими соединениями).
- Использование оборудования и трубопроводов, выполненных из сталей и сплавов с **дефектами структуры**, приводящими к локальным коррозионным процессам (МКК, питтинг, водородное расслоение, охрупчивание).
Необходимо предъявление требований к материалам на стадии изготовления: (химический состав, механические свойства, термообработка, пассивация, выполнение сварки и упрочняющей обработки).
- Использование оборудования, **срок эксплуатации** которого многократно превышает нормативные сроки службы и приводит к изменению физико-механических свойств металлов и возникновению коррозионных локальных и усталостных разрушений.
- Использование **новых видов оборудования**, не имеющего опыта длительной эксплуатации, ремонта и освидетельствования в отрасли.

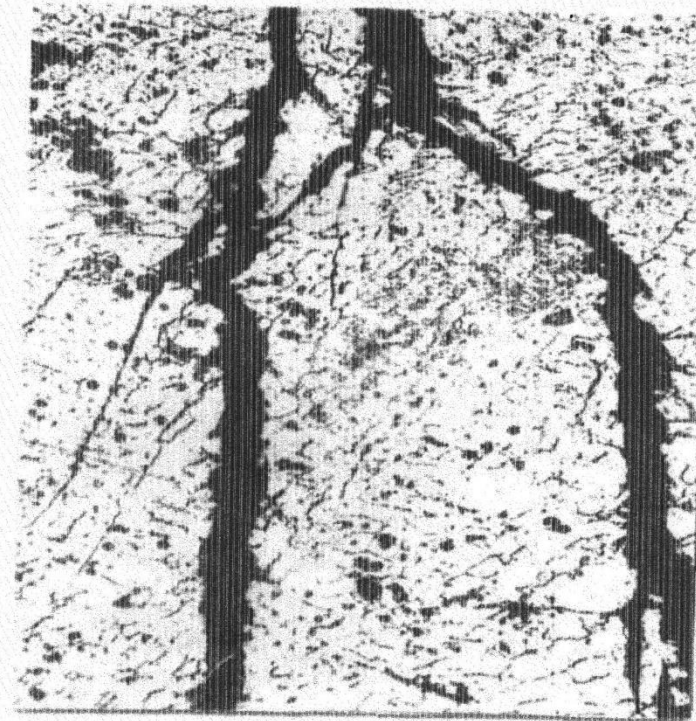
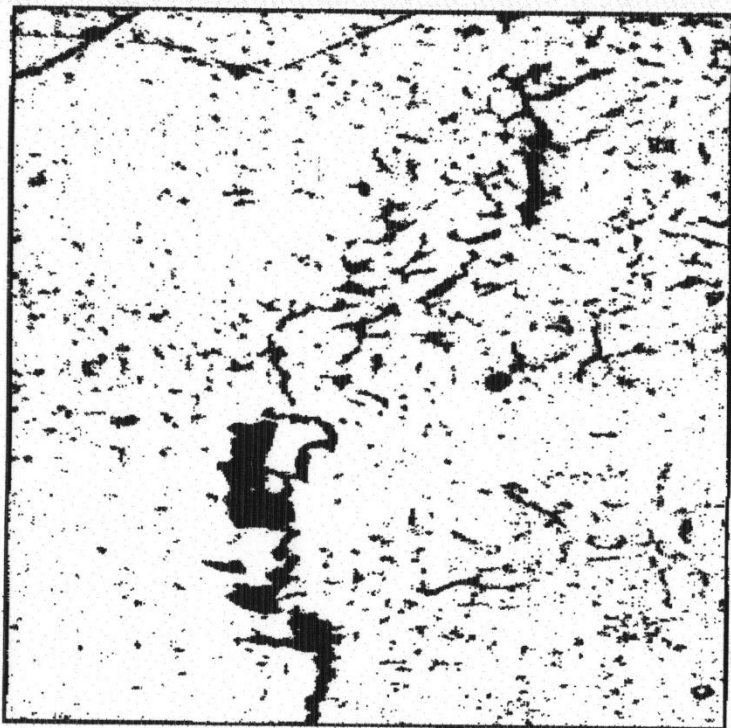
! Эксплуатация технологических установок в условиях, **отличных от регламентных**.

Этапы эксплуатации при выборе конкретного метода защиты

- **пуск** (+ холодная и горячая циркуляция, + работа на пониженной нагрузке и параметрах, отличных от регламентных);
- **работа на** регламентном (рабочем) **режиме**;
- **пропаривание** оборудования **при** подготовке к **остановке**;
- **остановка** на ремонт или др. причинам (нарушения в работе узлов, КИП и др.);
- специальные мероприятия по **активации катализаторов**:
 - ✓ выжиг кокса,
 - ✓ регенерация,
 - ✓ оксихлорирование,
 - ✓ осернение,
 - ✓ водородная активация и др.);
- **подготовка узлов** оборудования к дальнейшей эксплуатации:
 - ✓ выжиг кокса в печных змеевиках,
 - ✓ удаление коррозионно-солевых отложений из аппаратов,
 - ✓ сушка,
 - ✓ продувка и др.
- **консервация оборудования** с учетом длительности простоя.

4

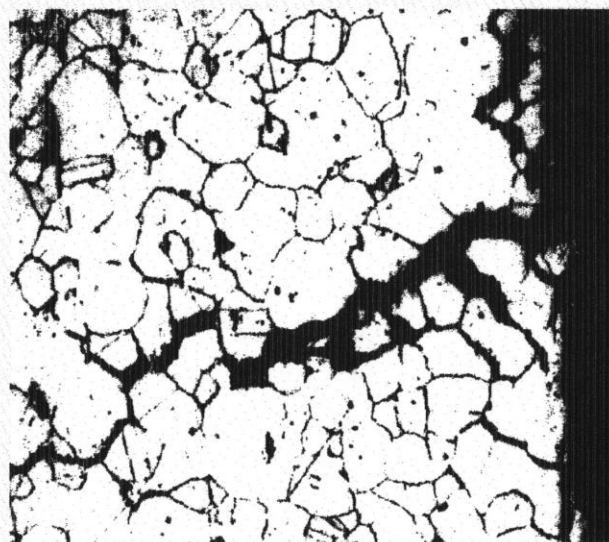
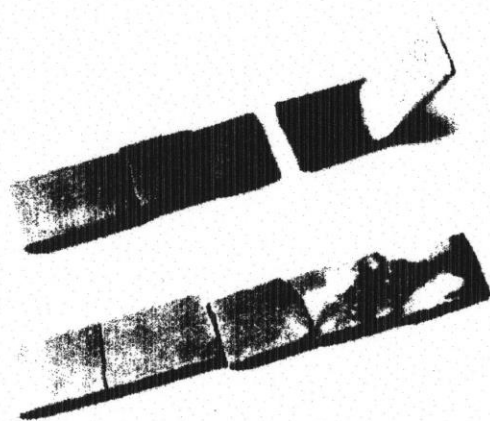
Разрушение аустенитных сварных швов металла колонны К-2 установки ЭЛОУ-АТ-6



▶ А) межкристаллитное
коррозионное растрескивание
(низ колонны)

Б) транскристаллитное
коррозионное растрескивание
(верх колонны)

**Межкристаллитное разрушение основного
металла (сталь 12Х18Н10Т) змеевика печи П-
601 установки ЛЧ-35 -11/600 (x250)**



ГОСТ Р 51858-2002

- В зависимости от массовой доли серы общей нефть подразделяют на классы 1-4
- 1 Малосернистая до 0,60%
- 2 Сернистая – от 0,61% до 1,80%
- 3 Высокосернистая – от 1,81% до 3,50%
- 4 Особо высокосернистая – св. 3,50

- По степени подготовки нефть подразделяют на группы 1-3:
1 группа 2 группа 3 группа

■ ...Концентрация хлористых солей,
мг/дмз, не более

100	300	900
-----	-----	-----

■ ...Содержание хлорорганических
соединений, млн.⁻¹ (ppm)

10	10	10
----	----	----

Влияние серы на агрессивность нефтяного сырья

РТМ 26-02-39-84: выбирается стойкое к воздействию H_2S исполнение для оборудования, эксплуатирующегося при $T > 260^\circ C$, определяющей термическую стабильность S-содержащих соединений. Сейчас отмечается снижение порога термостабильности: $T < 200^\circ C$ (иногда $120-130^\circ C$) и изменение состава сернистых соединений.

Ее влияние определяется не столько общим содержанием, сколько структурой серосодержащих соединений, из которых наиболее агрессивные:

- ✓ сероводород – H_2S
- ✓ элементарная сера – $S_{\text{элемент.}}$
- ✓ меркаптаны – RSH

Рост содержания **элементарной серы** в нефтяном сырье:



Хорошо растворяется в УВ-смесях, обнаруживается в дистиллятах, перегоняясь с низкокипящими фракциями. При повышенных температурах реагирует с УВ, образуя сернистые соединения и отложения из сульфидов при коррозии стали, меди и ее сплавов.

Коррозия под действием меркаптанов

Определяется их концентрацией и строением. Термически нестабильны:

- ✓ высокомолекулярные гомологи – $T < 100^{\circ}\text{C}$,
- ✓ низкомолекулярные – $T < 300^{\circ}\text{C}$, образуют сульфиды и сероводород.

Коррозионная агрессивность меркаптанов:

- ✓ алифатические < ароматические,
- ✓ моноциклические < бициклические.

Коррозионная агрессивность сульфидов:

- ✓ сульфиды,
- ✓ дисульфиды,
- ✓ полисульфиды.

сероводород – H_2S
элементарная сера – $\text{S}_{\text{элемент.}}$
меркаптаны – RSH

Существующие способы химико-технологической защиты низкотемпературного оборудования при использовании ингибирующих композиций ориентированы в большей степени на предотвращение воздействия на металл хлороводорода HCl . Присутствие H_2S и $\text{S}_{\text{элемент.}}$ значительно снижает эффективность этих мероприятий.

ГОСТ Р 51858-2002 регламентирует содержание **общей серы, сероводорода, этил- и метилмеркаптанов**, но эти показатели при отсутствии данных о составе (количество и состав **высокомолекулярных RSH** и **$\text{S}_{\text{элемент.}}$** ГОСТ **не предусматривает**) и термостабильности сернистых соединений не позволяют прогнозировать степень агрессивности технологических потоков.

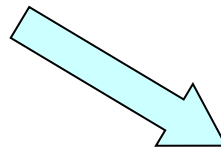
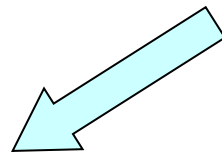
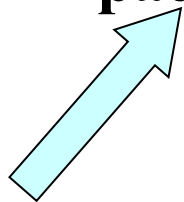
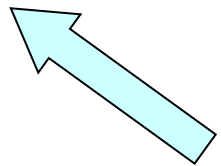
**Коррозионное
растрескивание
под напряжением**

**Межкристаллитное
коррозионное
растрескивание**

**S
общ**

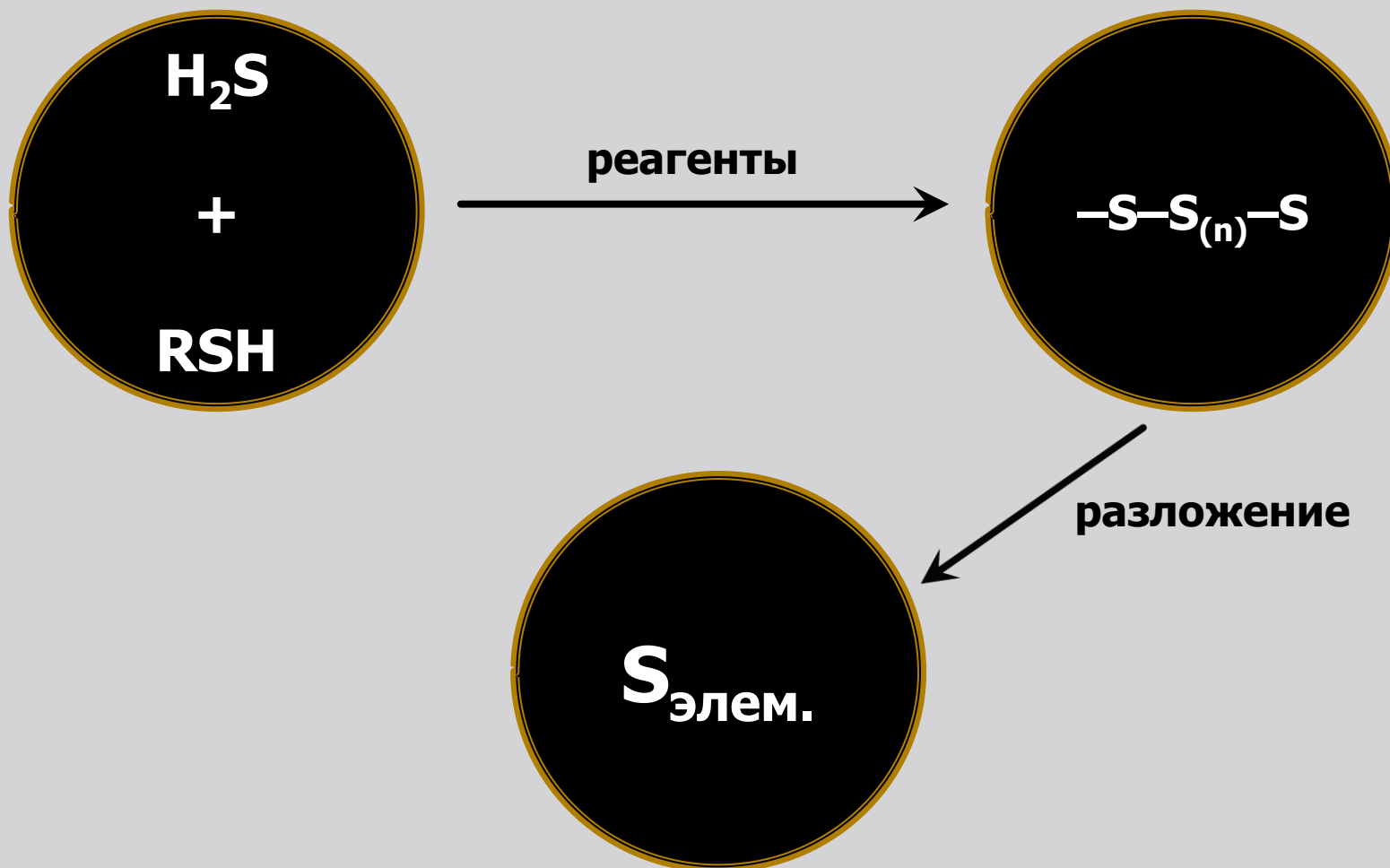
**Общая
коррозия**

**Наводороживание
(расслоение)**



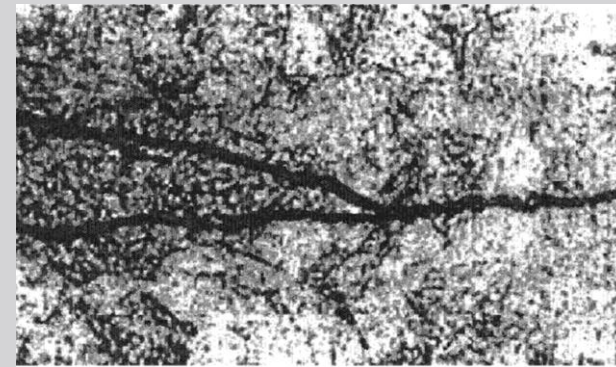
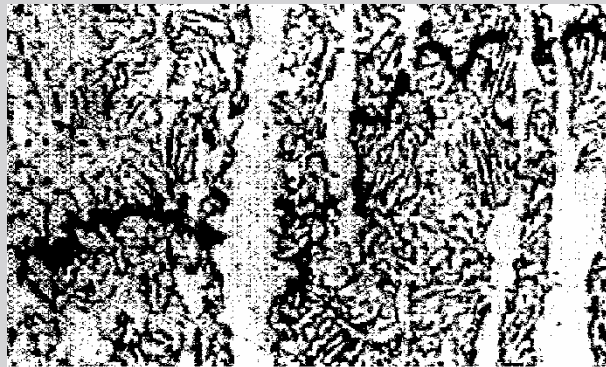
Повышение агрессивности нефтяного сырья за счет реагентов, применяемых на стадиях добычи и транспортирования

Не являются агрессивными и позволяют снизить концентрации сероводорода и меркаптанов до требований нормативов, но в результате их применения появляются соединения, термически нестабильные в условиях переработки на НПЗ:



Повышение агрессивности нефтяного сырья за счет реагентов, применяемых на стадиях добычи и транспортирования

Применение в начале 2000-х годов хлорорганических соединений на стадии добычи, стабильных при добыче и транспортировке, но превращающихся в хлороводородную кислоту при переработке нефти на НПЗ:



Необходимо выполнение работ по следующим направлениям:

- 1) получение данных по перечню и составу **реагентов**, применяемых при добыче и транспортировании нефти; анализ способности реагентов и их производных с нефтяным сырьем образовывать **вещества, усиливающие агрессивность нефти** при переработке на НПЗ;
- 2) проведение обследования **коррозионного состояния оборудования и трубопроводов** родственных предприятий;
- 3) постановка работ по **изменению ГОСТ Р 51858-2002** с включением показателей термостабильности, содержания высокомолекулярных меркаптанов, элементарной серы;
- 4) проведение работ и внесение **изменений в руководящие материалы** по защите от коррозии и выбору материалов для основных элементов и узлов аппаратов установок первичной переработки нефти, риформинга, гидроочистки с учетом изменяющегося качества перерабатываемого нефтяного сырья;
- 5) внесение **изменений в процедуру сертификации и допуска реагентов**, применяемых при добыче и транспортировании нефти, с обязательным учетом их возможного влияния на оборудование при переработке сырья на НПЗ.