

4

Н.Д. Войтех, ОАО «НИПИгазпереработка»;
А.И. Цинман, Р.В. Смолка, Ю.А. Журавлев,
ОАО «НИПИгазпереработка»

Особенности противокоррозионной защиты на предприятиях, перерабатывающих попутный нефтяной газ

Попутный нефтяной газ (ПНГ) является ценным углеводородным сырьем, однако его переработка часто осложняется коррозионной ситуацией. Регулярные коррозионные обследования, проводимые на газоперерабатывающих комплексах (ГПК) Западной Сибири, показали, что наибольшему коррозионному разрушению на рассматриваемых производствах подвержены оборудование и трубопроводы установок подготовки газа (УПГ), куда входят компрессорные станции, блоки осушки и утилизации газов регенерации.

Скорости коррозии на некоторых участках технологических линий достигают для углеродистой стали до 3 мм/год, для легированной стали Ni-Cr-Ti – до 0,8 мм/год. Коррозионные процессы имеют электрохимическую природу, а на отдельных участках – коррозионно-эрозионный характер.

На коррозионную ситуацию влияют состав поступающего сырья (попутного нефтяного газа) и технологические параметры переработки. Величины основных технологических параметров УПГ на газоперерабатывающих комплексах Западной Сибири приведены в таблице 1.

Содержание жидких фаз в ПНГ отличается нестабильностью и в течение суток может изменяться в указанных пределах.

Кроме перечисленных в таблице компонентов в ПНГ содержится ряд реагентов, используемых при добыче и первичной переработке нефти, но которые не определяются в заводских лабораториях при ГПК.

Таблица 1. Величины основных технологических параметров эксплуатации УПГ при переработке ПНГ

Наименование	Обозначение	Размерность	Величина
Рабочие параметры	Температура, t	°С	до 180
	Давление, p	МПа	до 8
Агрессивные газовые компоненты в составе ПНГ	CO ₂	% объемные	до 3
	O ₂	% объемные	до 1
Жидкие компоненты в составе ПНГ	Вода	% объемные	0–5
	Углеводороды: нестабильный конденсат, компресат, широкая фракция легких углеводородов; тяжелые нефтяные фракции	% объемные	0–5
Компоненты, растворенные в жидкой фазе	Хлориды	мг/л	до 1000
	Хлористый водород	pH	≥ 3

В связи с тем что объемы переработки ПНГ значительно ниже, чем добыча и переработка нефти и природного газа, разработкам методов противокоррозионной защиты оборудования и трубопроводов для этого вида производств уделялось незначительное внимание. Был период, когда в практику противокоррозионной защиты на предприятиях Западной Сибири начали активно внедрять ингибиторы коррозии, используемые в нефтяной и газовой промышленности. Однако в большинстве случаев эти попытки окончились неудачно – они вызвали осложнение в основном технологическом процессе, которое заключалось в образовании смолистых и коксообразных отложений в теплообменниках, трубопроводах и сепараторах. Поэтому был сделан вывод о том, что для предприятий по переработке ПНГ необходим специальный ингибитор коррозии.

В результате лабораторных, стендовых и промысловых исследований были разработаны технические требования для специальных ингибиторов коррозии.

В основу этих требований были положены требования, применяемые в газовой промышленности [1, 2], к которым добавлены разделы, связанные со спецификой производств по переработке ПНГ Западной Сибири:

1. Ингибиторы в товарной форме и в виде рабочих растворов должны сохранять свои свойства при хранении, когда температура достигает 60 °С.
2. Ингибитор должен обладать термостабильностью при температуре до 160 °С.
3. Ингибитор должен обладать термоокислительной стойкостью и сохранять подвижность (сдвигаться потоком газа) после контакта с газовой фазой при температуре 160 °С.
4. Ингибитор должен обладать эффективностью защиты не менее 85% от углекислотной коррозии при отсутствии в ПНГ сероводорода.
5. Ингибитор должен сохранять защитные свойства в условиях периодического смачивания защищаемой поверхности жидкими фазами.

Из перечисленных требований рассмотрим 4 и 5, требующие специального обоснования.

Как правило, ингибиторы коррозии обладают достаточно высокой эффективностью против углекислотной коррозии в присутствии сероводорода. Механизм повышения эффективности ингибиторов коррозии в присутствии сероводорода заключается в том, что сульфиды железа, образующиеся на корродирующей поверхности, хорошо адсорбируют ингибитор коррозии, что и создает надежный противокоррозионный барьер. При отсутствии сульфидов защитный эффект ингибиторов может быть существенно ниже. В ПНГ Западной Сибири, поступающем на переработку, сероводород в большинстве случаев отсутствует.

При переработке ПНГ из-за нестабильного содержания в рабочих потоках жидких фаз реализуется режим переменного смачивания, который, как это показано в работах [3, 4, 5], оказывает существенное влияние на

Таблица 2. Условия сравнительных коррозионных испытаний

№ испытания	Условия испытания
1	Контейнер неподвижен, образцы постоянно находятся в жидкости, газовая фаза испытательной среды не прокачивается через контейнер.
2	Контейнер неподвижен, образцы постоянно находятся в жидкости, газовая фаза испытательной среды постоянно прокачивается через контейнер (барботирует жидкость и обновляет газовую шапку).
3	Контейнер вращается, образцы периодически смачиваются жидкой фазой испытательной среды, газовая фаза испытательной среды не прокачивается через контейнер.
4	Попеременное смачивание, образцы периодически смачиваются жидкой фазой испытательной среды, газовая фаза испытательной среды постоянно прокачивается через контейнер (барботирует жидкость и обновляет газовую шапку).

Таблица 3. Параметры сравнительных коррозионных испытаний

Наименование	Обозначение	Размерность	Величина
Условия испытания	Температура, t	°С	50 ± 1,5
	Давление, p	МПа	0,15
Компоненты газовой фазы испытательной среды	CO ₂	% объемные	95
	O ₂	% объемные	1
	N ₂ и другие примеси воздуха	% объемные	Остальное
Компоненты жидкой фазы испытательной среды	Вода дистиллированная	% от объема жидкости	98
	Гексан	% от объема жидкости	2
Соль, растворенная в воде	NaCl	мг/л	2000
Продолжительность одного опыта		час	24

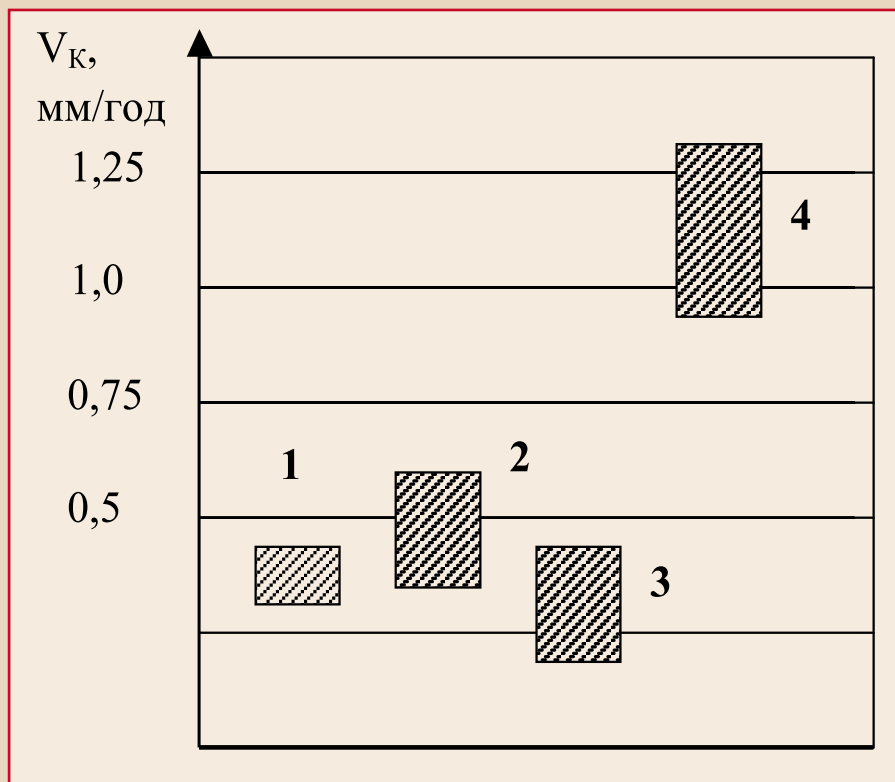


Рис. 1. Величины скоростей коррозии при сравнительных коррозионных испытаниях

величину скорости коррозии углеродистой стали.

Для нашего исследования были использованы герметичные контейнеры цилиндрической формы из коррозионностойкой стали, аналогичные использованным в работе [4, 5]. В контейнерах устанавливались гравиметрические образцы-свидетели, часть объема заполнялась испытательной жидкостью, насыщенной газовой фазой испытательной среды, и формировалась газовая шапка. При вращении контейнеров вокруг оси, перпендикулярной собственной оси контейнера, образцы-свидетели подвергались периодическому смачиванию. Определение скорости коррозии образцов-свидетелей производилось по потере ими массы.

Отличие проводимого исследования от ранее выполненных заключается в том, что конструкция испытательного стенда позволяла в процессе вращения постоянно продувать через контейнеры газовую фазу испытательной среды.

Газ, проходивший через контейнер, барботировал испытательную жидкость и обновлял газовую шапку.

С помощью описанного стенда были проведены два исследования.

Первое – это сравнительная оценка влияния переменного смачивания и постоянной смены газовой среды на скорость углекислотной коррозии образцов-свидетелей из углеродистой стали в присутствии кислорода.

Второе исследование – оценка эффективности ингибиторов коррозии в режиме переменного смачивания защищаемых поверхностей.

В процессе первого исследования проведены виды испытаний, указанные в таблице 2.

Все четыре вида испытаний проводились параллельно, в контейнерах, установленных в одной камере термостата. Газовая фаза испытательной среды для вращающегося и неподвижного контейнеров (позиции 2 и 4 в таблице 2) подавалась из одного газового бал-

лона через разные газовые редукторы по автономным трубопроводам. Параметры испытаний представлены в таблице 3.

Данные условия моделируют (усредненно) условия коррозионного воздействия на внутреннюю поверхность трубопровода на выходе ПНГ из воздушного холодильника после ступени высокого давления компрессорной станции.

Была проведена серия из шести испытаний по описанной методике. Результаты исследования приведены в виде диаграммы на рисунке 1.

На диаграмме видно, что скорости коррозии при первых трех условиях испытаний достаточно близки друг к другу, поля их разброса взаимно перекрываются. Величины же скоростей коррозии при условии 4 испытаний резко отличаются от трех первых в большую сторону.

Отсюда можно сделать вывод, что именно сочетание периодического смачивания и постоянного обновления газовой среды, содержащей углекислый газ и кислород, приводит к росту скорости коррозии углеродистой стали.

При проведении второго исследования ингибиторы коррозии испытывались в условиях режима 4. Сравнение скорости коррозии углеродистой стали при холостом опыте и в опыте при добавке в среду ингибитора коррозии показывает, что степень защиты большинства ингибиторов не превышает 25–30%, даже при завышенных дозировках (до 200 мг/л товарной формы в жидкую фазу). В статических же условиях степень защиты этих ингибиторов достигала 85–90% при дозировке не более 20 мг/л.

В результате нестабильности содержания жидких фаз в рабочих потоках ГПК при переработке ПНГ реализуется режим переменного смачивания внутренних поверхностей технологического оборудования и трубопроводов. Поэтому было введено требование сохранения защитных свойств специальными ингибиторами коррозии при испытаниях в условиях периодического смачивания и одновременной продувки газовой фазой испытательной среды.

Литература:

1. Технические требования к ингибиторам коррозии, применяемым в ОАО «Газпром», 2005.
2. СТП 05780913.26.1-2006. Технические требования к ингибиторам коррозии.
3. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н. Летучие ингибиторы для защиты стали от сероводородной и углекислотной коррозии. Материалы Научно-технического совета ОАО «Газпром» Научно-технические решения по повышению эффективности ингибиторов коррозии. – Оренбург, изд-во «Москва», 2000, с. 208.
4. Михайленко С.А., Нургалиев Д.М., Тен А.В., Кушнарченко В.М., Чирков Ю.А., Набутовский З.А. Стенд коррозионных испытаний ингибиторов и материалов для нефтегазового оборудования // Газовая промышленность, № 10, 2004, с. 62.
5. Китченко С. Б., Китченко А. Б. О скорости адсорбции, десорбции и эффекте последствия ингибиторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты, № 4(54), 2009, с. 27.