

ВОЗМОЖНОСТИ ЗАЩИТЫ ИНГИБИТОРАМИ КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ И ТРУБОПРОВОДОВ В НЕФТЕГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Обеспечение надежности и долговечности работы оборудования и трубопроводных систем является одной из важнейших задач при разработке нефтегазовых месторождений и при дальнейшей транспортировке и обработке углеводородного сырья. Коррозия стального оборудования и трубопроводов, помимо уменьшения срока их эксплуатации увеличения затрат на их ремонт, может нанести серьезный ущерб окружающей среде [1-2].

38

**Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов,
Р.В. Игошин**
Институт физической химии
и электрохимии им. А.Н. Фрумкина
ООО «Газпром ВНИИГАЗ»

Высокая агрессивность эксплуатационных сред определяется присутствием в них агрессивных газов (сероводород, углекислый газ и кислород), а также наличием водной фазы и ее физико-химическими свойствами (рН, температурой и минерализацией).

Наличие коррозионноактивных газов в продукте приводит к коррозионному разрушению стального оборудования и трубопроводов в процессе добычи, очистки, транспортировки и переработки углеводородного сырья. При эксплуатации нефтяных и газовых месторождений, содержащих большие количества кислых газов, возникает сложная проблема защиты от коррозии газопроводного оборудования. Ингибиторная защита является одним из наиболее удобных и экономичных средств борьбы с коррозией в этих условиях [3].

Основную опасность для газо- и нефтепроводов представляет конденсат, образующийся при понижении температуры нефти и газа, который состоит

из двухфазной системы, в водной части которого происходят коррозионные процессы. Характерно, что площадь поверхности, соприкасающейся с паровой фазой, часто значительно больше, чем с жидкой.

К ингибиторам предъявляются определенные требования по технологическим и защитным свойствам. Ингибиторы должны иметь высокие защитные свойства в сероводородсодержащих водной и паровой фазах не менее 85% от общей коррозии и не менее 70% от водородного охрупчивания и не оказывать отрицательного влияния на технологические процессы [4]. Основной характеристикой соединения для использования его в качестве ЛИК является давление насыщенных паров p_s . Оно должно быть не менее чем 10^{-6} мм рт. ст. при 20°C.

Исследования, проведенные в двухфазной системе углеводород – электролит, который содержал до 400 мг/л сероводорода и над ней, показали [5], что

скорость коррозии стали в паровой фазе не меньше, а зачастую больше, чем в водной фазе. Наиболее агрессивными оказались условия, когда образцы в паровой фазе подвергались периодическому смачиванию ($K = 0.2-0.3$ мм/год) как в присутствии, так и в отсутствии CO_2 . По-видимому, образующиеся на поверхности стали пленки из продуктов коррозии имеют слабую адгезию и разрушаются даже при периодическом перемешивании раствора. Условия периодического смачивания металлической поверхности обычно возникают при транспортировке сырого газа по трубопроводу. Высокая коррозионность такой среды может представлять серьезную опасность целостности газопроводной системы. Скорость коррозии образцов, находящихся в паровой фазе и не подвергавшихся смачиванию, увеличивается с ростом кислотности среды от 0.1 (рН 8.4) до 0.39 (рН 3.0) мм/год. С увеличением кислотности возрастает давление пара H_2S и его количество в паровой фазе. При добавлении в эту систему CO_2 скорость коррозии составляет примерно 0.1 мм/год во всем исследованном диапазоне рН, что, по-видимому, связано с наличием определенных защитных свойств карбонатно-сульфидных

пленок. Однако при воздействии на эти пленки жидкости они легко смываются. Эти результаты подтверждают сведения о высокой коррозионности газовой фазы резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов.

Как известно, в кислых средах H_2S , стимулируя коррозию, также способствует ускорению наводороживания стали, что приводит к потере ею пластических свойств и растрескиванию. Нами установлено [6], что количество абсорбированного стальной водородом в паровой фазе над H_2S -содержащим раствором не меньше, чем в водной фазе. Содержание водорода в стали растет со временем, и уже после 24 часов его количество в металле в обеих фазах превышает $7.0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ стали.

В обескислороженной среде скорость коррозии через 3-4 часа после начала пропускания влажного H_2S -содержащего газа через емкость, где находились стальные образцы, выходит на постоянное значение 0.1-0.15 мм/год [6]. Однако процесс наводороживания идет так же интенсивно, как и в присутствии O_2 . Количество абсорбированного стальной водородом через 5 суток составляет $7.0 \text{ см}^3/100 \text{ г}$ стали. Это показывает, что контроль только общей коррозии недостаточен для гарантирования целост-

ности оборудования и трубопроводных систем. Необходимо параллельно следить за степенью наводороживания стали и способностью предотвращать эти процессы ингибиторами СВК.

В современных условиях, в связи с определенным истощением традиционных, давно эксплуатируемых нефтегазовых месторождений, в разработку вводятся новые, которые часто отличаются осложненными условиями эксплуатации (высокие температуры при обработке и транспортировке нефти, повышенное содержание H_2S в добываемом природном газе). Часто попутно добываемые с нефтью воды отличаются малым содержанием H_2S или полным его отсутствием. При таких условиях традиционные ингибиторы, создаваемые для сероводородсодержащей среды, оказываются мало или совсем неэффективными [5]. Скорость коррозии в 3% NaCl в диапазоне концентраций H_2S от 12 до 65 мг/л достаточно велика ($1 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$). При увеличении концентрации H_2S 240 мг/л она достигает значений $1.4 \text{ г}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}$, но именно в этих условиях наблюдается наиболее высокий защитный эффект ингибитора Sepacorr-3375 (более 90%). Наихудшие ингибирующие свойства (40%) Sepacorr-3375 демонстрирует при малом содержании H_2S 12

Таблица 1. Результаты коррозионных испытаний ингибитора (катамин АБ) на ст. 70С2ХА в деаэрированном растворе, 5% NaCl, 0,25 г/л CH_3COOH , содержащем H_2S

CH_2S , МГ/Л	$C_{инг}$, МГ/Л	K , Г/М ² Ч	Z , %	P , %
0	25	0,12	7,7	100
0	50	0,09	30,8	100
0	100	0,09	30,8	100
0	0	0,13	–	88
5		0,1	–	80
10		0,13	–	70
25		0,17	–	40
50		0,2	–	5–6
100		0,22	–	1
5	25	0,09	10	58
10		0,08	38,5	96
25		0,07	58,8	100
50		0,05	75	100
100	0,03	86,4	100	
5	50	0,09	10	94
10		0,07	46,2	96
25		0,05	70,6	100
50		0,04	80	100
100	0,02	90,9	100	
5	100	0,06	40	100
10		0,05	61,6	100
25		0,03	82,4	100
50		0,01	95	100
100		Полная защита	100	

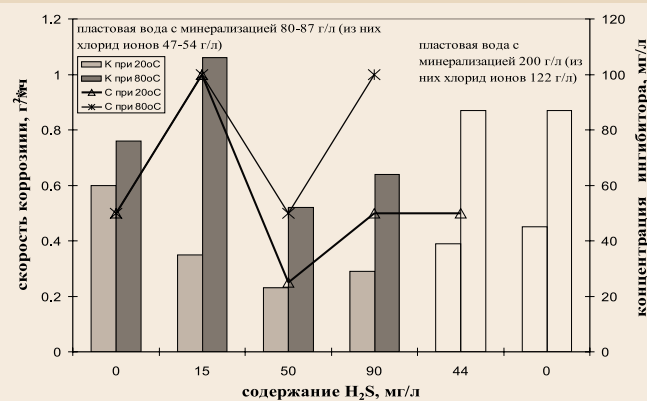


Рис. 1а

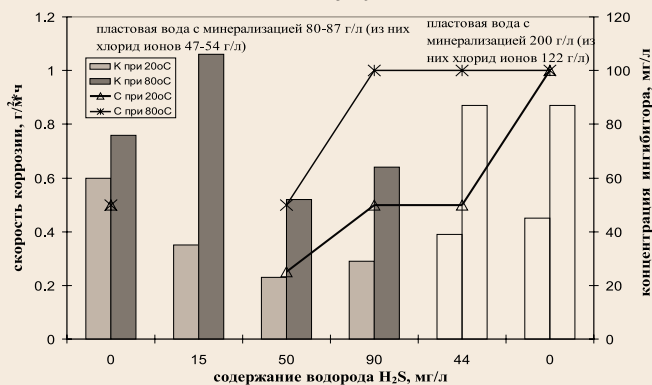


Рис. 1б

Рис. 1. Скорость коррозии (К) низкоуглеродистой стали в зависимости от содержания сероводорода в пластовых водах и защитная концентрация (С) ингибитора SEPACORR-3375 (а) и СЕКАНЕФТЬ-03 (б), обеспечивающая защиту выше 85%

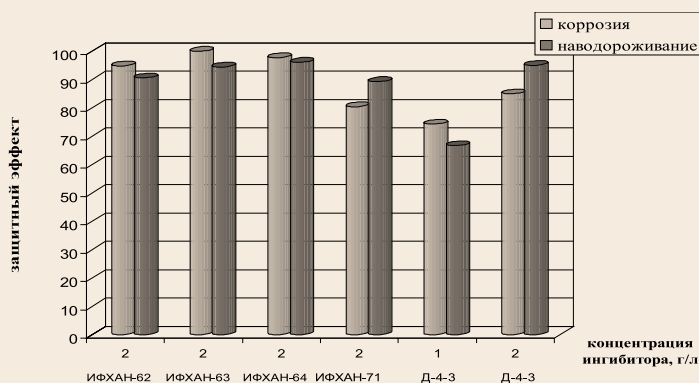


Рис. 2. Зависимость защитного эффекта от коррозии и наводороживания стали в паровой фазе над H₂S-содержащей двухфазной жидкостью от концентрации ингибитора

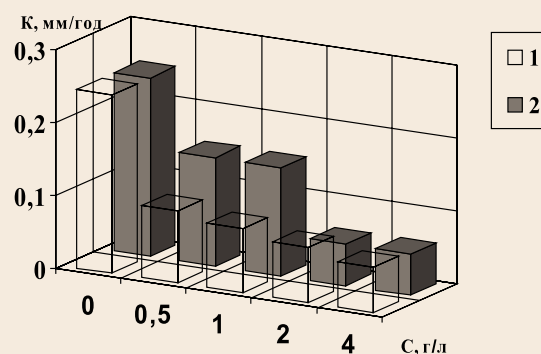


Рис. 3. Зависимость скорости коррозии низкоуглеродистой стали в паровой фазе от концентрации ИФХАН-62 для образцов, предварительно покрытых: 1 - продуктами коррозии; 2- ингибиторной пленкой

мг/л. С ростом концентрации H₂S растут и защитные свойства этого ингибитора. Такой же эффект наблюдается при использовании четвертичных аммонийных оснований, например Катамин АБ (таблица 1), которые часто служат основой для создания ингибиторов [7].

Испытания 20 российских и зарубежных ингибиторов в средах со средней (80-87 г/л) и высокой (200 г/л) минерализацией и различным содержанием H₂S показали [6], что нет такого реагента, который был бы одинаково эффективен в них. Это среды с высокой скоростью коррозии, которая повышается еще больше с ростом температуры. Как видно из рис. 1, наиболее эффективные из испытанных реагентов, Sepacorr-3375 и Секанефть-03, не во всех средах способны эффективно подавлять скорость коррозии. Sepacorr-3375 не эффективен в средах с высокой степенью минерализации, а Секанефть-03 при низком содержании H₂S (15 мг/л).

Исследование различных классов химических соединений, которые часто используются в качестве основы для ингибиторов, показали, что среди них нет такого, который мог бы быть эффективным реагентом для защиты от коррозии в модели пластовой воды с минерализацией 66 г/л. Нередко в таких условиях практикуется использование смесей различных соединений, которые могут усиливать защитное действие друг друга. Исследование показало, что эффективной в данных условиях может быть ингибирующая композиция на основе фосфононовой кислоты и реагента растительного происхождения, являющегося экономически и промышленно доступным [8].

Наибольшее применение для защиты стали от СВК в качестве ингибиторов получили азотсодержащие соединения. Несмотря на то, что известно большое количество ингибиторов, рекомендуемых для применения в этих условиях

эксплуатации, проблема создания эффективного и доступного ингибитора остается актуальной. При сравнительном анализе известных ингибиторов коррозии аминного типа не удалось обнаружить соединения одинаково эффективные в различных исследованных средах.

Как было указано ранее, в H₂S-содержащих средах коррозия происходит одинаково интенсивно как в газовой, так и в паровой фазах. Жидкофазные (контактные) ингибиторы СВК защищают металл лишь при нанесении на поверхность, требуют специальных методов ввода для полного ее покрытия и не всегда обеспечивают качественную обработку всех труднодоступных зон разветвленной газотранспортной системы, где поверхность стали контактирует с агрессивной парогазовой фазой, и, следовательно, не гарантируют их защиту. В связи с недостатками контактных ингибиторов интерес вызывает вопрос об использовании в этих условиях летучих ингибиторов коррозии (ЛИК), обладающих способностью самопроизвольно достигать защищаемой поверхности из парогазовой фазы и адсорбироваться на ней.

Самое сложное – это получить летучие ингибиторы, которые бы эффективно защищали как в водной, так и в паровой фазах, часто содержащие высокие концентрации H₂S и CO₂. В этих условиях высокие защитные свойства обычно демонстрируют с высокой молекулярной массой. В связи с этим поиск новых высокоэффективных ингибиторов H₂S и CO₂ коррозии, обладающих низкой молекулярной массой, остается актуальной проблемой.

К сожалению, многие соединения аминного типа могут оказывать негативное воздействие на технологические процессы при подготовке и переработке углеводородного сырья. Это существенно ограничивает область их применения.

Хотя известно много ингибиторов СВК, проблема разработки эффективных ЛИК для борьбы с ней остается актуальной. Перспективными выглядят азотсодержащие основания, синтезируемые по реакции Шиффа. Известно, что эти соединения – основания Шиффа (ОШ), или азометины, обладают неплохой адсорбционной способностью и могут ингибировать коррозию стали в растворах минеральных кислот. Кроме того, некоторые соединения этого класса способны подвергаться на поверхности металла различным превращениям, в частности полимеризации с образованием защитных пленок, а их низшие гомологи могут быть достаточно летучими [9].

Испытанные в H₂S-содержащем газовом пространстве азометины показали высокие защитные свойства. При добавлении CO₂ ингибиторные свойства ОШ не понизились. Наибольшую эффективность демонстрирует водорастворимый ИФХАН-62. Столь высокое защитное действие этого водорастворимого ингибитора, по-видимому, связано не только с его высокой адсорбционной способностью, но и большей летучестью по сравнению с другими ингибиторами [10].

Как уже отмечалось ранее, количество абсорбируемого сталью водорода в парогазовой фазе над H₂S-содержащим раствором не меньше, чем в водной фазе. Несмотря на то, что в испытываемых средах количество абсорбируемого сталью водорода достаточно велико и оно возрастает со временем, присутствие ингибиторов ИФХАН-62, ИФХАН-63, ИФХАН-64 способно снизить до минимума содержание водорода, сохраняя пластические свойства стали и защищая ее от охрупчивания (рис.2). Их защитное действие от коррозии и наводороживания не меньше, чем у А2 и промышленного ингибитора Д-4-3.

Таблица 2. Результаты коррозионных испытаний ЛИК в условиях обильной конденсации влаги на образцах

ЛИК И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА	ЗАЩИТНОЕ ДЕЙСТВИЕ, %	РЕЗУЛЬТАТЫ ОСМОТРА ОБРАЗЦОВ
10 г воды	0	Общая и язвенная коррозия 70-100% поверхности
10 г 6%-ного раствора ИФХАН-8	96.3	Язвенная коррозия торцов образцов
10 г 10%-ного раствора ИФХАН-8	99.8	Отдельные питтинги на торцах образцов
10 г 14%-ного раствора ИФХАН-8	100	Полная защита
1.6 г ИФХАН-8+10 г воды	100	То же

Важной особенностью ингибитора ИФХАН-62 является способность длительное время сохранять защиту стали при прекращении ввода ингибитора (эффект последействия). ИФХАН-62 способен сохранять свое ингибирующее действие по отношению к металлу в агрессивных условиях после выдержки в парах летучего ингибитора (рис. 3). Если в течение 24 часов выдержать сталь над раствором, содержащим ЛИК, то после переноса образцов в ту же среду без ИФХАН-62 скорость коррозии через 15 суток опыта остается гораздо меньше, чем у неингибированного электрода: при $C_{инг} \leq 1$ г/л в 2 раза и при $C_{инг} \leq 2$ г/л в 4 раза. Такая же высокая эффективность наблюдается и при защите образцов, покрытых слоем продуктов коррозии. При этих условиях ИФХАН-62 понижает скорость коррозии в 2,5 раза при $C_{инг} \leq 1$ г/л и защитный эффект ЛИК становится еще более значительным при $C_{инг} = 2 \div 4$ г/л [9].

Другим применением ЛИК, вероятно даже более важным, является защита резервных емкостей или пустых участков газо- или нефтепроводов, например, при их строительстве. В этих случаях опасность представляет конденсация воды из воздуха на внутренней стальной поверхности замкнутого объема из-за смены температур. В принципе ЛИК способен, быстро насыщая такой конденсат, делать его не коррозионным. Однако здесь существует немало осложнений. В связи с этим заслуживают внимания ЛИК, образующие с водой азеотропные, т.е. нераздельнокипящие смеси.

На изотермических диаграммах состав - давление пара таким смесям соответствуют экстремумы, в которых жидкая и паровая фаза идентичны по составу. При испарении или перегонке они образуют конденсат того же состава, что и исходный раствор. Следовательно, если в замкнутый объем поместить в достаточном количестве такой водорастворимый ЛИК, изменение температуры приведет к конденсации не воды, а азеотропной смеси. Ее последующее испарение и конденсация не изменят ситуации. Для того чтобы такая азеотропная смесь была защитной, надо, чтобы концентрация ЛИК в ней ($C_{аз}$) была выше концентрации ингиби-

тора, полностью подавляющей коррозию стали в растворе, а точнее, в пленке конденсата $C_{пр}$.

Ингибиторные свойства ЛИК в тонких пленках поверхностного электролита оценивали по их концентрации в дистиллированной воде, которая обеспечивала полную защиту стали в газовой фазе. Уже при концентрации 2,2% водный раствор ИФХАН-8 не был агрессивен в отношении стали, экспонируемой над ним при комнатной температуре. ИФХАН-8 обладает хорошей летучестью $p^0 = 7$ мм рт.ст. и обладает основными свойствами. Его $C_{аз}$ ощутимо выше, чем $C_{пр}$ и для обычных температур лежит в интервале 8÷18%, поэтому при таких дозах ЛИК нам следует ожидать полной защиты стали даже в условиях насильственной обильной конденсации влаги [11].

Коррозионные испытания подтвердили это предположение: 6-10%-ные растворы ИФХАН-8 лишь тормозили коррозию в модельных условиях, в концентрации же 14% он полностью защищал металл (таблица 2). Очаги коррозии на образцах при финальном осмотре в этом случае просто отсутствовали. Высокая летучесть и антикоррозионное последействие ИФХАН-8 позволяли надеяться, что металл может быть защищен и при раздельном введении в ячейку воды и ингибитора. Это предположение также получило экспериментальное подтверждение. Навеска 1.6 г ИФХАН-8, соответствующая 14%-ной равновесной концентрации его в воде, предотвращала коррозию стали в модельных опытах [6].

ВЫВОДЫ

1. Скорость коррозии стали в двухфазной системе, содержащей H_2S , либо выше в паровой фазе, либо одинакова в обеих фазах. Наводороживание стали происходит одинаково интенсивно как в паровой, так и в водной фазах.

2. Минерализованные пластовые воды при малом содержании сероводорода или при полном его отсутствии обладают высокой степенью агрессивности. Большинство используемых классов соединений в качестве ингибиторов коррозии малоэффективны в данной среде. Эффективными средствами защиты могут стать смесевые ингиби-

3. Традиционные ингибиторы аминного типа часто не способны эффективно защищать сталь от СВК в паровой фазе. Кроме того, они не свободны от недостатков технологического характера. Азотметины, синтезированные по реакции Шиффа, могут быть эффективными ЛИК в H_2S -содержащей паровой фазе. Они способны снижать не только скорость коррозии, но и наводороживание стали, а также обладают существенным эффектом последействия защиты.

4. Независимо от режима теплообмена сохранность металла в относительно герметичных системах достигается при использовании ЛИК, образующих с водой азеотропы, в дозировке, обеспечивающей $C_{инг} > C_{аз}$, при $C_{аз} > C_{защ}$ для всего возможного интервала температуры среды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Саакян Л. С., Ефремов А. П., Соболева И.А. Повышение коррозионной стойкости нефтегазопромыслового оборудования. М.: Недра, 1988. 231 с.
- Гутман Э.М., Гетманский М.Д., Клапчук О.В., Кригман Л.Е. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии. М.: Недра, 1988. 200 с.
- Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1978. 352 с.
- Набутовский З.А, Мельситдинова Р.А., Ребров И.Ю. Транспорт неочищенного природного газа //Коррозия территории НЕФТЕГАЗ. 2007. №3. С. 56.
- Вагапов Р.К., Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. // Европейский конгресс по коррозии EUROCORR-2008. Сентябрь 2008, Эдинбург (Великобритания)
- Кузнецов Ю. И., Вагапов Р. К., Гетманский М.Д. // Коррозия: материалы, защита. 2009. №3. С. 20.
- Фролова Л.В., Томина Е.В., Казанский Л.П., Кузнецов Ю.И. // Коррозия: материалы, защита. 2007. №7. С. 22.
- Вагапов Р. К., Игошин Р. В., Кузнецов Ю. И., Цирульникова Н.В. // Практика противокоррозионной защиты. 2009. №3. С. 19.
- Вагапов Р.К., Кузнецов Ю.И., Игошин Р.В. // Европейский конгресс по коррозии EUROCORR-2009. Сентябрь 2009. Ницца (Франция).
- Вагапов Р.К., Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. Использование летучих ингибиторов для защиты от сероводородной коррозии стали // Газовая промышленность. 2009. №4. С. 68.
- Андреев Н.Н., Кузнецов Ю.И. //Защита металлов. 2002. Т. 38. № 5. С. 453-456.