

10

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ



10.1. КОРРОЗИЯ НЕФТЕГАЗОПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлов вследствие химического или электрохимического взаимодействия их с внешней средой.

При коррозии металла происходит не только потеря его массы, но и снижение механической прочности, пластичности и других свойств. Коррозия металла наносит значительный ущерб экономике. Потери от коррозии составляют в промышленно развитых странах около десятой части национального дохода. Потери стали, обусловленные коррозией, составляют 30 % ее ежегодного производства. Кроме того, действующие нефтепромысловые объекты из-за коррозии являются источником повышенной опасности для людей и окружающей среды [51].

Для условий нефтегазодобывающих предприятий коррозия металлургического оборудования и коммуникаций при добыче нефти и газа характеризуется рядом особенностей. Во-первых, она затрагивает огромную по металлоемкости систему подземного и наземного оборудования скважин, установок по подготовке нефти и воды и протяженную сеть нефтепроводов, газопроводов и водоводов. Во-вторых, коррозионный процесс всего оборудования протекает, как правило, в гетерогенной системе, т.е. в системе двух несмешивающихся жидкостей: нефть – вода, газобензин – вода, сточная вода – следы нефти.

Потери металла при коррозии подразделяются на прямые и косвенные. К прямым потерям относятся: стоимость замененного прокорродировавшего оборудования; затраты на защиту от коррозии, применение ингибиторов, использование лаков, красок, химизация и применение других средств защиты от коррозии, безвозвратные потери металла. Косвенные потери – это потери продукта в результате утечки и загрязнения продукта по причине коррозии, потери производительности, завышенный расход металла в результате увеличения толщины нефтегазопромыслового оборудования в расчете

на коррозию. Кроме того, отсутствие доступных и эффективных методов противокоррозионной защиты металлов нередко сдерживает разработку и эксплуатацию некоторых месторождений нефти и газа. Так, добыча нефти и газа с высоким содержанием сероводорода или диоксида углерода возможна только с применением специально разработанного комплекса мер защиты всего нефтегазопромыслового оборудования и коммуникаций.

Борьба с коррозией – это не только продление срока службы нефтегазопромыслового оборудования, снижение эксплуатационных затрат на его ремонт, улучшение технико-экономических показателей добычи и подготовки нефти на промыслах. В конечном счете – это охрана окружающей среды, водоемов и рек от загрязнения нефтью, газом и сопутствующими отходами при добыче нефти, например, сточной водой. Поэтому вопросам коррозии и разработке мер по ее предотвращению работники ОАО "Оренбургнефть" уделяют самое большое внимание.

Коррозионные процессы классифицируются по видам коррозионных разрушений, типу коррозионного разрушения, характеру взаимодействия металла со средой, условиям протекания процесса [51].

По виду разрушения:

сплошная (коррозия протекает по всей поверхности металла);

местная (коррозия локализуется на отдельных участках поверхности);

общая, которая в свою очередь делится на: равномерную (коррозия протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла); неравномерную (коррозия протекает на различных участках поверхности с неодинаковой скоростью); избирательную (коррозия разрушает отдельные компоненты сплава).

По типу разрушения:

коррозия пятнами (диаметр поражений больше их глубины);

язвенная (глубокое поражение участка поверхности ограниченной площади);

точечная или питтинговая (малые поперечные размеры при значительной глубине);

сквозная (разрушение металлического изделия насквозь в виде свищей);

нитевидная (разрушение металла под слоем неметаллических покрытий в виде нитей);

подповерхностная (начинается с поверхности, но преимущественно распространяется под поверхностью металла, вызывая его вспучивание и расслоение);

межкристаллитная (разрушение сосредоточено по границам зерен металла или сплава);

ножевая (протекает вдоль сварного соединения в сильно агрессивных средах);

коррозионное растрескивание (протекает при одновременном воздействии коррозионной среды и растягивающих остаточных или приложенных механических напряжениях).

По характеру взаимодействия металла со средой:

химическая (разрушение при химическом взаимодействии с агрессивной средой, которой служат неэлектролиты – жидкости и сухие газы);

электрохимическая (разрушение под воздействием электролита при протекании двух самостоятельных, но взаимосвязанных процессов – анодного и катодного): анодная электрохимическая коррозия – это окислительный процесс, который происходит с растворением металла; катодная электрохимическая коррозия – это восстановительный процесс, обусловленный электрохимическим восстановлением компонентов среды.

По условиям протекания коррозионного процесса:

газовая (при повышенных температурах и полном отсутствии влаги на поверхности);

атмосферная (в воздухе; во влажной, в мокрой и сухой атмосфере);

жидкостная (в жидкой среде; в электролитах, неэлектролитах);

подземная (под действием растворов солей, содержащихся в почвах и грунтах);

биокоррозия (под действием микроорганизмов или продуктов их жизнедеятельности);

электрокоррозия (под действием внешнего источника тока или блуждающего тока);

щелевая (в узких щелях, зазорах, резьбовых и фланцевых соединениях металлического оборудования, эксплуатирующегося в электролитах, местах неплотного контакта металла с изоляционным материалом);

контактная (при контакте разнородных металлов в электролите);

коррозия под напряжением (при совместном воздействии на металл агрессивной среды и механических напряжений);

коррозионная кавитация (при одновременном коррозионном и ударном воздействии);

коррозионная эрозия (при одновременном воздействии агрессивной среды и механического износа);

фреттинг-коррозия (при воздействии агрессивной среды в условиях колебательного перемещения двух трущихся поверхностей относительно друг друга);

структурная (обусловлена структурной неоднородностью сплава);

термоконтактная (за счет температурного градиента, обусловленного неравномерным нагреванием поверхности металла).

По коррозионной агрессивности выделяют четыре основные среды, охватывающие в той или иной мере все нефтепромысловые условия:

неаэрированная среда без сероводорода; среда в данных условиях никогда не контактировала с кислородом воздуха или он удален до концентрации менее 0,05 мг/л;

неаэрированная среда с сероводородом; нет контакта с кислородом воздуха, а содержание растворенного сероводорода составляет более 1 мг/л;

аэрированная среда без сероводорода; содержание растворенного кислорода в среде превышает 0,05 мг/л, а сероводорода – менее 1 мг/л;

аэрированная среда с сероводородом; содержание растворенного сероводорода составляет более 1 мг/л, и есть контакт с кислородом воздуха.

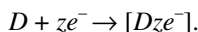
подавляющее большинство коррозионных разрушений нефтегазопромыслового оборудования вызвано электрохимической коррозией, которая протекает с наличием двух процессов – катодного и анодного. Выделяют три основные стадии коррозионного процесса:

анодный процесс – переход ионов металла в раствор и гидратация с образованием некомпенсированных электронов на анодных участках по реакции:

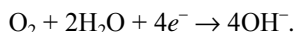


процесс электропереноса – перетекание электронов по металлу от анодных участков к катодным и соответствующее перемещение катионов и анионов в растворе;

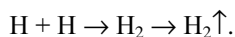
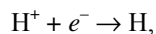
катодный процесс – ассимиляция электронов каким-либо деполяризатором – ионами и молекулами, находящимися в растворе и способными восстанавливаться на катодных участках по реакции



Если процесс деполяризации происходит за счет восстановления кислорода, то коррозионный процесс идет с кислородной деполяризацией:



Если деполяризатором служат ионы водорода, то процесс идет с водородной деполяризацией:



Особенности электрохимического процесса коррозии следующие: одновременное протекание катодного и анодного процессов;

зависимость скорости коррозии, обусловленной механизмом электрохимических процессов, от электродного потенциала металла;

возможность локализации электродных процессов на различных участках поверхности корродируемого металла, где их протекание облегчено;

реализация материального эффекта коррозии (растворение металла) на анодных участках при локализации электродных процессов.

На скорость протекания и распределение коррозии подземного и наземного оборудования оказывают влияние следующие группы факторов [46]:

1. Технические и технологические факторы при добыче нефти (тип скважины; способ добычи нефти; производительность и режим движения в скважине газожидкостной смеси; давление на забое и устье скважины и распределение температуры по ее стволу; уровень жидкости и состав газовой воздушной среды в затрубном пространстве скважины).

2. Физико-химические свойства и состав добываемой продукции скважин (состав и свойства добываемой нефти; состав и свойства извлекаемой вместе с нефтью пластовой воды; состав и свойства попутного нефтяного газа и содержание в нем коррозионно-активных примесей типа сероводорода и диоксида углерода; соотношение нефти и воды в добываемой продукции и характер распределения этих фаз друг в друге; наличие в продукции скважин органических и неорганических веществ типа парафина, смолы, сульфида железа, карбоната кальция, карбоната магния и карбоната железа, которые могут образовывать защитные пленки на металлической поверхности; наличие абразивных частиц в потоке жидкости типа песка, сульфида железа, кристаллов солей, глины; наличие и проявление жизнедеятельности бактерий; pH среды).

3. Внешние факторы (температура, скорость движения агрессивной среды, давление, концентрация кислорода; время контакта со средой; наличие химических реагентов, применяемых в технологических процессах добычи и подготовки нефти; поляризация внешним током и др.).

4. Внутренние факторы (природа металла; состав металла; кристаллическая структура металла; состояние поверхности металла; напряжения в металле; термодинамическая устойчивость металла и его место в периодической системе элементов; дефекты при сварке металла).

Известные в настоящее время методы противокоррозионной защиты подразделяются на технологические и специальные. При решении вопросов выбора метода защиты от коррозии необходимо учитывать и наличие в добываемой продукции скважин химических реагентов, применяемых для интенсификации добычи нефти,

увеличения нефтеотдачи пластов, ингибиторов соле- и парафиноотложений, агрессивность добываемой продукции, а также технико-экономическую целесообразность их применения.

К технологическим методам защиты оборудования и трубопроводов от коррозии относят мероприятия предупредительного характера, направленные на сохранение первоначально низких коррозионных свойств среды. Технологические методы носят комплексный характер и приемлемы на всех объектах. Основными противокоррозионными мероприятиями этого метода являются: использование закрытых систем сбора при добыче и переработке нефти; по возможности создание стабильных термодинамических условий; создание режима дисперсно-кольцевого течения потока; предупреждение смешивания сероводородсодержащей продукции скважин с той, в которой он отсутствует.

К специальным методам защиты относят: применение ингибиторов коррозии, бактерицидов, неметаллических материалов, лаков и красок; оборудование установок и трубопроводов катодной и протекторной защитой.

Наиболее эффективным методом защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования является метод защиты с применением ингибиторов коррозии. Эта защита основана на свойстве ингибитора подавлять коррозионные процессы до уровня, при котором сохраняется высокая надежность эксплуатируемого оборудования. Для каждого вида агрессивной среды следует подбирать индивидуальный ингибитор коррозии.

10.2. ПРИЧИНЫ И АНАЛИЗ АВАРИЙ ИЗ-ЗА КОРРОЗИИ ОБОРУДОВАНИЯ И КОММУНИКАЦИЙ В ОАО "ОРЕНБУРГНЕФТЬ"

При рассмотрении нефтегазопромыслового оборудования коррозии, в первую очередь, подвергаются: обсадные колонны (обсадные трубы и муфтовые соединения); насосно-компрессорные трубы добывающих и нагнетательных скважин; глубинные насосы (в основном при эксплуатации скважин с помощью ШСНУ); насосные штанги при эксплуатации с помощью ШСНУ; система сбора и транспорта продукции скважин на промыслах (выкидные линии, нефте- и газопроводы); система подготовки нефти, газа и воды; оборудование системы ППД и водоводы; нефтепромысловые резервуары.

Наибольшие проблемы, относящиеся к коррозии нефтегазопромыслового оборудования, связаны с системой сбора и транспорта продукции скважин. В ОАО "Оренбургнефть" в эксплуатации находится около 8 тыс. км трубопроводов различного

назначения, в том числе: сборные нефтепроводы и выкидные линии – 4925 км; нефтепроводы для транспорта нефти – 653,210 км; газопроводы для транспорта газа – 844 км; водоводы сточных вод высокого давления – 668 км; водоводы сточных вод низкого давления – 1060 км. Основные трубопроводы, транспортирующие нефть и газ, имеют диаметры от 168 до 1020 мм и толщину стенок от 6 до 11 мм. Материалом труб является сталь марок Ст10 и Ст20, по ГОСТ 8731–74.

Анализ данных табл. 10.1 показывает, что треть всех трубопроводов находится в эксплуатации свыше 15 лет и две трети трубопроводов – свыше 10 лет. Многолетний срок эксплуатации коренным образом влияет на надежность трубопроводов. В 1998 г. в ОАО "Оренбургнефть" произошло 2875 порывов трубопроводов, из общего числа аварий которых приходится: на водоводы 43,5 %; на выкидные линии 28,8 %; на газопроводы 1,2 %. Около 90 % аварий на водоводах и 7 % отказов выкидных линий произошло по причине внутренней коррозии труб.

Сведения о порывах трубопроводов различного назначения и объемах закачки ингибитора коррозии в ОАО "Оренбургнефть" приведены в табл. 10.2.

Аналогичные данные о динамике аварий на трубопроводах по ОАО "Оренбургнефть" приведены на рис. 10.1.

Таблица 10.1

Протяженность трубопроводов (в км) по продолжительности их эксплуатации

Назначение трубопровода	Продолжительность эксплуатации, годы				Общая протяженност ь, км
	до 5	от 5 до 10	от 10 до 15	свыше 15	
Водовод	356,25	399,15	815,32	158,11	1728,83
Газопровод	65,10	118,32	289,41	371,29	844,12
Нефтепровод	348,89	1711,80	994,97	1869,70	4925,26
В том числе выкидные линии	311,15	1418,33	619,86	425,11	2774,45
Всего	770,14	2229,27	2099,70	2399,10	7498,21

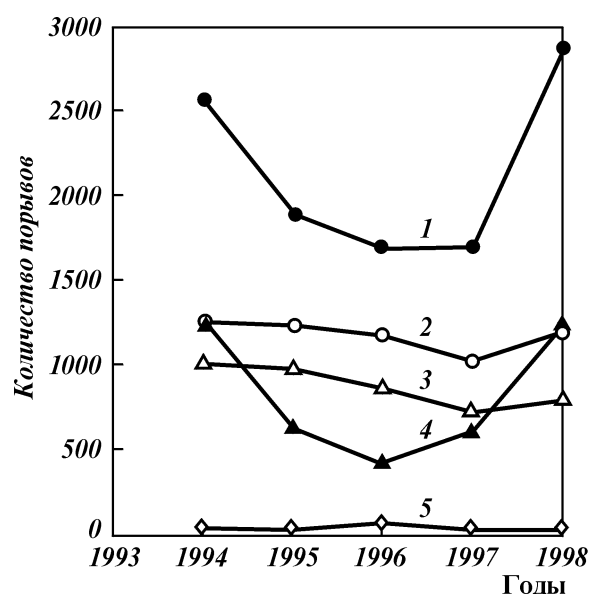


Рис. 10.1. Динамика аварий на трубопроводах по ОАО "Оренбургнефть". Количество аварий:
 1 – общее количество; 2 – нефтепроводы; 3 – выкидные линии; 4 – водоводы;
 5 – газопроводы

Для сравнения аварийности на трубопроводах и эффективности борьбы с коррозией между НГДУ использовался показатель удельной частоты порывов в пересчете на 1 км трубопроводов различного назначения. Удельная частота порывов по НГДУ ОАО "Оренбургнефть" приведена на рис. 10.2.

Степень воздействия нефтепромысловых сред на стальное оборудование зависит не только от самого корродирующего металла, но в основном и от состава и физико-химических свойств продукции скважин. При добыче нефти из продуктивного пласта на поверхность извлекается газожидкостная смесь, состоящая из нефти, газа и воды. К основным коррозионно-активным агентам относятся сероводород, кислород, диоксид углерода, низкомолекулярные компоненты нефти.

Нефть – неполярная жидкость, но некоторые ее компоненты придают ей свойства, близкие к слабополярным диэлектрикам, которые способствуют ее коррозионной активности:

высокомолекулярные соединения нефти с молекулярной массой более 400, в состав которых входят кислород, сера, азот и тяжелые металлы;

Таблица 10.2

Динамика порывов трубопроводов и объемов закачки ингибиторов

коррозии в ОАО "Оренбургнефть"

НГДУ	Назначение трубопровода	Год учета	Протяженность, км	Количество порывов	Удельная частота порывов	Закачка ингибитора, т
Бузу-лук-нефть	Нефтепроводы	1994	1263,293	603	0,1430	187,89
		1995		580	0,1552	185,06
		1996		618	0,1254	156,66
		1997		495	0,1005	36,9
		1998		730	0,1482	5,28
	В том числе выкидные линии	1994	848,217	488	0,5753	9,14
		1995		452	0,5328	7,20
		1996		412	0,4857	3,60
		1997		316	0,3725	—
		1998		432	0,5093	—
	Водоводы	1994	583,176	821	1,4079	690,00
		1995		242	0,4150	732,70
		1996		208	0,3567	778,88
		1997		290	0,4973	516,21
		1998		670	1,1488	603,75
	Газопроводы	1994	353,912	31	0,0878	7,72
		1995		19	0,0538	7,53
		1996		67	0,1898	3,89
		1997		29	0,0821	9,51
		1998		20	0,0565	3,87
	Всего	1994		1455	0,6612	885,61
		1995		841	0,3822	925,36
		1996		893	0,4059	938,43
		1997		814	0,3700	562,62
Продолжение табл. 10.2						
Бугу-руслан-нефть	Нефтепроводы	1998	2200,381	1364	0,6198	610,26
		1994		426	0,1867	—
		1995		363	0,1591	—
		1996		362	0,1587	—
		1997		353	0,1547	—
	В том числе выкидные линии	1998	2281,389	321	0,1407	—
		1994		314	0,3257	—
		1995		270	0,2800	—
		1996		280	0,2904	—
		1997		259	0,2686	—
	Водоводы	1998	964,635	248	0,2572	—
		1994		250	0,3993	200,85
		1995		205	0,3274	227,66
		1996		133	0,2124	326,70
		1997		162	0,2587	300,50
	Газопроводы	1998	626,157	153	0,2443	135,60
		1994		—	—	—
		1995		—	—	—
		1996		—	—	—
		1997		8	0,0301	—
		1998	265,191	8	0,0301	—

Продолжение табл. 10.2

НГДУ	Назначение трубопровода	Год учета	Протяженность, км	Количество порывов	Удельная частота порывов	Закачка ингибитора, т
Бугу-руслан-нефть	Всего	1994	3172,737	676	0,2131	304,55
		1995		568	0,1790	227,62
		1996		495	0,1560	326,70
		1997		523	0,1648	300,50
		1998		482	0,1519	135,60
Соро-чинск-нефть	Нефтепроводы	1994	1151,964	224	0,1946	91,64
		1995		283	0,2458	48,891
		1996		195	0,1694	98,15
		1997		178	0,1546	59,69
		1998		160	0,1390	13,38
	В том числе выкидные линии	1994	831,108	210	0,2527	15,46
		1995		262	0,3152	23,74
		1996		183	0,2202	20,91
		1997		166	0,1997	14,49
		1998		147	0,1768	4,98
	Водоводы	1994	519,500	189	0,3641	136,50
		1995		181	0,3487	118,92
		1996		94	0,1811	170,70
		1997		168	0,3236	135,98
		1998		485	0,9335	158,45
	Газопроводы	1994		5	0,0266	—
		1995		6	0,0266	—
		1996		5	0,0266	—
	Продолжение табл. 10.2					
Юж-Орен-бург-нефть	Всего	1997	225,012	8	0,0355	—
		1998		7	0,0311	—
		1994		418	0,2204	234,85
		1995		470	0,2478	169,22
		1996		300	0,1581	268,85
		1997		354	0,1866	195,67
	Нефтепроводы	1998	1896,476	652	0,3437	173,87
		1994	228,616	10	0,0437	—
		1995		12	0,0524	—
		1996		2	0,0087	—
		1997		3	0,0131	—
		1998		3	0,0131	—
ОАО "Орен-бург-нефть"	Нефтепроводы	1994		4925,262	1263	0,2564
		1995	1238		0,2513	233,95
		1996	1183		0,2401	254,81
		1997	1029		0,2089	96,59
		1998	1215		0,2466	18,66
	В том числе выкидные линии	1994	2774,452	1012	0,3648	24,60
		1995		984	0,3547	30,94
		1996		875	0,3154	24,51
		1997		741	0,2671	14,49
		1998		827	0,2980	5,54
	Водоводы	1994		1260	0,7291	1027,35
		1995		628	0,3634	1079,28

		1996		435	0,2517	1276,28
--	--	------	--	-----	--------	---------

Продолжение табл. 10.2

НГДУ	Назначение трубопровода	Год учета	Протяженность, км	Количество порывов	Удельная частота порывов	Закачка ингибитора, т
	Газопроводы	1997	1728,833	620	0,3587	952,69
		1998		1252	0,7242	897,80
		1994		36	0,0426	7,72
		1995		25	0,0296	7,53
		1996		72	0,0853	3,89
	Всего	1997	844,115	45	0,0533	9,51
		1998		35	0,0412	4,33
		1994		2559	0,3412	1314,60
		1995		1891	0,2522	1320,76
		1996		1690	0,2253	1534,98
		1997	7498,210	1694	0,2259	1058,79
		1998		2875	0,3759	922,80

сернистые соединения нефти, представленные элементарной серой, сероводородом и группой сернистых соединений с невысокой молекулярной массой;

кислородные соединения нефти. Среди них значительное место занимают нефтяные карбоновые и алифатические кислоты.

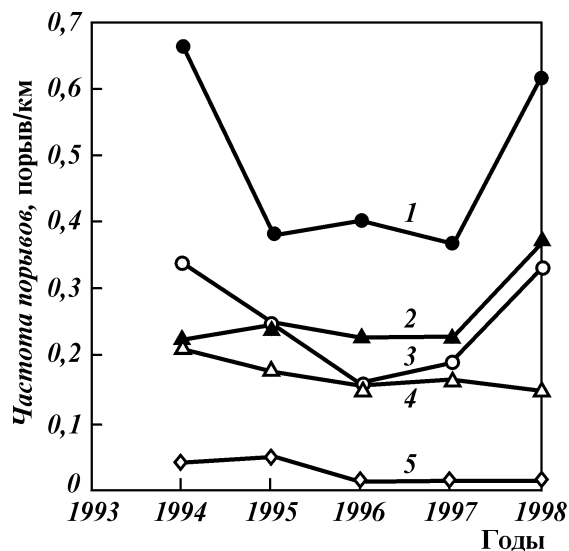


Рис. 10.2. Удельная частота порывов трубопроводов по подразделениям ОАО "Оренбургнефть":
1 – НГДУ "Бузулукнефть"; 2 – в целом по ОАО "Оренбургнефть"; 3 – НГДУ "Сорочинскнефть"; 4 – НГДУ "Бугурусланнефть"; 5 – НГДУ ЮжОренбургнефть"

Таблица 10.3

**Содержание агрессивных компонентов в пластовых нефтях
и попутном газе нефтяных месторождений Оренбургской области,
влияющих на коррозию нефтегазопромыслового оборудования**

Коллекторы	Месторождение	Пласт	Содержание компонентов в попутном нефтяном газе, % мольн.		Содержание компонентов в пластовой нефти, % мольн.		
			H ₂ S	CO ₂	H ₂ S	CO ₂	S
Карбонатные	Сорочинско-Никольское	0 ₁	4,92	0,21	1,27	0,05	1,2
		T ₁	2,91	0,15	1,15	0,06	1,0
	Родинское	A ₄	–	0,09	–	0,03	–
		A ₃	–	–	–	–	–
	Докучаевское	T ₁ +T ₂	0,73	0,90	0,32	0,12	1,4
		T ₁	0,53	1,04	0,08	0,12	3,3
Терригенные	Герасимовское	Б ₂	0,50	0,45	0,036	0,20	0,9
	Северо-Красноярское	Б ₂	0,71	1,87	0,11	0,20	–
	Султангулово-Заглядинское	D ₁	–	0,29	–	0,04	–
		Б ₂	1,79	1,03	0,33	0,19	–

Кроме того, повышенное содержание в нефти азотистых соединений снижает коррозионную активность нефти. Содержание агрессивных компонентов в нефти и в попутном нефтяном газе месторождений Оренбургской области, влияющих на коррозию нефтегазопромыслового оборудования, приведено в табл. 10.3.

Видно, что нефти в основном являются высокосернистыми и содержат значительное количество сероводорода и диоксида углерода.

Кроме состава и физико-химических свойств нефти на характер и степень коррозионного воздействия также влияют условия залегания нефти в залежи, системы и стадии разработки и способы эксплуатации скважин.

Пластовые воды нефтяных месторождений представляют собой концентрированные растворы солей и, как правило, обладают нейтральным pH.

Если в воде присутствует сероводород, диоксид углерода или кислород из различных источников, то коррозионная активность резко возрастает.

В табл. 10.4 приведен физико-химический состав сточных вод основных месторождений ОАО "Оренбургнефть".

Видно, что попутно добываемые воды нефтяных месторождений в большинстве своем характеризуются высокой минерализацией и наличием сероводорода. По степени агрессивности воздействия на

коррозионный процесс наиболее сильное влияние оказывает сероводород. При адсорбции ионов H^+ ослабляется связь между поверхностными атомами, что облегчает проникновение водорода в металл.

В результате этого идет процесс наводороживания металла, приводящий к увеличению механических напряжений в металле, появлению трещин, пузырей, водородной хрупкости.

Практика эксплуатации водоводов системы ППД показала, что при перекачке агрессивных сточных вод срок службы водоводов до полной замены не превышает 5–6 лет, т.е. ниже нормативных сроков в два-три раза. При этом средняя за последние пять лет удельная частота порывов водоводов в два раза превышает этот показатель для нефтепроводов. При наличии в ОАО "Оренбургнефть" более 1700 км водоводов сточных вод высокого давления, по которым ежегодно перекачивается более 21000 тыс. м³ агрессивной жидкости, проблема борьбы с коррозией водоводов принимает актуальное значение.

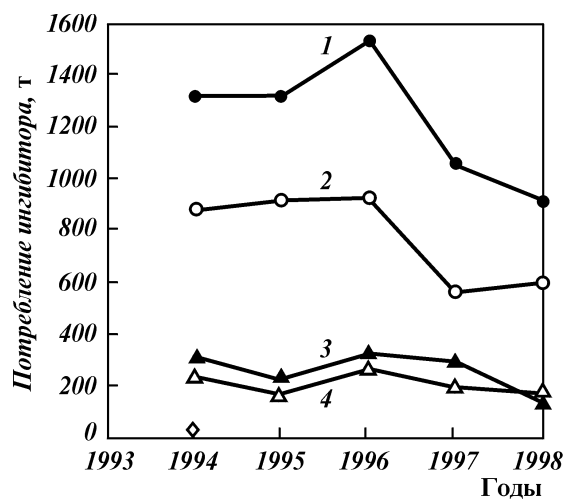


Рис. 10.3. Динамика потребления ингибиторов коррозии по подразделениям ОАО "Оренбургнефть":
 1 – в целом по ОАО "Оренбургнефть"; 2 – НГДУ "Бузулукнефть"; 3 – НГДУ "Бугуруслан-нефть"; 4 – НГДУ "Сорочинскнефть"

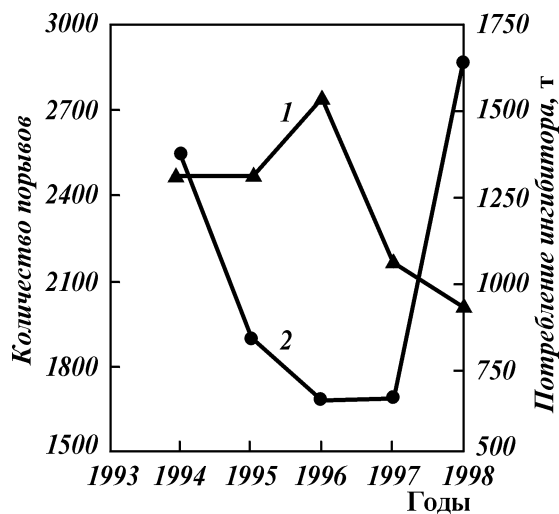


Рис. 10.4. Зависимость частоты порывов от количества закачанного ингибитора в ОАО "Оренбургнефть":
 1 – закачка ингибитора коррозии; 2 – количество порывов

Таблица 10.4

Физико-химический состав и свойства попутных вод основных месторождений ОАО "Оренбургнефть"

НГДУ	Месторождение	Минерализация,	Плотность при	рН	Серо-водород,	Ионный состав, г/л						Средняя скорость коррозии оборудования, мм/год
		г/л	20 °С, кг/м ³		мг/л	Cl	SO	HCO	Ca	Mg	K+Na	
Бузулук-нефть	Герасимовское	238	1,162	6,2	80	143,5	1,12	0,13	4,0	3,6	85,6	0,2488
	Бобровское	160	1,120	7,3	72	96,6	1,4	0,22	4,0	3,0	55,27	0,3489
	Тананыкское	221	1,160	6,7	116	133,0	1,0	0,22	4,0	1,22	75,0	0,3173
	Покровское	167	1,067	7,7	129	99,3	1,4	0,36	2,9	0,92	62,6	0,2445
	Курманаевское	220	1,175	6,6	170	131,9	1,2	0,19	3,6	1,96	81,2	0,2884
	Савельевское	252	1,172	6,4	88	151,0	1,18	0,26	5,5	1,80	92,5	0,4426
Сорочинск-нефть	Сорочинское	210	1,128	6,7	90	126,0	0,99	0,23	6,0	1,46	76,0	0,3656
Бугуруслан-нефть	Никольское											
	Красноярское	103	1,077	7,0	136	59,4	1,93	0,40	3,5	0,61	37,4	1,1837
	Заглядинское	128	1,120	6,7	143	75,4	1,55	0,24	4,0	1,52	46,0	0,7154
	Ибряевское	133	1,092	7,5	298	78,0	1,70	0,34	1,2	0,48	51,0	1,4672
	Карповское	140	1,100	6,6	143	84,0	1,40	0,28	6,0	2,10	140,0	1,0926
ЮжОренбургнефть	Пономаревское	107	1,074	6,5	—	64,0	1,76	0,18	8,0	1,20	107,0	1,3574
	Зайкинское	98	1,032	6,6	—	30,1	0,33	0,22	2,5	1,22	49,7	1,075

В ОАО "Оренбургнефть" основным методом борьбы с коррозией является ингибиторная защита. Динамика объемов внедрения основных ингибиторов коррозии за последние пять лет по структурным подразделениям ОАО "Оренбургнефть" приведена на рис. 10.3. Зависимость частоты порывов трубопроводов от количества закачанного ингибитора показана на рис. 10.4.

Ежегодно разрабатывается комплексная "Программа ингибиторной защиты нефтепромышленного оборудования и трубопроводов от коррозии", которая включает в себя: проведение научно-исследовательских работ по выбору способов борьбы с коррозией и поиску наиболее эффективных ингибиторов коррозии, применительно к условиям нефтяных месторождений Оренбургской области; проведение опытно-промышленных работ на скважинах; разработку нового оборудования и высокоэффективных технологий. Результаты научно-исследовательских работ по данной тематике приведены ниже.

10.3. ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЮ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Подбор эффективных ингибиторов коррозии для условий нефтяных месторождений ОАО "Оренбургнефть"

Опыт разработки и эксплуатации нефтяных месторождений ОАО "Оренбургнефть", продукция которых содержит большое количество коррозионных компонентов (см. табл. 10.3), свидетельствует о необходимости применения ингибиторов для предупреждения коррозии и обеспечения надежной работы оборудования. Исследования выполнялись с целью подбора наиболее эффективных ингибиторов для защиты нефтепроводов и нефтесборных коллекторов, выявления степени влияния внешних и внутренних факторов на коррозионную стойкость сталей, выдачи практических рекомендаций по технике и технологии их применения. Подбор эффективных ингибиторов проводился с учетом многолетнего использования ингибиторов в других регионах страны. Необходимо было выбрать самые эффективные и близкие по природе реагенты, по возможности исключив частую их смену, так как последнее может приводить к временному усилению коррозионного действия.

В качестве исследуемых ингибиторов коррозии использовались химические реагенты: И-1-А, БВП500, И-1-В, И-К-Б-4, И-1-Д, И-21-Б, АНП-2, И-1-Е, КИ-1, ИКБ-6В, И-В, ИКБ-2-2, диэтиламин, ИФХАНГАЗ-1, ТПО, ФМИ, "Донбасс-1", ИКИПГ, ИКН-4, И-25-Д, ЛБ-

243, ЛБ-263, Витал, "Север-1", И-30-Д, АПС, ВФИКС-82, СНПХ-1002, СНПХ-6301, СНПХ-6012, СНПХ-6301, "Каспий", "Травик", ГИПХ-3б, Б1, Б2, Б3, Б4, Б5, Викор-1, Викор-1А, Минкор-1, Минкор-2, Минкор-3, НИИФОХ, ИСК-1, ИСК-2, Антик-1, ServoСК-398, ServoСК-337, ServoСК-378, ServoСК-830, Corexit7798, Corexit7660, Corexit7671, Corexit7755, Контол КР-1695, Контол К-490, прогамин, TRAVIS-8009, ТАРИН, Виско-904, Виско-938, Бактирам-607, Налько-4569, Рогекор, ВНПП-1, ВНПП-1Н, ВНПП-2, ВНПП-3 (летний), ВНПП-3 (зимний), ВНПП-4, Нефтехим-1, Нефтехим-2, Нефтехим-3, Дигазфен-1, Дигазфен-2.

Предварительные испытания проводились гравиметрическим методом по ОСТ 39-099–79 [68]. Концентрация ингибитора при этом составляла 50, 75, 100, 150, 200, 250, 300 или 350 мг/л.

В табл. 10.5 приведены результаты лабораторных испытаний этих химических реагентов и показана эффективность коррозионной защиты при оптимальной их концентрации. Видно, что по лабораторным испытаниям эффект защиты изменялся от 0 до 99 %. При этом эффективность реагента зависит от его концентрации и от среды испытаний. Для высокоэффективных ингибиторов проводились лабораторные испытания по поиску наиболее оптимальных концентраций их применения.

К наиболее эффективным для условий нефтяных месторождений ОАО "Оренбургнефть" были отнесены Дигазфен, Нефтехим-1, Нефтехим-3, ингибиторы серии ВНПП и др. Эти высокоэффективные ингибиторы специально дополнительно исследовали для определения общей коррозии, коррозионного растрескивания, малоцикловой коррозионной усталости, наводороживания сталей [151]. Испытания проводили в двухфазных (1:1) системах на базе

Таблица 10.5

**Эффективность ингибиторов коррозии для условий месторождений
ОАО "Оренбургнефть"**

Ингибитор	Лабораторные испытания			Опытно-промышленные испытания		
	Среда испытаний	Концентрация, мг/л	Эффект защиты, %	Место (месторождение)	Удельный расход, г/м ³	Эффект защиты, %
И-1-А	Газовая	100	86–88	Султангулово-Заглядинское	200	96–99
				Никольское	1500	95–98
				Покровский г/п	1500	90–95
БВП500	Ст. вода	100	92–96	–	–	–
И-1-В	Покровская ст. вода	200	53	Покровское	120	60
				Бобровское	380	75
				Карповское	100	96
				Герасимовское	150	80
Диэтиламин	Газовая	200	95	Заглядинская ГКС	200	85–99
ИФХАНГАЗ-1	"	500	63–65	Покровская ГКС	200	80–98
	Покровская ст. вода	300	55–62	–	–	–
ТПО	Газовая	1500	84	Заглядинская ГКС	200	86–87
	Покровская ст. вода	300	85	–	–	–
ФМИ-7	Газовая	1500	43	–	–	–
Донбасс-1	"	1500	82	Заглядинская ГКС	200	95
	Покровская ст. вода	300	77	–	–	–
Витал	Пономаревская ст. вода	150	93	Пономаревское	120	85
Север-1	Бобровская ст. вода	50	62	Бобровское	44	93–98
ВФИКС-82	Тарханская пл. вода	70	52	–	–	–
СНПХ-1002	Покровская пл. вода	100	77	–	–	–
	То же	150	10	Покровское	100	80
	"	200	45	Бобровское	100	80
	Сорочинская ст. вода	50	50	–	–	–
СНПХ-6301	Покровская ст. вода	100	36	–	–	–
СНПХ-6012	Бобровская ст. вода	70	36	Бобровское	150	38
	То же	50	11	–	–	–

Продолжение табл. 10.5

Ингибитор	Лабораторные испытания			Опытно-промысловые испытания		
	Среда испытаний	Концентрация, мг/л	Эффект защиты, %	Место (месторождение)	Удельный расход, г/м ³	Эффект защиты, %
Нефтехим	Тарханская ст. вода	50	11	—	—	—
Каспий	Бобровская в/н. эм.	100	5	—	—	—
	То же	100	50	Покровская в/н эм.	40	86
	Бобровская ст. вода	30	55	Бобровская в/н эм.	40	90
	Курманаевская в/н эм.	50	38	ЗУ-1	40	90
ГИПХ-36	Пономаревская пр. вода	100	34	—	—	—
Б1	Зайкинский конден.	50	29	—	—	—
Б3	То же	100	54	—	—	—
	Пономаревская ст. вода	50	33	—	—	—
Викор-1	Самодуровская ст. вода	25	56	Бобровско-Кулешовский н/п	30	90
	То же	50	72	ЗУ-25	33	90
	Покровская ст. вода	100	46	ЗУ-3	30	—
	То же	100	46	ЗУ-10	26	—
	Пономаревская ст. вода	50	46	Красноярские ОС	50–100	87–90
	То же	50	46	Заглядинские ОС	50–100	87–90
	Тананыкская ст. вода	50	53	—	—	—
	То же	100	37	Курманаевское	100	16
	Заглядинская ст. вода	50	60	—	—	—
	То же	100	78	—	—	—
	Герасимовская ст. вода	100	40	Герасимовское	200	54
	То же	200	80	—	—	—
	Красноярская ст. вода	100	85	Тананыкская БКНС	200	35
	Бобровская в/н эм.	100	46	Покровское	100	82
	Тананыкская ст. вода	30	48	—	—	—
ИСК-2 Антик-1	То же	60	71	—	—	—
	Самодуровская в/н эм.	30	71	Бобровская БКНС	25	50
	Ибряевская ст. вода	50	79	Н/сб кол.	50	73

Продолжение табл. 10.5

Ингибитор	Лабораторные испытания			Опытно-промысловые испытания		
	Среда испытаний	Концентрация, мг/л	Эффект защиты, %	Место (месторождение)	Удельный расход, г/м ³	Эффект защиты, %
ВНПП-1	Заглядинская ст. вода	50	15	Заглядинские ОС	100	97
	Сорочинская ст. вода	70	51	Тарханская БКНС	100	95
	Пономаревская ст. вода	25	–	Байтугановская УПСВ	–	–
	Савельевская ст. вода	50	67	Красноярская НСУ	50	90
	То же	100	70	Карповская ГС	–	–
	Карповская ст. вода	50	54	Герасимовская ВРП-3	100	82
	Сорочинская ст. вода	50	10	Тананьинская скважина	100	81
	То же	100	53	–	–	–
	"	200	67	–	–	–
	"	200	0	–	–	–
ВНПП-2	Пономаревская ст. вода	25	0	–	–	–
ВНПП-3 (зимний)	То же	50	28	–	–	–
	Сорочинская ст. вода	50	49	–	–	–
ВНПП-4	Савельевская ст. вода	50	46	–	–	–
	То же	70	52	–	–	–
ВНПП-1Н	Пономаревская ст. вода	100	7	–	–	–
ServoCK-378	Пономаревская ст. вода	100	30	–	–	–
	Никольская ст. вода	100	72	–	–	–
ServoCK-830	Покровская ст. вода	100	87–98	Покровское	75	86
	Бобровская ст. вода	100	80–85	–	–	–
Corexit7798	Покровская ст. вода	100	52	Герасимовское	75	82
	Бобровская ст. вода	100	55–57	Бобровское	82	89
Corexit7660	Покровская ст. вода	100	61–74	–	–	–
	Бобровская ст. вода	100	68	Бобровское	56	83–92
	Красноярская ст. вода	100	77–85	Байтуганское	100	90
Corexit7660	Покровская ст. вода	100	65–67	Покровское	100	97
	Бобровская ст. вода	100	74–79	–	–	–

Продолжение табл. 10.5

Ингибитор	Лабораторные испытания			Опытно-промысловые испытания		
	Среда испытаний	Концентрация, мг/л	Эффект защиты, %	Место (месторождение)	Удельный расход, г/м ³	Эффект защиты, %
Согехит7671	Покровская ст. вода	100	27–31	Тархановское	100	Неэф.
	Бобровская ст. вода	100	17–30	–	–	–
Контроль КР-1695	Покровская ст. вода	50–75	70–80	Покровское	75	91
Контроль К-490	То же	–	–	Пономаревское	75	70–80
Согехит7755	"	500	36–45	–	–	–
Виско-904	"	200	8	–	–	–
Бактирам-607	"	50	25	–	–	–
	Бобровская ст. вода	70	35	Бобровское	30	87–90
	Никольская ст. вода	30	65	–	–	–
	Покровская в/н эм.	50	48	Н/сб кол.	50	83
Виско-938	То же	40	64	Покровское	60	80
	"	60	55	–	–	–
	"	80	51	–	–	–
	Тарханская в/н эм.	60	80	Н/сб кол.	60	82
Налько-4569	Сорочинская ст. вода	100	21	–	–	–
Рогекор	Самарская ст. вода	50	25	–	–	–
	То же	100	62	–	–	–
	Заглядинская ст. вода	50	31	–	–	–
	То же	100	35	–	–	–
	Покровская ст. вода	100	58	–	–	–
	Курманаевская ст. вода	50	52	–	–	–
	То же	100	63	–	–	–
	"	200	45	–	–	–

Примечание. ст. вода – сточная вода; пл. вода – пластовая вода; пр. вода – пресная вода; в/н эм. – водонефтяная эмульсия; конден. – конденсат; г/п – газопровод; н/п – нефтепровод; н/сб кол. – нефтесборный коллектор; ГКС – газокompрессорная станция; ЗУ – замерная установка; БКНС – блочная кустовая насосная станция; ОС – очистные сооружения; УПСВ – установка первичного сброса воды.

стандартной среды NACE (5 г/л NaCl + 0,25 мг/л CH₃COOH). Для имитации углеводородной фазы использовали осветленный керосин и нефть Тананыкского месторождения. Скорость общей коррозии и защитное действие ингибиторов рассчитывали по потере массы

плоских образцов Ст3 (50×20×2 мм). Определение водорода на образцах стали осуществляли методом вакуумной экстракции на вакуумном декриптомере ВД-4. Эффективность торможения ингибиторами процесса наводороживания рассчитывали по формуле

$$Z_n = \frac{C_n^0 - C_n^и}{C_n^0} \times 100 \%, \quad (10.1)$$

где C_n^0 , $C_n^и$ – содержание водорода в металле образца, выдержанного соответственно в коррозионной среде и среде, содержащей ингибитор.

Испытания на малоцикловую усталость проводили на образцах стали отечественных марок К, Д, Л, Е в среде NACE, насыщенной сероводородом, на машине ИИ-2 при частом изгибе образца. Сопротивление стали многоциклового коррозионной усталости оценивали числом циклов до полного разрушения образцов N_p . Эффективность ингибиторов оценивали коэффициентом защиты

$$K_{N_p} = N_p^и / N_p^0, \quad (10.2)$$

где N_p^0 – число циклов до полного разрушения образцов в неингибиторной среде; $N_p^и$ – число циклов до полного разрушения образцов в ингибиторной среде.

Испытания на коррозионное растрескивание проводили на образцах отечественной стали марок Л и Д. На установке FORCTER-101/1 измерены пределы текучести сталей. Напряжение растяжения при коррозионном растрескивании составляло $0,95\sigma_T$. Математическая обработка линейных зависимостей проведена методом наименьших квадратов.

Результаты коррозионных испытаний, выполненных при различной температуре, приведены в табл. 10.6. Видно, что эффективность ингибиторов при 20 °С снижается в ряду ВНПП-1Н > > ВНПП-1 > ВНПП-2 > Нефтехим-1 > Дигазфен-2. С повышением температуры наблюдается снижение эффективности ингибиторов.

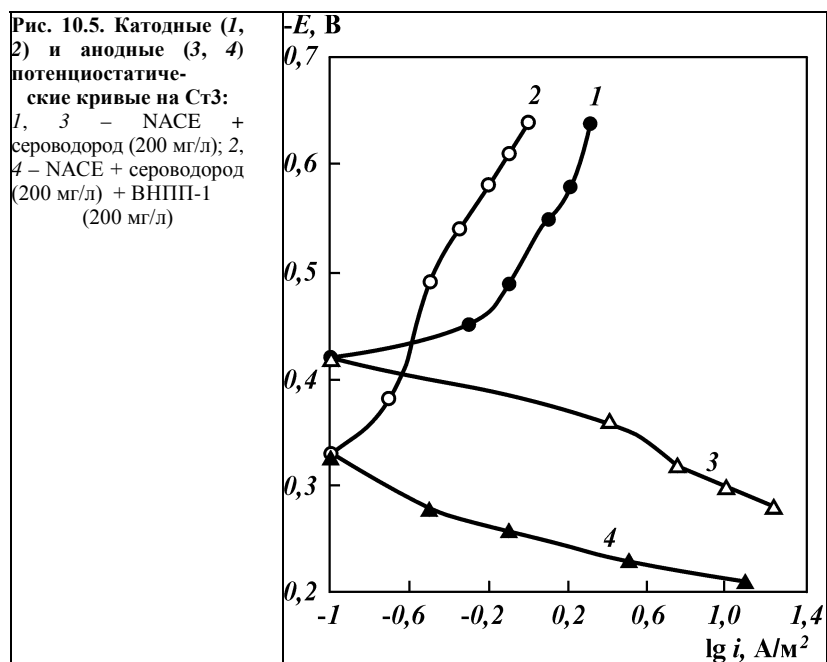
По данным, полученным математической обработкой результатов экспериментов, установлено, что коррозия в изучаемых средах идет с кинетическим контролем. Все использованные ингибиторы повышают эффективную энергию активации процесса коррозии (табл. 10.7). Наибольшее изменение энергии активации отмечается для ингибиторов ВНПП-1Н и ВНПП-1, обладающих максимальным защитным действием среди изучаемых добавок.

Таблица 10.6
Сравнительные испытания ингибиторов коррозии
(коррозионная стойкость Ст3 в средах NACE + H₂S (200 мг/л) +
керосин + ингибитор (C_H = 200 мг/л)

Ингибитор	Время, ч	Темпера- тура, °С	Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Коэффициент торможения	Степень защиты, %
Без ингибитора	59	20	0,0155	–	–
ВНПП-1	59	20	0,0032	4,84	79
ВНПП-2	59	20	0,0053	2,92	66
ВНПП-1Н	59	20	0,0021	7,38	86
Нефтехим-1	59	20	0,0088	1,76	43
Дигазфен-2	59	20	0,0118	1,31	24
Нефтехим-3	59	20	0,0071	2,18	54
Без ингибитора	5	40	0,137	–	–
ВНПП-1	5	40	0,044	3,11	68
ВНПП-2	5	40	0,087	1,57	36
ВНПП-1Н	5	40	0,055	2,49	60
Нефтехим-1	5	40	0,087	1,57	36
Дигазфен-2	5	40	0,0114	1,20	17
Нефтехим-3	5	40	0,088	1,56	36
Без ингибитора	5	60	0,312	–	–
ВНПП-1	5	60	0,160	1,95	49
ВНПП-2	5	60	0,225	1,39	28
ВНПП-1Н	5	60	0,180	1,73	42
Нефтехим-1	5	60	0,278	1,12	11
Дигазфен-2	5	60	0,284	1,10	9
Нефтехим-3	5	60	0,260	1,20	17
Без ингибитора	5	80	0,512	–	–
ВНПП-1	5	80	0,387	1,32	24
ВНПП-2	5	80	0,478	1,07	7
ВНПП-1Н	5	80	0,387	1,32	24
Нефтехим-1	5	80	0,475	1,08	7
Дигазфен-2	5	80	0,450	1,14	12
Нефтехим-3	5	80	0,470	1,09	9

Таблица 10.7
Значения энергии активации Ст3 в NACE + H₂S (200 мг/л) + керосин

Ингибитор	Энергия активации, кДж/моль	Изменение энергии активации, кДж/моль	Коэффициент корреляции
Без ингибитора	49	–	0,961
ВНПП-1	68	19	0,980
ВНПП-2	63	13	0,963
ВНПП-1Н	74	25	0,965
Нефтехим-1	57	8	0,972
Дигазфен-2	53	4	0,966
Нефтехим-3	59	10	0,967



Для выяснения характера действия исследуемых ингибиторов на частные электродные реакции были потенциостатически сняты анодные и катодные кривые в растворе NACE в присутствии сероводорода при температуре 20 °С (рис. 10.5).

В присутствии ингибиторов стационарный потенциал свободной коррозии повышается на 40–100 мВ и изменяются тафелевы коэффициенты катодного γ_k и анодного γ_a процессов (табл. 10.8).

Таблица 10.8

Значения стационарных потенциалов, тафелевых коэффициентов и коэффициентов корреляции для Ст3 в среде NACE + H₂S (200 мг/л)

Ингибитор	Стационарный потенциал коррозии, В	γ_a	γ_k	Коэффициенты корреляции	
				γ_a	γ_k
Без ингибитора	–0,42	0,09	–0,38	к–0,948; а–0,985	0,985
ВНПП-1	–0,34	0,06	–0,36	к–0,980; а–0,961	0,961
ВНПП-2	–0,375	0,07	–0,28	к–0,967; а–0,996	0,996
ВНПП-1Н	–0,33	0,05	–0,39	к–0,981; а–0,992	0,992
Нефтехим	–0,38	0,06	–0,42	к–0,987; а–0,988	0,988
Дигазфен	0,38	0,10	–0,34	к–0,995; а–0,910	0,910

Таблица 10.9

**Коэффициенты торможения катодного и анодного процессов
на Ст3 в среде NACE+H₂S (200 мг/л) в присутствии ингибиторов
(C_и = 200 мг/л)**

Ингибитор	Стацио- нарный потен- циал, В	Коэффициент		Ингибитор	Стацио- нарный потен- циал, В	Коэффициент	
		катодно- го тормо- жения	анодного торможени я			катодно- го тормо- жения	анодного тормо- жения
ВНПП-1	0,5	2,0	–	Дигазфен	0,5	1,2	–
	0,25	–	12		0,25	–	3,2
Нефтехим-3	0,5	1,6	–	ВНПП-2	0,5	1,3	–
	0,25	–	2		0,25	–	2,3
Нефтехим-1	0,5	1,2	–	ВНПП-1Н	0,5	1,9	–
	0,25	–	8		0,25	–	15

Ингибиторы тормозят катодный и анодный процессы. Повышение стационарного потенциала свидетельствует о преимущественном торможении ингибитором анодной реакции, что подтверждается расчетом коэффициентов торможения частных электродных реакций (табл. 10.9).

Разрушение углеродистой стали в двухфазной системе происходит в несколько стадий. Сначала коррозия развивается в основном в водной фазе, где pH относительно низок, а металл лишен защитных пленок. Постепенно скорость коррозии здесь снижается, что связано с некоторым повышением pH и образованием на металле пленки продуктов сероводородной коррозии, имеющей небольшие защитные свойства. Процесс интенсивно развивается в углеводородной среде, и скорость коррозии металла резко возрастает.

В связи с этим важно длительное сохранение защитного действия ингибиторов в двухфазных средах. В табл. 10.10 приведены результаты пятимесячных исследований эффективности ингибиторов в системах, содержащих в качестве второй фазы нефть. Ингибиторы вводились в систему один раз в начале эксперимента. Видно, что скорость коррозии Ст3 в изученных условиях невысока (0,017 г/м²). Защитный эффект ингибиторов при длительных испытаниях составляет 5–60 %.

Ингибиторы, используемые в сероводородсодержащих средах, должны наряду с общей коррозией эффективно замедлять процессы наводороживания, поэтому был проведен анализ содержания водорода после воздействия коррозионной среды (табл. 10.11).

При концентрации 200 мг/л ингибитор ВНПП-1 наиболее эффективен.

Исследовано влияние ингибиторов серии ВНПП на долговечность стали при малоцикловой коррозионной усталости и коррозионном растрескивании в сероводородсодержащих средах (табл. 10.12, 10.13).

Таблица 10.10

Скорость коррозии J , коэффициенты торможения K и степень защиты Z Ст3 при различных концентрациях ингибитора $C_{и}$ в средах NACE + H₂S (200 мг/л) + нефть (время испытаний 4200 ч)

Ингибитор	$C_{и}$, мг/л	J , г/(м ² ·ч)	K	Z , %	Ингибитор	$C_{и}$, мг/л	J , г/(м ² ·ч)	K	Z , %
Без ингибитора	—	0,017	—	—	ВНПП-1Н	50	0,0070	2,43	59
					200	0,0060	2,83	64	
ВНПП-1	50	0,0086	1,98	49	Нефтехим-3	50	0,0080	2,13	51
	200	0,0060	2,83	64	200	0,0063	2,69	63	

Таблица 10.11

Результаты определения эффективности ингибиторной защиты от наводороживания в среде NACE + H₂S (200 мг/л) в присутствии ингибиторов ($C_{и} = 200$ мг/л)

Ингибитор	Содержание водорода, см ³ /кг	K	Z , %	Ингибитор	Содержание водорода, см ³ /кг	K	Z , %
Без ингибитора	13,40	—	—	Нефтехим-1	3,94	3,4	70
ВНПП-1	5,36	2,5	60	Нефтехим-3	5,82	2,3	56
ВНПП-2	7,05	1,9	47	Дигафен-2	12,8	1,1	5
ВНПП-1Н	3,35	4,0	75				

Таблица 10.12

Число циклов до разрушения стали N_p и коэффициент защиты K_{N_p} в растворе NACE с добавками ингибиторов (концентрация ингибиторов 200 мг/л при относительной деформации образцов $E = 0,98$ % с частотой нагружения 0,83 Гц)

Марка стали	Воздух	Раствор NACE	Раствор NACE с сероводородной добавкой					
			ВНПП-1Н		ВНПП-1		ВНПП-2	
			N_p	K_{N_p}	N_p	K_{N_p}	N_p	K_{N_p}
К	3986	590	986	1,67	1019	1,78	638	1,08
Л	3299	551	960	1,74	737	1,38	730	1,32
Д	2859	570	1333	2,34	663	1,16	723	1,27
Е	3201	546	1111	2,03	1074	1,98	633	1,16

Видно (см. табл. 10.12), что на воздухе долговечность при циклическом нагружении ниже всех у стали марки Д, однако в сероводородсодержащих средах NACE число циклов до разрушения резко (до 550–590) уменьшается у всех сталей. При добавке в среду ингибиторов ВНПП-1Н, ВНПП-1 и ВНПП-2 сопротивление коррозионно-усталостному разрушению повышается.

Таблица 10.13

**Время до разрушения стали τ_p и коэффициент защиты K_{Np}
в растворе NACE, насыщенном сероводородом с добавками ингибиторов
($C_H = 200$ мг/л; напряжение $\sigma = 0,95\sigma_r$)**

Марка стали	τ_p в растворе NACE + H ₂ S, мин	Раствор NACE+H ₂ S с добавкой					
		ВНПП-1Н		ВНПП-1		ВНПП-2	
		τ_p , мин	K_{Np}	τ_p , мин	K_{Np}	τ_p , мин	K_{Np}
Л	108	421	3,9	351	3,25	431	4,0
Д	104	542	5,21	473	4,55	418	4,0

Защитная эффективность исследуемых ингибиторов (см. табл. 10.6, 10.11) располагается в следующей последовательности: ВНПП-1Н > ВНПП-1 > ВНПП-2, а эффективность защиты исследуемых ингибиторов на долговечность стали при малоцикловой коррозионной усталости находится примерно на одном уровне.

Высокоэффективные для условий ОАО "Оренбургнефть" ингибиторы серии ВНПП представляют собой специальным образом аммонизированные отходы производства капролактама с добавлением натуральных растительных масел и модифицирующих ПАВ. Эти ингибиторы не вызывают пенообразования и не препятствуют полному разделению водонефтяных эмульсий. Возможно их длительное хранение без изменения технологических характеристик.

Дальнейшим направлением работ по использованию данных ингибиторов в промысловых условиях стало определение оптимальных концентраций закачки и разработка специального оборудования для их подачи [159].

В табл. 10.14 и графически на рис. 10.6, 10.7 приведены результаты исследований по выбору оптимальных концентраций предлагаемых для внедрения ингибиторов. Видно, что эффективность их различна в зависимости от состава раствора. Наиболее эффективны ВНПП-1Н и ВНПП-2 в 3%-ном растворе NaCl. Степень защиты Ст3 в присутствии этих ингибиторов не ниже 85–90 % при оптимальной концентрации 100–200 мг/л.

Также подробно была изучена эффективность ингибиторов серии ВНПП и в пластовых водах месторождений ОАО "Оренбургнефть". Часть этих результатов приведена в табл. 10.15.

Опытно-промысловые испытания проведены на водопроводах сточных вод НГДУ "Бугурусланнефть", "Бузулукнефть" и ряде других объектов. Широко были представлены коррозионные среды: от слабокислых, высокоминерализованных, относящихся к сероводородсодержащим водам хлоркальциевого типа, до сред, насыщенных диоксидом углерода и кислородом. Защитное действие

Таблица 10.14

Зависимость скорости коррозии J Ст3 и степени защиты Z от типа ингибитора и его концентрации (температура 20 °С, время испытаний 5 ч)

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	3 % NaCl и сероводород		3 % NaCl		3 % NaCl и диоксид углерода	
		J , г/(м ² ·ч)	Z , %	J , г/(м ² ·ч)	Z , %	J , г/(м ² ·ч)	Z , %
Без ингибитора	–	1,40	–	1,03	–	1,08	–
TRAVIS-8009	50	0,85	39	0,79	23	0,72	33
(база сравнения)	100	0,67	52	0,63	39	0,57	47
	200	0,52	63	0,51	51	0,54	50
Нефтехим-3	50	1,34	4	0,51	51	0,56	48
	100	0,85	39	0,39	62	0,54	50
	200	0,46	67	0,33	68	0,20	81
Дигазфен	50	0,88	37	0,69	33	0,94	13
	100	0,85	39	0,66	36	0,90	17
	200	0,56	60	0,41	60	0,83	23
ВНПП-1Н	50	0,36	74	0,36	65	0,30	72
	100	0,20	86	0,16	84	0,10	91
	200	0,13	91	0,10	90	0,07	94
ВНПП-1	50	0,80	43	0,59	43	0,33	69
	100	0,56	60	0,44	57	0,20	81
	200	0,14	90	0,30	71	0,10	91
ВНПП-2	50	0,95	32	0,50	51	0,11	90
	100	0,85	39	0,36	65	0,10	91
	200	0,80	43	0,16	84	0,07	94

ингибиторов ВНПП-1, ВНПП-1Н контролировали по образцам-свидетелям.

Для дозировки ингибиторов серии ВНПП были сконструированы специальные струйные дозирочные насосы, в которых механические системы заменены элементами струйной техники. Это позволило провести снижение габаритов оборудования и создать герметичную систему, обеспечивающую хорошее диспергирование ингибиторов коррозии в потоке жидкости. Схема установки представлена на рис. 10.8.

Поток рабочей жидкости подведен к соплу струйного насоса из выходного трубопровода высокого давления, связывающего насосную станцию с нагнетательными скважинами. Линия подачи ингибитора проведена через теплообменник и регулятор расхода к приемной камере струйного насоса. Тонкодисперсная смесь рабочей жидкости и ингибитора отводится из рабочей камеры струйного насоса во входной трубопровод низкого давления. Давление на выходе струйного дозирочного насоса при испытании ингибиторов серии ВНПП изменялось в диапазоне 0,5–3,0 МПа. Подачу ингибитора выбирали в диапазоне 2,0–15,0 л/ч, который может быть расширен до 50,0 л/ч.

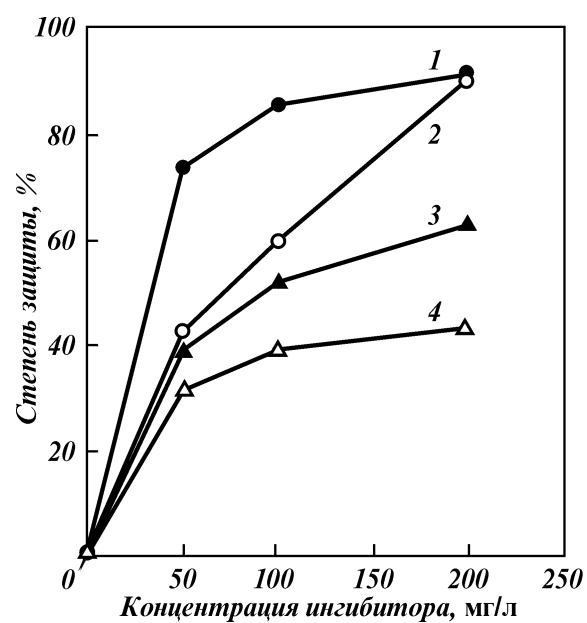


Рис. 10.6. Степень защиты ингибиторов серии ВПП в сероводородсодержащей среде при различных концентрациях:
 1 – ВПП-1Н; 2 – ВПП-1; 3 – TRAVIS-8009 (база сравнения); 4 – ВПП-2

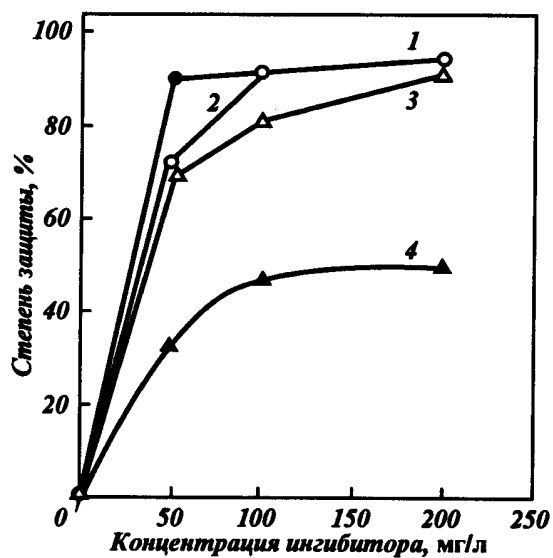


Рис. 10.7. Степень защиты ингибиторов серии ВНПП в среде диоксида углерода при различных концентрациях: 1 – ВНПП-2; 2 – ВНПП-1Н; 3 – ВНПП-1; 4 – TRAVIS-8009 (база сравнения)

Таблица 10.15

Результаты лабораторных испытаний эффективных ингибиторов серии ВНПП в пластовых водах месторождений ОАО "Оренбургнефть"

Месторождение, ингибитор	Концентрация, мг/л			Защитный эффект, %
	сероводорода	диоксида углерода	ингибитора	
Зайкинское, ВНПП-2	–	220	50	45
			100	56
			150	69
			200	81
Бобровское, ВНПП-1	34	204	50	32
			100	57
			150	74
			200	79
Бобровское, ВНПП-1	146	88	50	29
			100	45
			150	52
			200	71
Заглядинское, ВНПП-1Н	88	46	50	84
			100	94
Красноярское, ВНПП-1Н	197	114	100	52
			200	71
Сорочинско-Никольское, ВНПП-1	130	246	100	67
			200	71

Результаты опытно-промышленных испытаний, где эффективность ингибиторной защиты достигала 90–95 %, что превышало данные лабораторных измерений, позволили приступить в ОАО "Оренбургнефть" к широкому использованию ингибиторов серии ВНПП для защиты металлоизделий на водоводах, нефтесборных коллекторах и нефтепроводах.

*Подбор эффективных ингибиторов коррозии для защиты
газокомпрессорных станций*

Лабораторные испытания проводились с целью изучения защитного свойства ингибиторов и возможности их применения для защиты оборудования газокомпрессорных станций. Испытания защитного действия ингибиторов проводились в системе вода – углеводороды – сероводород. В этой системе в равновесных условиях при контакте с металлом протекают химические реакции с образованием самых разнообразных соединений. В механизме действия сероводородной коррозии большое значение имеет каталитическое действие сероводорода, заключающееся в усилении анодной реакции ионизации железа.

При выборе ингибиторов коррозии для защиты Покровской ГКС руководствовались следующими соображениями: ингибитор должен обладать эффективностью защиты в жидкой и газовой средах против общей коррозии и наводораживания, иметь высокую упругость паров при температурах 40–110 °С. Были выбраны реагенты: технический диэтиламин, ингибитор коррозии И-1-А, ТПО, ФМИ-7, Corexit7798, ИФХАНГАЗ. Оценка реагентов проводилась в б. ЦНИЛе "Оренбургнефть" согласно известным методикам.

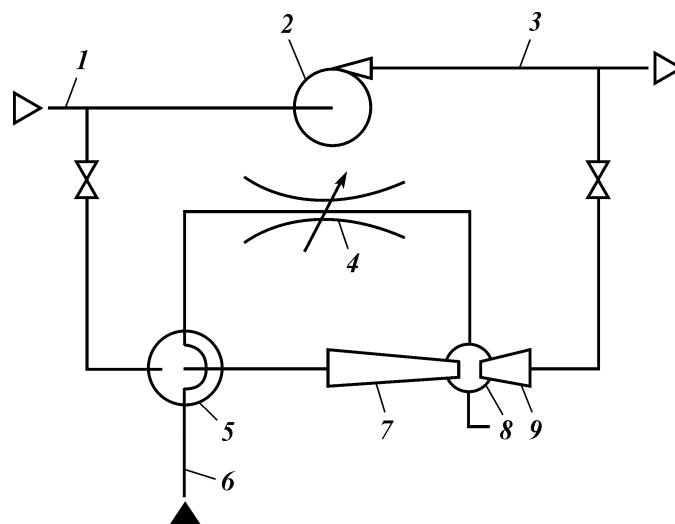


Рис. 10.8. Схема струйной дозировочной установки:

1 – входной трубопровод низкого давления; 2 – насосная станция; 3 – выходной трубопровод высокого давления; 4 – регулятор расхода; 5 – теплообменник; 6 – линия подачи ингибитора; 7 – рабочая камера; 8 – приемная камера; 9 – сопло

Эффективность действия этих ингибиторов в различных средах, моделирующих реальные условия Покровской ГКС, приведена в табл. 10.16.

По результатам лабораторных исследований наиболее эффективным для условий перекачиваемой среды Покровской ГКС оказался ингибитор коррозии ИФХАНГАЗ-1, который и был рекомендован для крупномасштабного внедрения.

Лабораторные испытания лакокрасочных покрытий

Для выбора наиболее эффективного лакокрасочного покрытия для защиты от коррозии резервуаров проводили длительные лабораторные испытания на его устойчивость к разрушающему воздействию различных агрессивных сред (вода, нефть, попутный нефтяной газ). Испытанию подвергали стальные образцы размером 100×50×1,5 мм. Средами служили: сточная вода и нефть месторождений ОАО "Оренбургнефть". Лабораторные испытания проводились в герметически закрытом сосуде, имитирующем резервуар. Каждый вид покрытия наносился на три образца по одной и той же технологии. Состояние покрытия (наличие вздутий, трещин, пузырей, изменение цвета, отслаивание) оценивали визуально. Адгезию лакокрасочного покрытия к

Таблица 10.16
Эффективность действия ингибиторов коррозии

Ингибитор	Концентрация ингибитора, мг/л	Скорость коррозии (мм/год) в среде			Эффект защиты (%), в среде		
		газо-вой	жидких углеводородов	водной	газо-вой	жидких углеводородов	водной
Corexit	0	0,698	0,765	0,892	—	—	—
	25	1,54	0,145	0,588	15	81	57
	50	0,68	0,155	0,242	30	79	72
	100	0,755	0,256	0,378	44	67	56
ТПО	0	0,769	1,272	0,737	—	—	—
	25	0,615	0,431	0,529	11	35	24
	50	0,555	0,336	0,489	24	44	31
	100	0,513	0,250	0,311	29	68	50
	1000	0,491	0,164	0,242	36	87	67
ФМИ-7	1500	0,116	0,272	0,233	84	78	68
	0	0,390	0,350	0,370	—	—	—
	50	0,534	0,530	0,550	37	29	12
ИФХАНГАЗ-1	100	0,390	0,473	0,830	63	48	24
	0	0,017	0,025	0,020	—	—	—
	50	0,006	0,002	0,01	67	86	35
	100	0,006	0,003	0,009	71	87	59

поверхности металла определяли методом решетчатого надреза (ГОСТ 15140–69) (табл. 10.17).

*Испытания летучих ингибиторов для защиты от коррозии
крыш резервуаров*

Коррозионные процессы, происходящие в нефтяных резервуарах, зависят от большого числа разнообразных факторов и их сочетаний. Для исследования этих факторов и защитной оценки эффективности ингибиторов коррозии была изготовлена специальная установка, которая позволяла добиваться принудительного охлаждения поверхности образцов, обращенных в более теплую коррозионно-активную парогазовую среду, вызывая на ней конденсацию жидкости. При этом моделировались условия коррозии крыш резервуаров.

Уровень интенсивности общей коррозии в зависимости от содержания сероводорода и кислорода воздуха определялся при

Таблица 10.17

Стойкость лакокрасочных покрытий к воздействию различных агрессивных сред

Вид покрытия и последовательность его нанесения	Число слоев	Среда	Время испытания, сут	Состояние покрытия
АК-070	1	Сточная вода	452	Отслоение пленки
ХВ-16 + 2 % алюминиевой пудры	1	Нефть	452	Вздутие
ХВ-16	1	Газ	452	Изменений нет
Лак этиноль	3	Сточная вода	452	Отслоение на 50 %
	3	Нефть	452	Отслоение по ребрам
	3	Газ	452	Местное вздутие
Асбовинил	3	Сточная вода	452	То же и отслоение
ВЛ-02	1	То же	346	Отслоение пленки
ВЛ-02 + 20 % асбовинила	4	Нефть	346	Местное вздутие
	4	Газ	346	То же
Эпоксидная композиция на основе смолы ЭД-20	3	Сточная вода	452	Отслоение по ребрам и поверхности
	3	Нефть	452	
	3	Газ	452	Отслоение по ребрам
Эпоксидная композиция на основе смолы ЭД-16	3	Сточная вода	420	Отслоение всей пленки
	3	Нефть	420	
	3	Газ	420	
Эпоксидно-этинолевая композиция без наполнителя	3	Сточная вода	452	Отслоение краски
	3	Нефть	452	Местное вздутие
	3	Газ	452	
ВЛ-02 + эпоксидно-этинолевая композиция с наполнителем	1	Нефть	429	Изменений нет
	3			
	1	Газ	429	То же
	3			
Преобразователь ржавчины П-1Т	1	Сточная вода	115	Без нарушений
Преобразователь ржавчины П-1Т	1	То же	115	То же
+ эпоксидная композиция на основе смолы ЭД-16 с наполнителем + алюминиевая пудра	3			
	1	Нефть	188	Темные пятна
	1	Газ	266	
Эпоксидная композиция на основе смолы ЭИС-1 с наполнителем + алюминиевая пудра	2	Сточная вода	237	Без нарушений
		Нефть	237	
	1	Газ	237	
Эпоксидная композиция на основе смолы ЭИС-1 с наполнителем + титановый порошок	2	Сточная вода	237	То же
		Нефть	237	
	1	Газ	237	

Продолжение табл. 10.17

Вид покрытия и последовательность его нанесения	Число слоев	Среда	Время испытания, сут	Состояние покрытия
Преобразователь ржавчины П-1Т + эпоксидная композиция на основе смолы ЭИС-1 с наполнителем + титановый порошок ПКК	1	Сточная вода	186	Без нарушений
	2	Нефть	186	
	1	Газ	186	
Технокор	1	Сточная вода	40	Хорошая адгезия
		Воздух	35	
	1	Сточная вода	41	
Технокор	1	Воздух	1	"
	2	Сточная вода	40	
		Воздух	1	
Грунтовка ЭП-0199	1	Сточная вода	50	Пленка не нарушена, хорошая адгезия
		Воздух	1	
	2	То же	50	

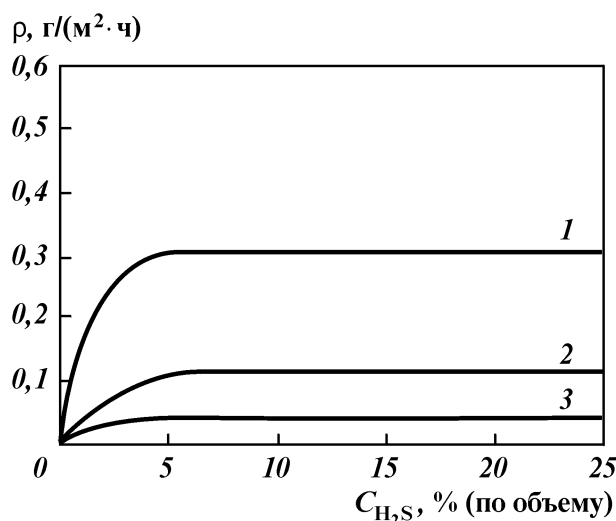


Рис. 10.9. Зависимость интенсивности коррозии Ст3 в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе от концентрации в ней сероводорода (без принудительного охлаждения контрольных образцов) над:
1 – 3%-ным водным раствором NaCl (200 мл); 2 – двухкомпонентной системой 3%-ный водный раствор NaCl – дизельное топливо в соотношении 1:1 (100 мл + 100 мл); 3 – дизельным топливом (200 мл)

следующих условиях: в качестве жидких коррозионных сред использовали 3%-ный водный раствор NaCl в соотношении 1:1 с

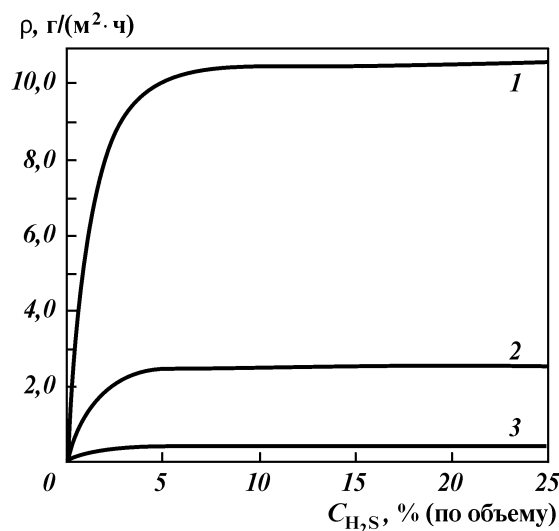


Рис. 10.10. Зависимость интенсивности коррозии стали Ст3 в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе от концентрации в ней сероводорода (с принудительным охлаждением контрольных образцов) над:

1 – 3%-ным водным раствором NaCl (200 мл); 2 – двухкомпонентной системой 3%-ный водный раствор NaCl – дизельное топливо; 3 – дизельным топливом (200 мл)

дизельным топливом; соотношение парогазовой и жидкой фаз 5:1; содержание сероводорода в паровой фазе 1,5; 3,5; 6,5; 10,0; 14,5; 25,0 %; концентрация сероводорода в жидкости 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 г/л.

Результаты проведенных испытаний представлены графически (рис. 10.9, 10.10). Видно, что при постоянном содержании кислорода повышение концентрации сероводорода до 5 % приводит к увеличению степени интенсивности коррозии. При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность коррозии стабилизируется на достигнутом уровне. Конденсация влаги на поверхности металла очень сильно ускоряет коррозию над водой и над двухфазной системой жидкие углеводороды – вода и практически не сказывается на коррозии металла над обезвоженными жидкими углеводородами.

При эксплуатации нефтяных резервуаров наиболее характерными являются условия корродирования металла над системой нефть – вода (см. рис. 10.9, 10.10, кривые 2).

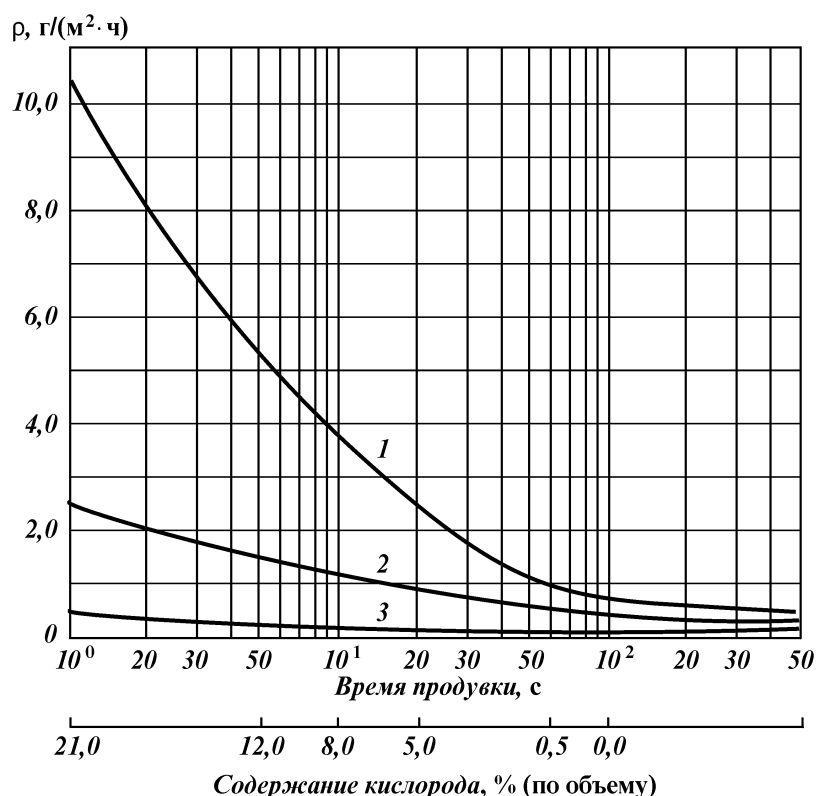


Рис. 10.11. Зависимость интенсивности коррозии Ст3 в кислородсеро-
дородсодержащей парогазовой фазе от различного содержания в ней кислорода
воздуха (с принудительным охлаждением контрольных образцов) над:
1 – 3%-ным водным раствором NaCl; 2 – двухкомпонентной системой 3%-ный
водный раствор NaCl – дизельное топливо; 3 – дизельным топливом

Зависимость интенсивности коррозии Ст3 в парогазовой фазе от содержания в ней кислорода (при постоянной концентрации сероводорода) для условий постоянной конденсации жидкости на металлической поверхности приведена на рис. 10.11. Видно, что ни сероводород, ни кислород в отдельности не приводят к столь значительной коррозии, нежели их совместное присутствие в парогазовой фазе. С уменьшением содержания кислорода в газовой смеси интенсивность коррозии падает, достигая при его полном отсутствии уровня интенсивности сероводородной коррозии стали.

Так как интенсивность коррозии стали в парогазовой фазе зависит от конденсации жидкости на поверхности металла, боль-шой интерес представляет изучение влияния на коррозию интенсивности

конденсации. В естественных условиях эксплуатации внутренняя и наружная поверхности стенки крыши и верхних поясов нефтяных резервуаров подвержены действию значительного перепада температур не только в различное время года, но и даже в течение суток. При температуре нефти, находящейся в резервуаре, около 30 °С стенки резервуара постоянно контактируют с ней и имеют близкую температуру. По мере удаления от поверхности нефти температура стенки резервуара, контактирующей с парогазовой фазой, постоянно изменяется и достигает в верхней его части значений температуры окружающей среды. При температуре воздуха минус 30 °С, а нефти 30 °С градиент температур достигает 60 °С. При таком температурном градиенте очень интенсивно происходит конденсация паров жидкости.

Влияние градиента температур на интенсивность коррозии стали в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе показано на рис. 10.12.

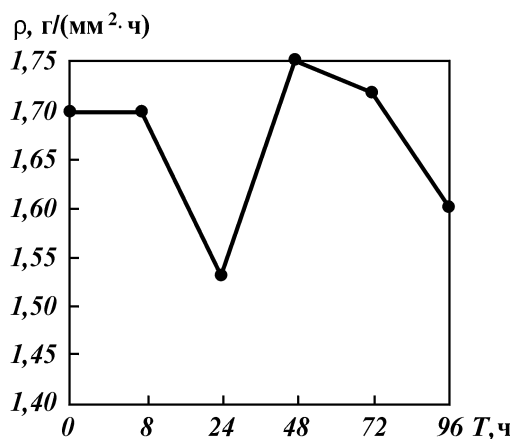
Видно, что градиенты температур до 10 °С в области комнатных (20–30 °С) и повышенных (70–80 °С) температур приводят к интенсивной конденсации жидкости, а следовательно, к резкому увеличению скорости коррозии по сравнению со скоростью коррозии сухой металлической поверхности. Увеличение градиента температур от 10 до 60 °С не приводит к интенсивной конденсации жидкости.

Для приблизительной оценки уровня интенсивности коррозии в б. ЦНИЛе "Оренбургнефть" была сконструирована специальная установка, моделирующая условия нефтяных резервуаров (температуру, "дыхание", суточный градиент температуры, заполнение и слив и т. д.).

Результаты опытов приведены на рис. 10.13, из которых следует, что интенсивность общей коррозии практически не зависит от продолжительности опыта и в среднем находится на уровне 1,7 г/(м²·ч).

Приблизительно такого уровня интенсивности коррозии крыш резервуаров можно ожидать в естественных условиях их эксплуатации.

Рис. 10.13. Зависимость интенсивности коррозии Ст3 в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе от продолжительности опыта в условиях, имитирующих условия эксплуатации нефтяных резервуаров



С целью оценки защитной эффективности и влияния на нее отдельных факторов, которые могут иметь место при эксплуатации резервуаров, были исследованы импортные парожидкофазные ингибиторы: Д-1, Д-4, Д-5, хинолин, Виско-4569, смесь ТЭА с этанолом; отечественные жидкофазные ингибиторы с легкими растворителями: И-25-Д, ИФХАНГАЗ, карбонат аммония. Защитная эффективность ингибиторов оценивалась над двухкомпонентной системой 10%-ный водный раствор NaCl – дизельное топливо в соотношении 1:1, насыщенной сероводородом до концентрации 0,5–1,0 г/л, т.е. типичной жидкой фазой для резервуаров. Условия проведения экспериментов: температура коррозионной парогазовой

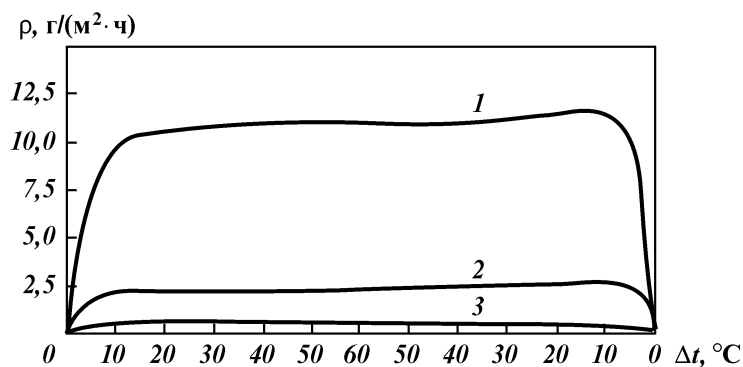


Рис. 10.12. Зависимость интенсивности коррозии Ст3 в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе от градиента температур между поверхностью контрольного образца и окружающей коррозионной средой над:
1 – 3%-ным водным раствором NaCl; 2 – двухкомпонентной системой 3%-ный водный раствор NaCl – дизельное топливо; 3 – дизельным топливом

фазы – 30 °С; температура охлаждаемой поверхности образца – 20 °С; продолжительность опытов – 6 ч; защитная эффективность ингибиторов периодически измерялась через 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35 и 40 сут.

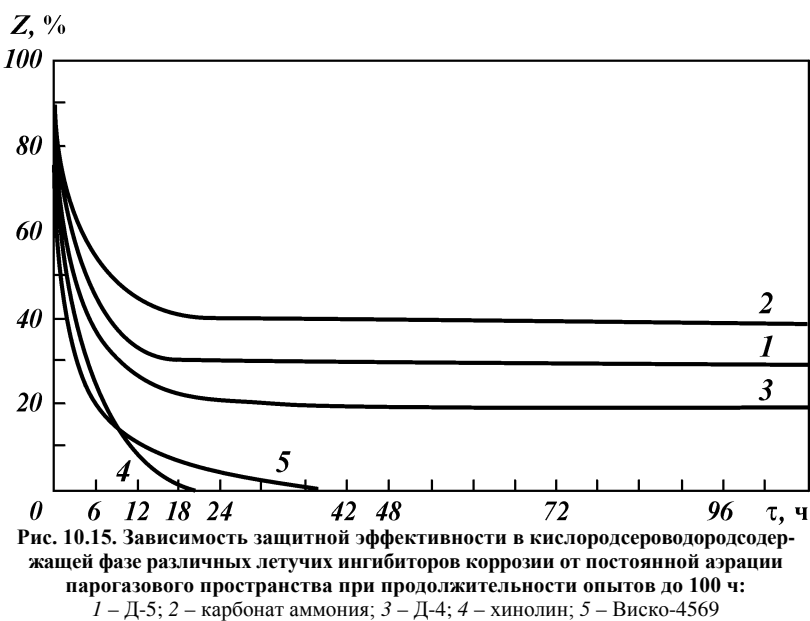
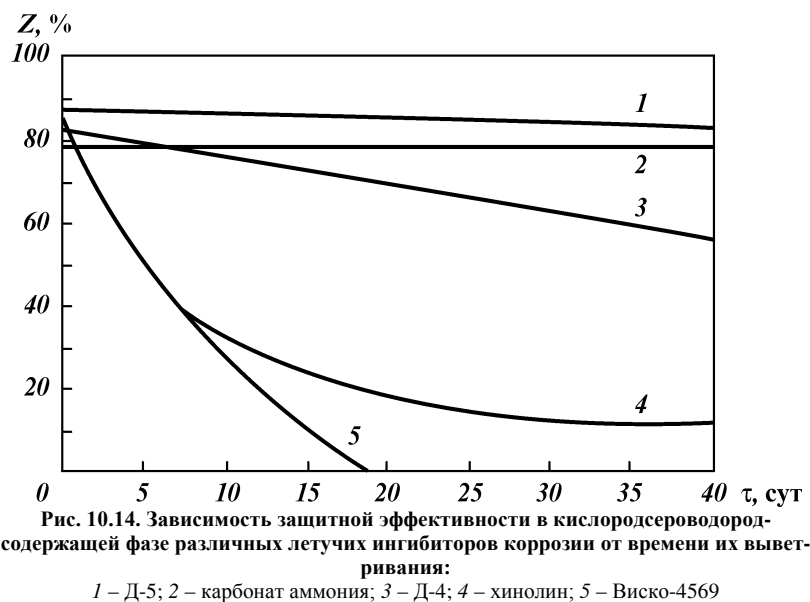
Полученные результаты приведены на рис. 10.14 и 10.15, из которых видно, что ингибиторы Д-5, Д-4 и карбонат аммония способны сохранять довольно высокий уровень защиты в течение длительного времени. Это свидетельствует о том, что данные продукты длительно сохраняют исходный состав и не деградируют. Ингибиторы Виско-4569 и хинолин с течением времени теряют свои высокие защитные свойства, проявляемые в начальный момент.

Также проведена оценка зависимости защитной эффективности этих же летучих ингибиторов от постоянной аэрации парогазового пространства (результат постоянного сообщения резервуара с атмосферным воздухом при его сливе и наполнении) (см. рис. 10.15).

Эти исследования показали, что постоянная аэрация парогазового пространства отрицательно сказывается на защитной эффективности всех испытанных ингибиторов. Наиболее значительные потери защитных свойств оказались у ингибиторов Виско-4569 и хинолин. Уровень защиты стали ингибиторами Д-5, Д-4 и карбонат аммония в данных условиях также очень низок.

По всем критериям из проверенных ингибиторов для условий ОАО "Оренбургнефть" лучшими оказались Д-5, Д-4 и карбонат аммония. Эти ингибиторы были рекомендованы для опытно-промышленной проверки в качестве защиты крыш нефтяных резервуаров от внутренней коррозии.

Исходя из возможностей производства в объеме промышленных поставок, сохранения постоянства состава и летучести в течение длительного времени, высоких защитных свойств в кислородсероводородсодержащей парогазовой фазе наиболее перспективным для защиты крыш резервуаров представляется использование ингибитора Д-5 производства фенольного завода РПО "Укркокс".



10.4. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ ОТ КОРРОЗИИ В ОАО "ОРЕНБУРГНЕФТЬ"

Стальные резервуары

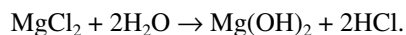
Стальные резервуары подвержены внешней и внутренней коррозии. Внешняя коррозия, в свою очередь, делится на почвенную и атмосферную.

Почвенной коррозии подвергается днище резервуара, находящееся в контакте с грунтом, а корпус и крыша резервуара – атмосферной коррозии, которая не бывает интенсивной, и ее предотвращают нанесением на наружную поверхность различных красок. Эти покрытия должны быть прочны и водонепроницаемы с тем, чтобы вода не проникала под слой краски и не вызывала электрохимического процесса разрушения. Коррозия днищ резервуаров зависит от химического состава грунтов и их влажности. Днища резервуаров защищают от коррозионного разрушения двумя методами: нанесением на внешнюю сторону днища битумной изоляции и созданием изолирующего слоя, а против агрессивного действия грунтовых вод применяют катодную и протекторную защиту.

Внутренняя коррозия резервуаров является более интенсивной, особенно в присутствии влажного воздуха и сернистых соединений, содержащихся в нефти. В этих условиях быстро выходит из строя крыша резервуара, которая постоянно контактирует с газовоздушной смесью.

Сероводород в присутствии кислорода воздуха образует серную кислоту и сульфиды железа, вызывающие иногда самовозгорание и воспламенение нефтепродуктов. Для устранения контакта газа и кислорода воздуха с металлом крыш и корпусом резервуара внутреннюю поверхность их покрывают различными металлическими и пластмассовыми покрытиями, стойкими к воздействию нефти и легких углеводородов.

Пластовая вода, осаждающаяся на дне резервуаров, содержит различные соли, являющиеся хорошими электролитами. Металл днища резервуаров, как правило, неоднороден по составу, и в присутствии электролита отдельные части листов, обладая различными потенциалами, образуют гальванопары, являющиеся источниками электрохимической коррозии днищ. Интенсивность коррозионного разрушения днищ увеличивается, когда в пластовых водах содержится соль магния $MgCl_2$, которая при гидролизе образует соляную кислоту, существенно ускоряющую процесс разрушения днищ:



Коррозионному разрушению днищ в значительной степени способствует также подогрев нефти и пластовой воды, содержащихся в резервуарах.

В ОАО "Оренбургнефть" в эксплуатации находится 46 резервуаров, из них 42 резервуара для технологических нужд, два резервуара для товарной нефти и два водяных резервуара. Внутренняя поверхность резервуаров постоянно контактирует с парогазовой фазой, а днище и нижние пояса находятся в зоне постоянного контакта с подтоварной нефтью. В парогазовом пространстве резервуара периодически происходят изменение состава смеси и температуры металла, конденсация жидкости на металлической поверхности. Продолжительность эксплуатации этих резервуаров составляет 3,8–4,2 года. Анализ работы резервуаров показал, что наиболее интенсивной коррозии подвергаются кровля, днище, первый, седьмой и восьмой от днища пояса.

Сильную коррозию крыши и верхних поясов вызывают продукты газопаровой фазы, состоящей из паров углеводородов, сероводорода и влаги, выделяющихся из нефти. Так как стенки резервуара и крыша постоянно охлаждаются, то на них происходит конденсация влаги и углеводородов, в результате чего образуется тонкая пленка. Чем тоньше эта пленка, тем быстрее она насыщается кислородом, тем быстрее протекают коррозионные процессы. Это объясняет тот факт, что крыша резервуаров выходит из строя намного чаще верхних поясов. Первые коррозионные повреждения появляются в зоне сварных швов. Так, на РВС № 24 отмечены повреждения сварных швов, а на РВС-5000 № 1 полностью пришлось заменить крышу из-за сквозных отверстий.

В средней и нижней частях корпуса резервуара, где элементы конструкции постоянно и длительно находятся в жидкой среде и доступ кислорода из атмосферы затруднен, коррозионные разрушения незначительны.

Днища резервуаров имеют преимущественно язвенную коррозию. Так, РВС-5000 № 2 на Покровском месторождении вышел из строя из-за коррозии днища. Остаточная толщина днища составила всего 1 мм. Из-за "язвенной" коррозии полностью заменено днище резервуара РВС-5000 № 1. В днище обнаружено 15 сквозных разрушений диаметром 50–55 мм.

Коррозия днища и нижних поясов резервуаров происходит от воздействия подтоварной воды. Уровень водяной подушки в резервуарах для хранения товарной нефти невысок и находится в пределах 0,5 м. Но ввиду того, что нефть поступает в подогретом виде до температуры 45 °С, выделившаяся из нефтяной эмульсии вода имеет довольно высокую температуру и, соприкасаясь со стенками резервуара, вызывает интенсивную коррозию.

Механические примеси, присутствующие в воде и нефти, ускоряют процесс коррозии. Попадая в резервуар вместе с потоком, они с силой ударяются о днище и очищают поверхность металла от продуктов коррозии и прочих наслоений, обеспечивая тем самым доступ агрессивной среды к металлу. Кроме коррозионного разрушения происходит и дополнительное механическое разрушение.

Для защиты резервуаров от коррозии в ОАО "Оренбургнефть" широко используются следующие методы: периодическое добавление в подтоварную воду щелочей, нейтрализующих кислоты; нанесение покрытий из красок и лакокрасок; применение ингибиторов коррозии; протекторная защита. Однако ни один из перечисленных методов защиты, используемых в отдельности, не дает гарантий невыхода из строя резервуара по причине коррозии. Поэтому на практике применяется комплекс мер, включающий использование комбинаций из перечисленных методов.

Применение лакокрасочных покрытий. Долговечность и надежность лакокрасочных покрытий определяется химической стойкостью и гидроизоляционными качествами. Разрушение защитного покрытия в области днища и нижнего пояса происходит из-за большого содержания в агрессивной жидкости сернистых соединений, хлоридов, карбонатов, механических примесей. Высокое содержание этих компонентов является отличительной чертой нефтей Оренбуржья.

Надежное покрытие можно получить только при безукоризненной подготовке поверхности. Выбор технологического процесса подготовки поверхности под окраску обуславливается габаритами резервуара, видом загрязнения, количеством продуктов коррозии на поверхности металла и другими факторами. Затраты на подготовку поверхности во многих случаях составляют 40–70 % общей стоимости окрашивания. Для очистки металлической поверхности от окалины, ржавчины, масляных и других загрязнений применяются механическая и химическая очистка. К механической обработке поверхности относятся песко-, дробе- и гидроструйный способы очистки, а также очистка ручным, механизированным способом или электроинструментами. Из химических методов очистки основными являются обезжиривание в водных щелочных растворах и органических растворителях, травление, одновременное обезжиривание и травление, пассивирование, фосфатирование и т.д. Наиболее эффективными способами подготовки поверхности для условий Оренбуржья является песко- и дробеструйная обработка.

Под окраску были выбраны резервуары, находящиеся в длительной эксплуатации. Полностью удалялось старое покрытие и производилось покрытие эпоксидно-каменноугольной эмалью ЭП-5116 (ТУ 6-10-1369–73), которая наиболее устойчива к воздействию

минерализованной воды, сырой нефти и агрессивных компонентов (сероводорода, кислорода, диоксида углерода). Данное покрытие имеет хорошую адгезию к металлу, хорошую эластичность, отверждение при нормальной температуре. Для снижения вязкости эмали в нее добавляли растворитель № 646. Эмаль наносилась в четыре слоя с сушкой каждого слоя не менее 24 ч.

Еще более эффективным средством для покрытий резервуаров оказалась грунтовка ЭП-0199, производителем которой является НПО "Лакокрасопокрытие". Данная грунтовка включает в свой состав и преобразователь ржавчины, поэтому ее можно наносить на неподготовленную поверхность с толщиной продуктов коррозии до 100 мкм. Грунтовка предназначена для покрытия черных металлов, подвергшихся воздействию промышленной атмосферы, содержащей агрессивные пары и газы, а также кислоты и щелочи.

Грунтовкой ЭП-0199 были покрыты новые резервуары РВС-5000 на Покровском, Бобровском месторождениях, а также в НГДУ "Бугурусланнефть" и "Сорочинскнефть".

Для условий ОАО "Оренбургнефть", по результатам исследований в НПУ, перспективными для защиты внутренней поверхности резервуаров и технологических емкостей являются системы комбинированных покрытий, включающие термокинетическое напыление металлизированного подслоя (материалы: проволока цинковая диаметром 2,0–2,3 мм, керосин ТС-1, сжатый воздух давлением 0,6 МПа; температура 1500 °С; скорость подачи расплавленного металла 850 м/с; толщина однослойного покрытия 40–60 мкм) и нанесение покрывных слоев химически стойких полимерных материалов. Компонентный состав комбинированного покрытия приведен в табл. 10.18.

Применение ингибиторов коррозии. Наиболее интенсивной коррозии подвергаются крыши резервуаров, так как именно там скапливаются наиболее агрессивные компоненты газовой среды. В лабораториях были проведены специальные исследования по оценке эффективности применения различных ингибиторов коррозии для условий газовой среды в резервуарах с нефтью различных месторождений. С этой целью были отобраны пробы газа (в трех точках) в резервуарах с нефтью Покровского, Бобровского, Султангулово-Заглядинского и Сорочинско-Никольского месторождений и определена интенсивность коррозии в газовой среде для образцов металла с предварительно подготовленной (шлифованной) и неподготовленной (из листовой стали в состоянии поставки) поверхностью, которая в среднем составила 1,2 г/(м²·ч). Аналогичные эксперименты были проведены и в присутствии различных ингибиторов коррозии. Результаты этих экспериментов с использованием ингибитора Д-5 приведены в табл. 10.19.

Таблица 10.18

Системы комбинированных покрытий для защиты внутренней поверхности резервуаров и технологических емкостей

Система покрытия	Средняя толщина слоя, мкм	Общая толщина покрытия, мкм	Рекомендации к применению
Термокинетический цинк	40	520	Кровля, обечайка средняя, верхние пояса
Эпирекс-150 + 7 % растворителя	210	530	
Эпирекс-150 + 5 % растворителя	270		
Термокинетический цинк	40–50		550
Инерта-160 + 7 % растворителя	220		
Инерта-160 + 5 % растворителя	270		
Термокинетический цинк	40–50	570	Днище
Инерта-Праймер3НВ	60		
Инерта-160 + 10 % растворителя	180		
Инерта-160 + 5 % растворителя	270	470	Кровля, обечайка, днище
Термокинетический цинк	40		
Инерта-160 + 7 % растворителя + 5 % адгезива	230		
Инерта-160 + 8 % растворителя	200	570	Кровля, обечайка средняя и верхние пояса
Термокинетический цинк	40		
БЭП-0237 + 5 % растворителя + 4 % модификатора	300		
БЭП-433 + 8 % растворителя	230		

Таблица 10.19

Эффективность защиты крыш резервуаров ингибитором коррозии Д-5

Месторождение	Номер резервуара	Время испытания, ч	Средняя скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	Защитное действие, %
Бобровское	4	1176	0,3391	72
	6	1608	0,3480	71
	7	1932	0,2538	71
	8	1032	0,2720	77
Покровское	1	1896	0,1190	90
	3	792	0,0225	98
	7	1368	0,2460	78
	8	888	0,0351	97
Сорочинско-Никольское	1	960	0,0490	96

Приведенные результаты свидетельствуют, что в резервуарах с нефтью Бобровского месторождения за счет применения ингибитора достигается уровень защиты 60–70 %, а в резервуарах с нефтью Покровского и Сорочинско-Никольского месторождений – до 70–90 %. По результатам лабораторных испытаний также были сделаны следующие выводы: ингибитор обладает лучшим защитным действием в кислородсероводородной парогазовой среде при наличии в ней конденсата; стальная поверхность, предварительно покрытая продуктами коррозии, способствует повышению интенсивности коррозии и снижает эффективность применяемого ингибитора.

Была разработана схема доставки ингибитора к кровле резервуара. Ингибитор помещался в резервуар в специальных емкостях с крышками, подвешенными по смотровым люкам на уровне 2,0–2,5 м от поверхности крыши. Крышки крепились на специальных емкостях при помощи стержней на расстоянии 120 мм от верхней кромки емкости, обеспечивая свободный выход паров ингибитора и одновременно предохраняя содержимое емкости от попадания туда продуктов коррозии. Однако из-за частых переливов нефти и попадания ее в специальные емкости с ингибитором, такая схема не всегда оказывалась эффективной.

Сотрудниками ОАО "Оренбургнефть" была разработана более эффективная схема доставки ингибитора с помощью специальных контейнеров (рис. 10.16), которые подвешивались на расстоянии 1 м от крыши резервуара, а затем через трубку заполнялись ингибитором коррозии Д-5. Объем контейнера 10 л. Такими контейнерами были оснащены резервуары № 4, 6, 7, 8 Бобровского месторождения, № 1, 3, 7, 8 Покровского месторождения и № 1 Сорочинско-Никольского

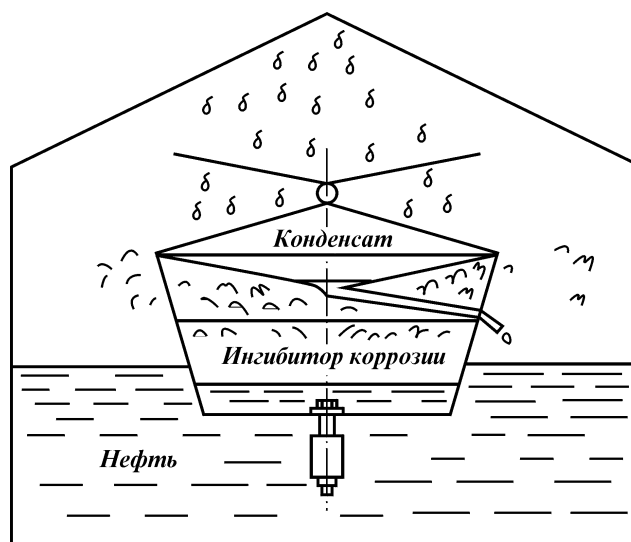


Рис. 10.16. Контейнер для ингибиторов коррозии

месторождения. Данная конструкция показала свою высокую эффективность.

Применение электрохимической защиты. Для защиты элементов конструкции резервуаров, непосредственно контактирующих с агрессивной водной средой, в ОАО "Оренбургнефть" были впервые использованы протяжные аноды типа ЭР-2. Основными исходными данными для расчета катодной защиты явились: удельное электрическое сопротивление подтоварной воды, расчетная высота слоя воды в резервуаре, необходимое значение плотности тока, максимальное и минимальное значения смещения защитных потенциалов, площадь и среднее поляризационное сопротивление защищаемой поверхности.

Значение защитного тока определялось из необходимого значения удельной плотности тока и площади поверхности. Для РВС-2000 площадь поверхности составляет 477 м^2 , высота воды 4 м. С учетом необходимой удельной плотности тока в подтоварных водах Покровских ГС, равной 25 мА/м^2 , значение защитного тока составило 12 А.

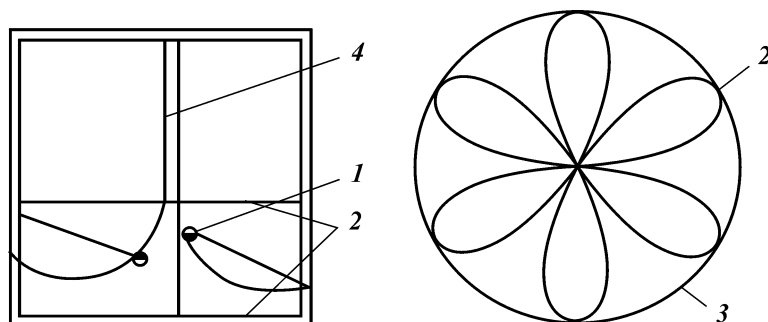


Рис. 10.17. Схема размещения анодов в резервуаре:
 1 – резервуар РВС-2000; 2 – коммутационная коробка; 3 – гибкий протяженный анод;
 4 – анодная кабельная линия

Исходя из значения защитного тока и с учетом нормативного срока эксплуатации ЭХЗ были определены все элементы катодной защиты: станция катодной защиты типа ПТА-1,6; протяженный анод ЭР-2 длиной 820 м; кабельные дренажные и анодные линии. Схема размещения анодов в резервуаре приведена на рис. 10.17.

Аноды размещены таким образом, чтобы обеспечить равномерное распределение защитного тока по днищу резервуара и трем нижним поясам, находящимся в особо агрессивных условиях. Анодная конструкция, помещенная внутри резервуара, была условно разделена на четыре участка. На первом участке анод выполнен из электродов марки ЭРП-М-7×2,5, уложенных в виде радиальных петель, концы которых заведены в распределительную коробку, укрепленную около центральной стойки резервуара на высоте 0,7 м от днища, а противоположные концы петель закреплялись на стенках резервуара на высоте 2,5 м. На втором участке анод выполнен из электродов марки ЭРП-М-7×2,5, уложенных в виде радиальных петель по высоте установки коммутационной коробки 1,5 м, а противоположные концы петель закреплены на стенках на высоте 15 см от днища. Размещение анода на третьем участке аналогично размещению на втором, но марка гибкого протяженного электрода другая – ЭРП-АМ-1×50. На четвертом участке анод проложен непосредственно по днищу в изолированном хлопчатобумажном рукаве и вдоль стенки на высоте 2 м. Все элементы крепления анодов выполнены таким образом, чтобы исключить возможность непосредственного контакта анода с металлической поверхностью резервуара.

Коммутационные коробки, выполненные из полихлорвиниловых труб диаметром 200 мм и защищенные битумной мастикой, играют роль делительного элемента и обеспечивают взрывобезопасность системы. Контроль распределения потенциалов осуществляли при

помощи системы стационарных цинковых электродов сравнительно длительного действия, размещенных на днище и стенках резервуара. В первые четыре месяца эксплуатации ток в цепи защиты поддерживался на уровне 16–17 А. При этом сопротивление анодной цепи возросло от 0,9 до 1,3 Ом. Визуальный осмотр стенок и днища резервуара показал наличие сплошного слоя малорастворимых катодных осадков, прочно сцепленных с поверхностью металла.

После того, как ток защиты был снижен до 10 А, а в дальнейшем и до 5 А, защитный потенциал находился в пределах 0,98–1,2 В. Смещение потенциала относительно стационарных значений составляло – (0,3–0,5) В и находилось в пределах расчетных значений, т.е. обеспечивало защитный эффект не ниже 90 %.

Кроме косвенного метода определения эффективности работы системы ЭХЗ, применялись образцы-свидетели на общую коррозию. Результаты контроля за общей скоростью коррозии по образцам-свидетелям показали, что коррозия колеблется в пределах 0,04–0,05 мм, т.е. в 5–8 раз ниже контрольной. Эффективность защиты составила 86–91 %. Ультразвуковая толщинометрия не зафиксировала изменений толщины стенок резервуара.

Оборудование системы ППД

Проблема коррозии нефтепромыслового оборудования и коммуникаций стала наиболее острой в связи с переходом в системах поддержания пластового давления к широкому использованию сточных вод. Коррозия водоводов и оборудования системы ППД наносит огромный материальный ущерб нефтяной промышленности. По условиям эксплуатации и характеру агрессивной среды оборудование, используемое в системах утилизации сточных вод и ППД, можно разделить на: теплообменники всех типов, резервуары для сбора и отстоя воды, фильтры, насосы для перекачки сточных вод, трубопроводную сеть, подземное оборудование нагнетательных скважин. Материальный ущерб от агрессивного действия пластовых сточных вод обуславливается не только потерей металла и авариями, но и снижением приемистости нагнетательных скважин при закачке в них вод с продуктами коррозии.

Нефтепромысловые сточные воды формируются из следующих составляющих: пластовой воды, поступающей вместе с сырой нефтью; пресной воды, используемой в процессе обессоливания нефти; стоков от всевозможных агрегатов и насосов и непредвиденных утечек воды на установках; атмосферных осадков, собираемых на пунктах сбора и площадях технологических установок по подготовке нефти и воды.

Коррозионная агрессивность нефтепромысловых сточных вод определяется в первую очередь действием на металл агрессивных агентов, участвующих в коррозионном процессе в качестве

деполяризаторов. Подготовка нефти, очистка и утилизация сточных вод и другие технологические операции сопровождаются изменением физико-химических свойств сточных вод и, как следствие этого, изменением их коррозионной активности.

Вместе с тем деполяризующее влияние агентов зависит от множества факторов и комбинаций их сочетаний. Этими факторами являются: содержание кислорода и сероводорода в воде, минерализация воды, pH среды, скорость движения среды, температура и давление, наличие взвешенных частиц, время контакта со средой, наличие химических реагентов, применяемых в технологических процессах добычи и подготовки скважинной продукции, время контакта со средой, наличие сульфатовосстанавливающих бактерий, а также химическая и физическая природа металла и технология сборки (сварки) используемого оборудования.

В нефтепромысловой практике для снижения коррозионной агрессивности воды по отношению к металлу широко используют следующие методы:

- исключение контакта пластовой сточной воды с кислородом воздуха;
- введение в воду ингибиторов коррозии;
- изоляция поверхности труб и оборудования различными материалами;
- обескислороживание воды;
- применение материалов, стойких к коррозии в пластовых водах;
- применение неметаллических труб и изделий отдельных узлов оборудования.

В основном осуществляется защита трубопроводов с применением ингибиторов коррозии. Ежегодно разрабатывается и внедряется специальная программа ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов от коррозии. Программа включает в себя сбор промысловой информации, проведение лабораторных экспериментов и опытно-промысловых испытаний, выбор объектов для защиты оборудования от коррозии, выбор марки ингибитора, его удельного расхода и объема обрабатываемой воды. В процессе проведения опытно-промысловых испытаний отрабатывается режим закачки, уточняются оптимальные дозировки ингибитора и с учетом технологических особенностей реагентов определяется точка ввода ингибитора в поток воды [160].

Таблица 10.20

**Результаты опытно-промышленных работ по испытанию ингибиторов коррозии в системах ППД
ОАО "Оренбургнефть"**

НГДУ	Год	Объем обработанн ой воды, тыс. м ³	Закачка ингиби- тора, т	Объем внедрения ингибитора по видам, т									
				Дигаз- фен	ИКБ-1	ВНПП	Д-4-3	Антик	Мин- кор-3	Витал	Катамин	ГИПХ-36	Нефте- хим
"Бузулукнефть"	1994	164702074	885,630	586,45	96,51	178,64	19,14	1,02	3,87	—	—	—	—
	1995	175441012	856,395	137,3	—	712,22	6,875	—	—	—	—	—	—
	1996	67756122	938,430	7,6	—	926,94	3,89	—	—	—	—	—	—
	1997	211014118	560,240	—	—	550,73	9,51	—	—	—	—	—	—
	1998	87043628	610,260	—	—	539,40	4,36	—	—	—	—	—	66,5
"Бугуруслан- нефть"	1994	2804420	200,848	128,8	0,148	55,45	—	—	—	5,05	1,4	—	—
	1995	3937052	206,22	16,0	—	179,72	10,5	—	—	—	—	—	—
	1996	2903950	326,7	—	—	326,7	—	—	—	—	—	—	—
	1997	3711000	300,5	—	—	300,5	—	—	—	—	—	—	—
	1998	1998500	135,6	—	—	24,0	—	—	—	44,1	—	—	67,5
"Сорочинск- нефть"	1994	3772023	233,866	125,64	72,926	29,6	—	—	—	—	—	5,7	—
	1995	2434506	178,858	—	49,036	129,82	—	—	—	—	—	—	—
	1996	3753210	268,85	—	3,73	265,13	—	—	—	—	—	—	—
	1997	2771334	185,095	—	—	185,09	—	—	—	—	—	—	—
	1998	1980812	173,87	—	—	148,37	—	—	—	—	—	—	25,5
ОАО "Оренбург- нефть"	1994	170278517	1320,344	840,89	169,59	263,69	19,14	1,02	3,87	5,05	1,4	5,7	—
	1995	172613974	1241,473	153,3	49,036	1021,8	24,25	—	—	—	—	—	—
	1996	74413382	1533,980	7,6	3,72	1518,8	3,89	—	—	—	—	—	—
	1997	217556475	1045,825	—	—	1036,3	9,51	—	—	—	—	—	—
	1998	95879140	919,730	—	—	711,77	4,36	—	—	44,1	—	—	159,5

Таблица 10.21

**Изменение доли порывов трубопроводов в системе ППД после
внедрения ингибиторов коррозии**

Мероприятие	Количество порывов, %			
	водоводов	нефте-про- водов	выкидных линий	газопро- водов
До закачки ингибиторов	60	11	72	1
После закачки ингибиторов	26	1	28	1

Подача реагентов осуществляется установкой БР-2,5. Ингибитор коррозии подается на прием блочной кустовой насосной станции. Это делается с целью защиты оборудования насосной станции от коррозии и более равномерного распределения ингибитора в системе. Для контроля за эффективностью ингибирования выбирались наиболее удаленные скважины, где и устанавливали лубрикаторы. Закачка ингибитора осуществлялась непрерывно с дозировкой 50–150 г/м³ воды. Лабораторный и промысловый анализ показал, что уже через 2 сут создается пленка ингибитора на поверхности металла, имеющая защитные свойства с эффективностью 57–60 %. После 15-суточной закачки ингибитора защитная пленка полностью покрывает водовод, а степень защиты достигает 90 %. Данные опытно-промышленных испытаний различных ингибиторов приведены в табл. 10.20.

Результаты эффективности применения ингибиторов коррозии в системе ППД (водоводах) приведены в табл. 10.21.

Оборудование для перекачки попутного нефтяного газа

Нефтяные газы, как и природные, содержат в большем или меньшем количестве различные примеси, вызывающие коррозионное разрушение оборудования. К ним относятся сероводород, диоксид углерода, влага, азот и кислород, иногда попадающий в газ вместе с воздухом. В такой сложной по составу коррозионной среде процесс разрушения металла протекает весьма своеобразно, а степень разрушения внутренней поверхности газопроводов и газопромыслового оборудования зависит от многих факторов. Основными агрессивными агентами в газе являются сероводород и диоксид углерода, активность которых проявляется только при наличии влаги в газе и образовании пленки воды на поверхности металла. Особую агрессивность представляет газ, в который из разных источников попадает воздух.

Наиболее опасным явлением коррозии является сульфидное растрескивание под напряжением или наводороживание. С этим явлением в ОАО "Оренбургнефть" столкнулись в 1974 г. при проведении пусконаладочных работ на Покровской ГКС, которая была

спроектирована и построена для перекачки попутного газа следующего состава, % моль: H_2S 0,54; CO_2 0,86; N_2 13,42; CH_4 29,88; C_2H_6 25,09; C_3H_8 21,52; $\Sigma\text{C}_4\text{H}_{10}$ 2,08; $\Sigma\text{C}_5\text{H}_{12}$ 0,9; C_6H_{14} 0,85; C_7H_{16} 0,13; C_8H_{18} 0,1. Согласно проекту станция должна была работать в режиме:

- ступень 1 – давление 0,35 МПа, температура 30–40 °С;
- ступень 2 – давление 0,70–0,75 МПа, температура 80–85 °С;
- ступень 3 – давление 2,1 МПа, температура 60–70 °С;
- ступень 4 – давление 5,4 МПа, температура 100–115 °С.

После пуска ГКС в эксплуатацию практически сразу начались многочисленные неполадки: образование твердых отложений и нагара на клапанах компрессорной части, на поршне, цилиндре, штоках, клапанах и других деталях, выход из строя газовых клапанов и образование на них трещин. В связи с многочисленными неполадками было принято решение снизить давление на первых трех ступенях и уменьшить его на конечной ступени до 2,0 МПа. Изменение технологического режима не стабилизировало работу ГКС: по-прежнему наблюдались выходы из строя газовых клапанов, а также появились трещины в местах развальцовки трубок холодильников, разрушилась труба, соединяющая газопровод с конденсатосборником. Все это указывало на то, что происходит интенсивная коррозия оборудования газокomppressorной станции.

Анализ газа, отобранного по ступеням сепарации, показал присутствие сероводорода в количествах, превышающих проектные данные. Состав попутного нефтяного газа приведен в табл. 10.22.

Исходя из полученных данных о содержании сероводорода и диоксида углерода в попутном газе, поступающем на Покровскую ГКС, было принято решение о детальном исследовании причин коррозии оборудования и мерах по ее устранению. Трубопроводы, сосуды и емкости ГКС изготовлены из стали марок 16ГС, 3сп, 20, а узлы газокomppressorов, контактирующие с сероводородом, – из серого и специального чугуна и стали марки 40Х, причем сварные швы трубопроводов термообработке не подвергались. Анализ осадков показал, что оборудование ГКС подвержено значительной коррозии и его дальнейшая эксплуатация невозможна без применения специальных средств защиты (табл. 10.23).

Таблица 10.22

Состав попутного нефтяного газа, поступающего на Покровскую ГКС

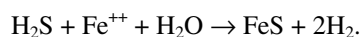
Место отбора	Компонентный состав, % моль						
	H_2S	CO_2	N_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
Ступень 1	0,98	0,55	17,42	33,53	23,27	17,69	–
Ступень 2	3,04	0,94	1,52	9,78	29,81	29,82	33,33
Горячая сепарация	2,15	0,82	0,89	3,34	20,58	43,72	–

Таблица 10.23

Состав осадков, отобранных с оборудования Покровской ГКС

Место отбора	Доля компонента осадка, % (по массе)					
	FeS	Fe ₂ O ₃	O ₂	CaCO ₃	CaSO ₄	Осадок
Клапаны и цилиндры компрессоров	4,16	18,33	9,32	58,40	1,09	8,70
Прием компрессора	13,70	–	71,30	5,00	10,00	0
Сепаратор ступени 1	–	–	61,62	–	37,90	0,48

Для изучения процесса наводороживания оборудования ГКС использовались водородные зонды. При взаимодействии сероводорода с металлом в ионной пленке жидкости происходит реакция:



Атомарный водород, проникая через цилиндр водородного зонда, образует молекулу водорода, которая уже не может проникнуть в герметически закрытую емкость. В результате этого создается избыточное давление, которое и фиксирует образцовый манометр. Результаты показаний водородных зондов для различных участков оборудования приведены на рис. 10.18.

Количественная оценка скорости коррозии оборудования и трубопроводов ГКС определялась гравиметрическим методом. Результаты этих исследований приведены в табл. 10.24. Видно, что наибольшая скорость коррозии оборудования наблюдается в сепараторах ступеней 3 и 4. Визуальный осмотр образцов показал, что при высокой общей коррозии происходит и язвенная коррозия.

Учитывая результаты проведенных исследований и оценивая

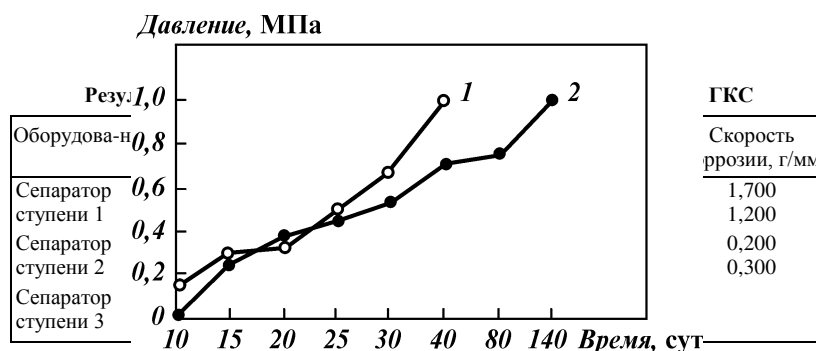


Рис. 10.18. Показания водородных зондов:
1 – ГРП; 2 – С-4

состояние оборудования, было принято решение о защите Покровской ГКС ингибиторами коррозии. Опытно-промысловые работы начались с пуском в эксплуатацию газокompрессорной станции и подачей ингибитора ИФХАНГАЗ-1. Подача 4 % раствора ингибитора в керосине осуществлялась установками НДУ-50/150. При этом расход ингибитора составил, л/сут: 20 для ступени 1; 28 для ступени 2; 56 для ступени 3. Уже через 70 ч испытаний при проверке водородных зондов отмечен рост давления от 0,005 до 0,01 МПа. Скорость коррозии, определенная по образцам-свидетелям, составила на ступени 3 компримирования 1,23 мм/год. Эти данные свидетельствуют, что коррозионные процессы, протекающие внутри системы ГКС, по-прежнему высоки. В связи с неудовлетворительными результатами в начальной стадии испытаний было принято решение об увеличении концентрации ингибитора до 10 % при следующих расходах, л/сут: 25 для ступени 1; 27,5 для ступени 2; 47,5 для ступени 3. При данной технологии закачки защитный эффект от общей коррозии составил 85–95 %. При этом скорость коррозии резко снизилась и составила 0,01 и 0,57 мм/год соответственно на ступенях 1 и 3 против 2,80 мм/год до ингибирования. Кроме того, отмечен защитный эффект против наводораживания.

Газопровод Никольское – Покровка

Нефтяной газ не обладает коррозионной активностью, но его активность, как отмечалось выше, резко возрастает при наличии в нем сероводорода, диоксида углерода, кислорода, жидкого конденсата и, особенно, влаги. Появление жидкого конденсата в газопроводе сырого нефтяного газа объясняется двумя причинами: выносом жидкости из сепарационных узлов и конденсацией углеводородов газа и водяных паров. Конденсация происходит при снижении температуры при его перекачке по газопроводу, который имеет температуру грунта. Особенно повышается выделение конденсата зимой. Выделившийся конденсат создает в трубопроводе жидкостные пробки и пену. Возникают зоны периодического смачивания поверхности трубопровода высококоррозионной средой, которая содержит песок, механические примеси, сульфид железа, сероводород. Кроме общей коррозии возникают язвенная и ручейковая коррозии. При этом материал трубы подвергается сульфидному растрескиванию. Заметное влияние на степень коррозионной активности процессов оказывает характер трассы трубопровода.

С таким видом коррозии в ОАО "Оренбургнефть" столкнулись на газопроводе Никольское – Покровка, введенным в эксплуатацию в 1975 г. и предназначенным для транспортировки попутного нефтяного газа от Никольского нефтяного месторождения до головных сооружений в с. Покровка. Технические характеристики трубопровода:

длина газопровода 32,8 км; производительность 200 тыс. м³/сут; давление газа на входе в трубопровод – 0,3 МПа; температура газа – 7–10 °С.

Газопровод выполнен из электросварных труб диаметром 377 мм и толщиной стенок 6 мм со спиральным швом, изготовленных по ТУ 51-542–72 из Ст3СП. Для удаления жидкости, образующейся при конденсации паров газа и при снижении температуры, в пониженных местах предусмотрены 17 конденсатосборников.

Состав и основные физико-химические свойства попутного нефтяного газа Сорочинско-Никольского месторождения следующие:

Плотность, кг/м ³	1,3815
Абсолютная влажность при 0 °С, г/м ³	5,5
Относительная влажность, %	25–29
Содержание, % моль:	
сероводород	0,72
диоксид углерода	0,55
азот	18,4
гелий	0,005
водород	0,000397
метан	23,29
этан	17,35
пропан	22,59
н-бутан	7,21
изобутан	2,13
н-пентан	1,82
циклопентан	0,01
2-3-диметил	0,45
3-метилпентан	0,22
н-гексан	0,34
метилциклон	0,12
и-гексан	0,12
сумма изогеоксанов	0,25
н-гектан	0,12
сезобутан	4,22

Через 2 мес после начала эксплуатации произошел первый отказ газопровода, а за первые 6 мес работы – уже 19 аварий. Разрушения происходили вблизи сварных швов и достигали длины от 200 до 2000 м. Металлографический анализ показал, что причиной разрушения труб явилось наводораживание металла. Локализация разрушения труб в зоне сварного заводского шва происходила из-за высоких уровней остаточных напряжений, которые образовались после сварки и не были удалены последующей термообработкой.

При выборе способа защиты газопровода от коррозии руководствовались соображениями доступности и эффективности. Внутреннюю окраску трубопровода или ингибирование с помощью поршней нельзя осуществить из-за того, что весь газопровод был выполнен из спирально-шовных труб. Для данного случая эффективным оказался

способ впрыскивания ингибитора в газопровод с помощью форсунок. Ингибитор в виде аэрозоли с потоком газа перемещается внутри газопровода и осаждается на его стенках. Установлено, что при этом толщина пленки ингибитора, образующегося на стенках трубопровода, снижается по мере удаления от точки ввода по экспоненциальному закону. Исходя из этого были рассчитаны количество и места ввода ингибитора.

Установка для аэрозольного ингибирования была разработана в б. ЦНИЛе ОАО "Оренбургнефть" и состояла из емкости для хранения ингибитора, насоса-дозатора НД160/25, фильтра, емкости, газораспределительной форсунки, манометра, конфузорной вставки. Конфузорная вставка (рис. 10.19) играет роль распылителя и способствует движению конденсата по газопроводу. Так как конденсат несет в себе ингибитор, то и газопровод ингибируется по всей длине. Для охвата всего газопровода Никольское – Покровка потребовалось всего восемь конфузоров.

Для подавления коррозии был использован ингибитор И-1-А. Подача 25%-ного раствора ингибитора в керосине осуществлялась по следующему режиму: за первые сутки – 1120 л раствора; за вторые сутки – 960 л; за третьи сутки – 320 л. В последующем установка работала по 2 ч в сутки с производительностью 20 л/сут.

Данная технология показала высокую эффективность ингибирования и позволила положительно решить вопрос о дальнейшей эксплуатации газопровода.

При движении водогазонефтяных смесей по выкидным линиям и перекачке по нефтепроводам происходит скопление агрессивной воды на пониженных участках трубопроводов и создаются реальные возможности интенсивных коррозионных разрушений. Эта интенсивность также зависит от накопления механических примесей. Рыхлый осадок сульфида железа выделяется из среды и постепенно накапливается на поверхности металла и вместе с другими примесями (песок, глина) образует гальваническую пару. В результате происходит интенсивная локальная коррозия. Для удаления скопившейся внутри труб воды и осадков через них периодически пропускают скребки, что

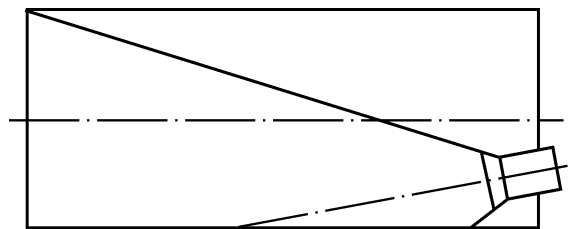


Рис. 10.19. Конфузорная вставка

значительно продлевает срок службы трубопроводов. Защита выкидных линий добывающих скважин при помощи ингибиторов коррозии затруднена, так как каждую скважину пришлось бы снабжать установками для закачки ингибитора. Поэтому основными направлениями борьбы с коррозией в выкидных линиях скважин стало использование коррозионно-стойких материалов.

Замена стальных труб на пластмассовые приводит к суммарному снижению затрат при строительстве трубопроводов до 20 % за счет увеличения скорости монтажа, использования легких землеройных машин. При применении пластмассовых труб увеличивается пропускная способность трубопровода на 30–40 %, возрастает срок эксплуатации в четыре-пять раз.

В ОАО "Оренбургнефть" нашли широкое применение металлопластовые трубы уральского производственного объединения "Стройпластполимер", а также коррозионно-стойкие гибкие трубы оренбургского предприятия "Трубопласт".

Металлопластовые трубы представляют собой трубы из термопластичных материалов, армированных сварным сетчатым каркасом из проволоки. Прочность каркаса из недефицитного материала хорошо сочетается с антикоррозионными свойствами полимера. Металлопластовые трубы имеют следующие преимущества:

- высокую антикоррозионную стойкость, которая сравнима с трубами из нержавеющей стали;

- зеркальную поверхность внутренних стенок, что препятствует образованию асфальтосмолопарафиновых отложений;

- малый вес погонного метра трубы, что создает возможность погрузки и выгрузки без специальных устройств и тяжелой техники;

- возможность сборки трубопровода с использованием неквалифицированного персонала;

- исключение сварочных работ.

Пределы стойкости МПТ к наружному гидростатическому давлению не менее 3–5 МПа, а к внутреннему гидростатическому давлению – не менее 5–8 МПа.

Трубы изготавливаются диаметром 115 мм и толщиной 12,5 мм на давление до 3 МПа. Концы труб оформляются методом литья под давлением под резьбовое муфтовое или фланцевое соединение.

Опытно-промысловые работы по применению МПТ начались в 1984 г. на объектах НГДУ "Бузулукнефть" и "Бугурусланнефть". Трубы были собраны в плети, состоящие из четырех труб, а затем спускались в предварительно подготовленную траншею, где и производилась окончательная их сборка. Переходы от МПТ к металлическим трубам скважин и замерным установкам выполнялись из труб нефтяного сортамента диаметром 114 мм, снабженных фланцевыми соединениями. Опрессовка выкидных линий скважин

проводилась гидравлическим методом при давлении 4 МПа. Трубопровод под таким давлением выдерживали 1 ч. В НГДУ "Бугурусланнефть" данные работы были проведены на высокодебитных скважинах Западно-Степановского месторождения. Несмотря на высокий дебит (120 т/сут) и высокое давление на устье (2,5 МПа), выкидные линии с трубами МПТ работают без аварий. В НГДУ "Бузулукнефть" аналогичные работы были проведены на Бобровском нефтяном месторождении. В последние годы при эксплуатации выкидных линий с трубами МПТ аварий не наблюдается. Не отмечено также образований гидратов и асфальтосмолопарафиновых отложений в выкидных линиях.

Опытно-промысловые работы по применению коррозионно-стойких гибких труб КГТ начались с 1992 г. КГТ состоят из следующих конструктивных элементов: внутренней герметизирующей камеры; продольных грузонесущих элементов; радиального силового каркаса; внешней защитной оболочки; концевых соединений. Техническая и механическая характеристика КГТ:

Внутренний диаметр трубы, мм	75
Наружный диаметр трубы, мм	100
Рабочее давление, МПа	4
Испытательное давление, МПа	6
Длина секции, м.....	200
Радиус изгиба, м	0,9

Гибкие трубы КГТ по сравнению с металлическими трубами имеют ряд преимуществ: большую длину, которая позволяет резко сократить сроки монтажа; малую металлоемкость; значительный срок службы эксплуатации; удобство транспортировки, так как труба наматывается на барабан; исключение сварочных работ. Такими трубами оборудованы выкидные линии скважин Покровского, Курманаевского и Бобровского месторождений. В настоящее время ежегодно укладывается по 18–20 км этих труб.