Содержание

Введение

Тема 1. Коррозионная агрессивность сред нефтяных и газовых месторождений и условия коррозионного разрушения промыслового оборудования

Вопрос 1.1. Проблемы защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования

Вопрос 1.2. Основы коррозионного разрушения металлов в электролитах

1.2.1. Механизм протекания коррозии в сероводородсодержащих минерализованных сточных водах

1.2.2. Физико-химические свойства пластовых вод наиболее агрессивно влияющих на процесс коррозии

1.2.3. Влияние концентрации кислорода

1.2.4. Влияние минерализации воды

1.2.5. Влияние pH сточных вод

1.2.6. Влияние скорости движения воды

Вопрос 1.3. Атмосферная коррозия

1.3.1. Коррозионная стойкость в атмосферных условиях

Вопрос 1.4. Морская коррозия

1.4.1. Влияние кислорода

1.4.2. Соленость воды

1.4.3. Влияние температуры

1.4.4. Скорость движения воды

1.4.5. Влияние pH морской воды

1.4.6. Биологическая активность

1.4.7. Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Вопрос 1.5. Коррозия в двухфазных средах

1.5.1. Коррозионная стойкость металлов в сероводородсодержащих средах

Вопрос 1.6. Почвенная коррозия

1.6.1. Влажность почвы

1.6.2. Минерализация грунтовых вод

1.6.3. Влияние pH

1.6.4. Влияние воздухопроницаемости

1.6.5. Биогенность

1.6.6. Коррозионное поведение различных металлов в почве

Тема 2. Металлические покрытия

Вопрос 2.1. Применение металлических покрытий для защиты оборудования от атмосферной коррозии

Вопрос 2.2. Механизм защитного действия покрытий

Вопрос 2.3. Применение металлических покрытий в хлорсодержащих средах

Вопрос 2.4. Коррозионная стойкость покрытий в сероводородсодержащих средах

Вопрос 2.5. Повышение защитной способности металлических покрытий

2.5.1. Легирование и обработка металлических покрытий

2.5.2. Многослойные металлические покрытия

Тема 3. Неметаллические покрытия

Вопрос 3.1. Механизм защитного действия неметаллических покрытий от коррозии

Вопрос 3.2. Применение неметаллических защитных покрытий

Тема 4. Применение ингибиторов коррозии для защиты нефтегазопромыслового оборудования

Вопрос 4.1. Применение ингибиторов коррозии для защиты промыслового оборудования в коррозионно-агрессивных водных и двухфазных средах

Вопрос 4.2. Применение ингибированных покрытий для защиты оборудования от атмосферной коррозии

Вопрос 4.3. Современные способы ингибиторной защиты нефтегазопромыслового оборудования

4.3.1. Применение ингибиторов как наиболее эффективный метод защиты от коррозии

4.3.2. Механизм действия ингибиторов коррозии

4.3.3. Подбор ингибиторов коррозии

4.3.4. Ингибитор коррозии комплексного действия «Азимут-14»

4.3.5. Расчет экономического эффекта от внедрения ингибитора коррозии «Азимут-14» в системе поддержания пластового давления (ППД)

Вопрос 4.4. Влияние ингибиторов коррозии на технологический процесс добычи, подготовки и переработки нефти и газа

Тема 5. Антикоррозионная защита нефтяных резервуаров

Вводные замечания

5.1.1 Материалы элементов конструкции резервуаров

5.1.2 Сырьевые резервуары

5.1.3 Технологические резервуары

5.1.4 Товарные резервуары

5.1.5 . Очистные резервуары

5.1.6. Аварийные резервуары

5.1.7. Резервуары магистрального транспорта

Вопрос 5.2. Методы противокоррозионной защиты внутреннихстенок стальных резервуаров для сбора и храненения нефтей и нефтепродуктов

5.2.1. Технологические методы снижения коррозионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти

5.2.2. Применение защитных покрытий

5.2.3. Электрохимическая защита (ЭХЗ)

5..2.4. Применение ингибиторов коррозии

5.2.5. Объем противокоррозионной защиты резервуаров различного технологического назначения и конструктивного исполнения

Вопрос 5.3. Лакокрасочные материалы и система защитных покрытий на их основе

5..3.1. Лакокрасочные материалы (ЛКМ) и их характеристика

5..3..2. Основы защитных свойств лакокрасочных и полимерных покрытий

5.3.3. Классификация лакокрасочных материалов и покрытий

5.3.4. Игибированные ЛКМ

5.3.5. Металлонаполненные защитные покрытия

5.3.6. металлополимерныне защитные покрытия

вопрос 5.4. электрохимическая защита днища и нижних поясов нефтяных резервуаров

вопрос 5.5. применение ингибиторов коррозии для защиты внутренней поверхности резервуаров

вопрос 5.7. защита от коррозии резервуара на нефтепромыслах РБ

5.7.1. алюминевая крыша для резервуаров

вопрос 5.8 ущерб от коррозии и экономические оценки эффективности противокоррозионной защиты стальных резервуаров РВС

тема 6 . защита нефтепроводов, водоводов и подземного оборудования скважин от коррозии

вопрос 6.1. совершенствование методов защиты подземного оборудования и выкидных линий скважин от коррозии

вопрос 6.2. эксплуатация трубопроводов в коррозионно- стойком исполнении на промыслах РБ

Тема 1.КОРРОЗИОННАЯ АГРЕССИВНОСТЬ СРЕД НЕФТЯНЫХ И ГАЗОВЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ И УСЛОВИЯ КОРРОЗИОННОГО РАЗРУШЕНИЯ ПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Борьба с коррозией, в настоящее время, практически для любых промышленно развитых стран продолжает оставаться одной из важнейших народнохозяйственных проблем потому, что темпы роста коррозионных потерь значительно превышают темпы обновления основных фондов (3-5). Так как изделия и сооружения из металла составляют наиболее ценную часть основных промышленных фондов, экономические потери от коррозии в развитых странах достигают размеров эквивалентных 4-5% валового национального продукта. В результате уровень

противокоррозионной защищенности основных фондов становится [5][5] одним из важных показателей, определяющих экономику современного производства, а проблема противокоррозионной защиты - одной из важнейших научно - технических проблем современности.

Вопрос.1.1. Проблемы защиты от коррозии нефтегазопромыслового оборудования.

Нефтегазопромысловое оборудование эксплуатируется в весьма сложных условиях. Воздействие возникающих в металле растягивающих, циклических, знакопеременных напряжений, сил трения, кавитации, абразивного износа и др. в контакте с коррозионно-агрессивной средой приводит к специфическим видам коррозионного разрушения оборудования, таким, как коррозионное растрескивание, водородное охрупчивание, питтинг и др., которые в значительной мере снижают долговечность и надежность оборудования.

В процессе эксплуатации оборудование контактирует с разнообразными средами, обладающими коррозионно-агрессивными свойствами, однако в большинстве случаев инициатор коррозионных процессов - вода, и коррозия протекает по электрохимическому механизму. Агрессивность водной фазы зависит главным образом от ее химического состава и физического состояния. Основные факторы, определяющие физико-химическое состояние воды, — это состав и содержание растворенных солей, наличие кислорода и кислых газов (углекислого газа, сероводорода), их парциальное давление, температура, скорость движения и характер потока.

В связи с этим можно выделить следующие виды коррозионного процесса газонефтепромыслового оборудования: атмосферная коррозия, коррозия в двухфазных средах, морская, почвенная.

Вопрос.1.2. Основы коррозионного разрушения металлов в электролитах

С технической точки зрения коррозионное разрушение металлов — это, в сущности, уменьшение толщины стенки металлической поверхности под воздействием окружающей металл жидкой или газообразной среды.

Различают равномерное уменьшение толщины металлов (равномерная коррозия) и местное (локальное) развитие коррозии, а также местное (сквозное) поражение стенки емкости или трубопровода в одном или нескольких местах. Результат разрушения аппарата при коррозии металла — сквозное поражение — есть, в сущности, отказ емкостного или

трубного оборудования. При этом, не имеет значения при выходе из строя резервуара, происходит оно в результате равномерной или местной коррозии. И все же, местная (локальная) коррозия намного опаснее равномерного разрушения металла.

По механизму протекания коррозионных процессов различают химическую и электрохимическую коррозию. Учитывая, что при сравнительно низких температурах (до 100°С) коррозия металла определяется, в основном, водной фазой, находящейся в нефти и нефтепродуктах, в нефтяной промышленности, в основном, распространена электрохимическая коррозия.

Как известно, при соприкосновении с водными электролитами поверхность металла приобретает определенную гетерогенность. Причиной ее может быть присутствие окислов и загряз нений на поверхности металла, неравномерное напряженное состояние металла в микрообъемах металла, анизотропность кристаллической решетки металла и другие факторы.

В результате ряд участков металла становится анодами, другие — катодами. Электрически замыкаясь друг с другом через металл, они образуют множество короткозамкнутых микро- и макро гальванических элементов. Электрохимическое «растворение» металла — это результат одновременного функционирования большого числа микрогальванических элементов.

Электрохимический процесс коррозии металла состоит из трех независимо протекающих физико-химических реакций. На анодах поверхностный атом металла кристаллической решетки гидратируется водой и переходит с поверхности металла в объём электролита в виде положительно заряженных ионов Me^{n+}. При этом на анодных участках, откуда уходят атомы металла, накапливается избыток электронов, что создаёт разность потенциалов.

На аноде $Me \longrightarrow Me^{n+} + ne$ избыток электронов под действием разности потенциалов перетекает по металлу к катодным участкам, где происходит другой процесс — присоединение этих свободных электронов какими-либо ионами или молекулами, поступающими к катодным участкам из объема среды, которые называют деполяризаторами (Д).

$$ne + Д = [Д. ne]$$

Закономерности протекания коррозионного процесса в такой сложной системе, как нефтепромысловые трубопроводы, определяются многими факторами, среди которых основную роль играют физико-химические свойства среды, характер распределения отдельных фаз друг в друге, явления смачивания на границе раздела фаз и влияние основных деполяризаторов: сероводорода, кислорода, углекислого газа.

В процессе разработки нефтяного месторождения в условиях применения методов поддержания пластового давления и интенсификации добычи нефти (закачка в пласт воды, использование тепловых методов, ПАВ, СС>2 и других химических реагентов), могут существенно измениться первоначальные свойства добываемой из нефтяных скважин жидкости. Изменяется вязкость и состав нефти и газа, постепенно опресняется добываемая с нефтью вода вследствие закачки в пласт слабоминерализованных пресных вод. В водной фазе извлекаемой жидкости может возрасти содержание ПАВ или двуокиси углерода, закачиваемых в пласт для увеличения нефтеотдачи, а также концентрация других агрессивных компонентов. В результате заражения пласта сульфовостанавливающими бактериями появляется сероводород. Наконец, при использовании на нефтепромыслах негерметичных систем сбора, транспорта и подготовки нефти и воды в них попадает кислород воздуха.

1.2.1. Механизм протекания коррозии стали в сероводородсодержащих минерализованных сточных водах.

По степени агрессивного воздействия на коррозионный процесс сероводород является наиболее сильным из всех известных стимуляторов коррозии. Сероводород является слабой кислотой и при растворении диссоциирует в две ступени по формуле:

$$H2S \rightarrow H^{+}+HS \rightarrow 2H^{+}+S^{2-}$$

В результате, в электролитах содержащих сероводород, в зависимости от pH среды будут присутствовать ионы H^{+}, HS^{-}, S^{2} и молекулы H_2S. Коррозия железа и углеродистой стали в присутствии сероводорода

протекает с водородной деполяризацией.

$$2H^+ + 2e \rightarrow Надс + Надс \rightarrow H_2;$$
$$Fe - 2e \rightarrow Fe^{2-} + H_2S \rightarrow FeS + 2H^+.$$

Таким образом, первичными продуктами коррозионного процесса являются атомы и молекулы водорода, а также двухвалентные ионы железа, которые вступают в реакцию с ионами гидросульфита и сульфида, образуя вторичные продукты коррозии - сульфиды железа с общей формулой Fe_xS_x.

Характерной особенностью сероводорода, как коррозионного агента (5) по отношению к черным металлам является значительное стимулирующее влияние на кинетику электрохимических реакций, ускоряющих в свою очередь образование продуктов коррозии железа. Эти же соединения стимулируют проникновение водорода в металл (процесс наводораживания). После проникновения в сталь водород молизуется и становится молекулярным водородом. Эти молекулы водорода вызывают чрезмерное давление внутри стали, в результате чего происходит вспучивание, растрескивание металла, что особенно опасно для оборудования, подвергаемого циклическим напряжениям, например, для насосных штанг.

Большое значение в механизме стимулирования сероводородной коррозии придается продуктам коррозии - сульфидам железа [5]. Осадок сульфида в контакте с железом или сталью образуют гальваническую пару. В результате поверхность железа или стали, покрытая пленкой сульфида, быстро разрушается. В этом месте появляются глубокие язвы, которые быстро выводят из строя действующие установки и различные трубопроводы, что приводит к большим потерям нефти и газа и загрязнениям окружающей среды. В результате наблюдений было установлено, что сульфид железа является по отношению к железу и стали катодом. Структура сульфидов железа зависит от парциального содержания сероводорода в среде. При концентрациях сероводорода в среде образующаяся сульфидная пленка состоит главным образом из пирита (FeS_2), троилита FeS и некоторого количества кансита.

Поскольку кристаллические решетки FeS_2 и троилита имеют относительно небольшое количество дефектов, диффузия катионов железа через пленку, главными компонентами которой является указанные соединения, протекает с минимальной скоростью. По мере роста парциального содержания сероводорода в среде сульфидная пленка обогащается канситом. Поскольку кансит характеризуются весьма несовершенной кристаллической решеткой, он не препятствует диффузии железа. Поэтому, начиная с момента формирования кансита, скорость

коррозии металла возрастает.

1.2.2. Физико-химические свойства пластовых вод наиболее агрессивно

влияющих на процесс коррозии.

Подготовка нефти состоит из процессов, разгазирования, обезвоживания и обессоливания. В результате получают два целевых продукта: товарную нефть и попутный газ. который направляют потребителям. Вместе с тем от нефти отделяется пластовая вода (сильно минерализованный рассол), который смешиваясь с промывными, техническими водами установок по подготовке нефти, насыщаясь кислородом становится сточной водой. Чтобы утилизировать эту воду в районе добычи нефти (закачка в поглощающие или нагнетательные скважины), ее подвергают специальной подготовке и очистке. Использование сточных вод в системе заводнения ставит перед нефтяниками много сложных проблем. Во-первых, это необходимость обеспечения достаточно хороших фильтрационных свойств сточных вод при закачке их в продуктивные пласты, сложенные, как правило, из плотных и слабопроницаемых для воды пород. Во - вторых, это коррозия оборудования и коммуникаций в системе заводнения. Она проводит к преждевременному выходу оборудования из строя, аварийным утечкам сточных вод и отравлению окружающей среды, к загрязнению перекачиваемых вод продуктами коррозии и, следовательно, ухудшению фильтрационных показателей.

Для пластовых вод нефтяных месторождений характерна повышенная минерализация.

1.2.3 Влияние концентрации кислорода.

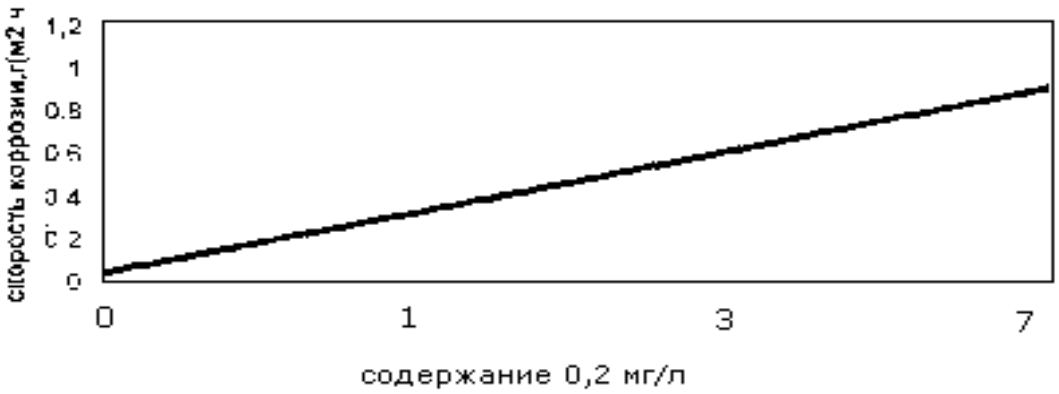
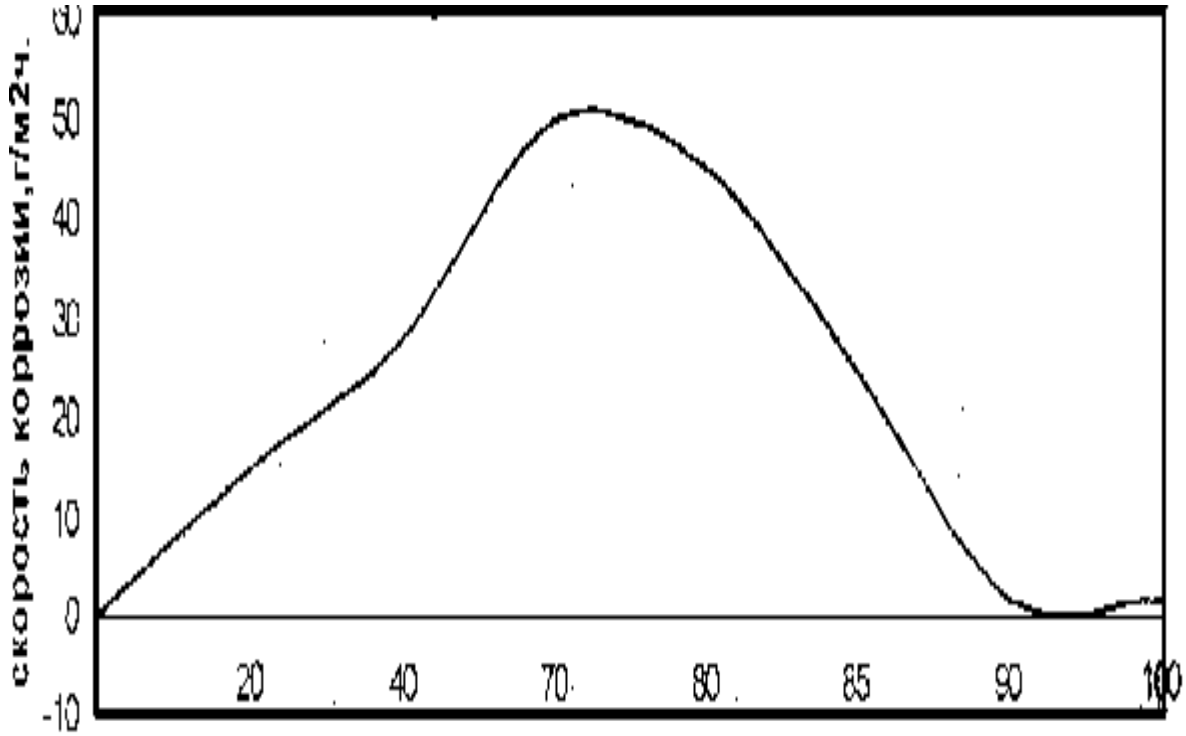


РИС.1. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТ3 ОТ СОДЕРЖАНИЯ О2 В СТОЧНЫХ ВОДАХ

Процесс коррозии металла в нефте- и водопроводах транспортирующих сточных водах, в которые по тем или иным причинам попал кислород, протекает с кислородной деполяризацией.

Скорость коррозии железа в них определяется концентрацией растворенного кислорода и скоростью его подвода к корродируемой поверхности.

Исследованиями установлено, что скорость коррозии в сточных водах при умеренных скоростях перемешивания растет прямо пропорционально содержанию кислорода (рис.1).



минерализация среды.

Рис.2 ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ СТАЛИ СТ-3 ОТ МИНЕРАЛИЗАЦИИИ СРЕДЫ И ИНТЕНСИВНОСТИ ЕЕ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ

1.2.4. Влияние минерализации воды.

Пресные, солоноватые и соленые воды подземных отложений, а также рассолы, к которым относятся пластовые и сточные воды нефтяных

месторождений являются электролитами с постепенно изменяющимся в них содержанием солей. С ростом минерализации воды скорость коррозии металла закономерно возрастает, проходит через максимум и затем снижается. По мере увеличения скорости движения минерализованной среды возрастает и абсолютная величина максимума. Вместе с тем максимум скорости коррозии смещается в область повышенной минерализации среды (рис.2). Возрастание скорости коррозии обусловлено ростом электропроводности среды, снижением стойкости защитных пленок на поверхности металла, стимулирующим влияние ионов типа хлора в условиях деполяризующего действия кислорода. Снижение скорости коррозии стали по мере возрастания минерализации среды вызвано уменьшением растворимости $O_{2э}$ в воде, еще большим затруднением в условиях вязкой среды диффузионных процессов (подвода деполяризатора к металлической поверхности).

1.2.5 Влияние pH сточных вод

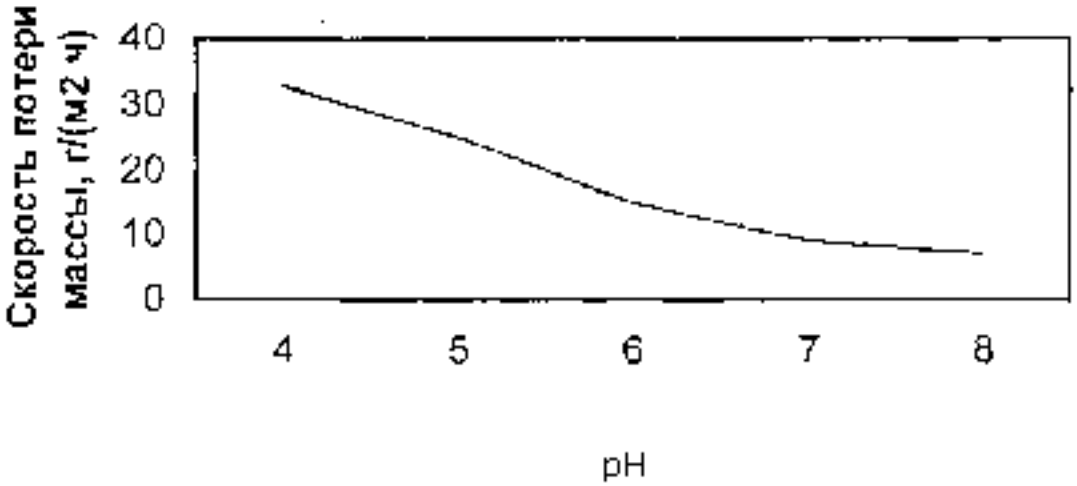


Рис.3. Зависимость скорости коррозии углеродистых сталей в сточных водах

Кислород, поступая в сточные воды, способствует снижению pH сточной воды. На нефтепромыслах иногда используют нейтрализующие агенты (NH4), что приводит к повышению их pH до 8,5-9,0. В области значений pH, лежащих между 4:10 скорость коррозии стали при кислородной деполяризации мало зависит от концентрации водородных

ионов и определяется скоростью подвода кислорода к поверхности металла. Практика показала, что при повышении pH до уровня 8,5, скорость коррозии стали в интенсивно перемешиваемых водах заметно снижается. При этом происходит, из-за увеличения щелочности среды, зарастание внутренней поверхности труб осадками солей.

Из рис.3 видим, что по мере снижения pH скорость коррозии увеличивается, а в области pH 7-8,5 она наименьшая. Хотя для торможения коррозии в нейтральных средах без ионов железа необходим сдвиг pH до 11-13. Причина этого явления заключается в своеобразии законов взаимодействия кислорода и ионов двухвалентного железа. В слабокислых и нейтральных электролитах (pH = 5,2-6,2) скорость реакции окисления двухвалентных ионов Fe кислородом заканчивается лишь через несколько часов. Но скорость реакции взаимодействия реагирующих частиц при более высоких pH (8,5) в условиях интенсивной аэрации воздухом заканчивается уже в течение 15 минут. Отсюда ясно, что в условиях подщелачивания сточной воды происходит быстрое обескислораживание воды за счет связывания растворенного кислорода закисным. Это и является причиной торможения коррозии металлов в сточных водах со щелочной реакцией.

1.2.6. Влияние скорости движения воды.

При транспортировке сточных или пресных вод в системе заводнения нефтепромыслов возможна реализация различных состояний среды: от слабоподвижной в емкостях и резервуарах, подвижной в трубопроводах (1-2 м/с) до интенсивно движущейся (30-50 м/с) в центробежных насосах. На рис.4 показана зависимость скорости коррозии углеродистых сталей от скорости движения минерализованной среды. При низких скоростях движения жидкости (5-15 м/с) скорость коррозии металлов невелика (2 г/м^{2}ч), а затем резко она возрастает. Резкое возрастание скорости разрушения металлов связано с проявлением гидроэррозионного действия жидкости и срывом с поверхности металла защитных пленок, что в условиях коррозии с кислородной деполяризацией сильно стимулирует процесс разрушения металлов.

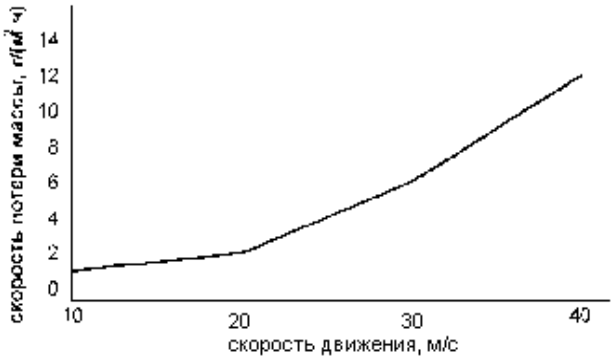


Рис.4. Зависимость скорости коррозии углеродистых сталей от скорости движения минерализованной среды

Таблица 30

Объем антикоррозионной защиты стальных резервуаров различного технологического

назначения и конструктивного исполнения

Зона агрессивного воздействия	Технологическое назначение РВС и их конструктивное испол					
	РВС со стационарной кровлей при добыче нефти					РВС магистра
	Сырьевые	техно-логические	товар-ные	очист ные	авар ийные	со стацио-нарной кровлей
Днище	+	+	+	+	+	+
Нижние пояса	+	+	+	+	+	-
Средние пояса	-	-	—	+	+	-
Кровля и верхние пояса	+	+	+	+	+	+

Примечания: + - рекомендуется защита;

- - не рекомендуется;

- нижняя часть понтонов и плавающих крыш защищается от коррозии при средней агрессивности среды;

- в промысловых резервуарах нижние пояса защищаются на высоту контакта с водной средой, в резервуарах

магистрального транспорта нефти - на высоту нижнего положения понтона или плавающей крыши;

- верхние пояса защищаются на 2 метра от верхнего края корпуса резервуара.

Таблица 31

Рекомендуемые варианты применения антикоррозионной защиты внутренней поверхн по зонам агрессивного воздействия

	Варианты				
	1	2	3	4	5
	Защитные покрытия				
Днище (вода)	Покрытие (ламинат)	Покрытие	Покрытие	Металлизац + покрытие*	Электро ческая та (ЭХЗ
Нижние пояса (на уровень воды)	Покрытие	Покрытие	Покрытие	Металлизац + покрытие*	ЭХЗ
Средние пояса (контакт с нефтью)	Покрытие легкого	—	—	Металлизац + покрытие*	—
Кровля и верхние пояса (контакт с газовоздушной средой)	Ингибированное	Ингибированное	Покрытие выполнен в заводских условиях	Металлизация \ в заводских условиях + покрытие	Ингибиторная защита

Примечания: * металлизация - нанесение тонкого слоя алюминия или цинка (до 200 мкм) на металлические листы резервуара в заводских условиях или на монтажной площадке.

** ЭХЗ (катодная или протекторная).

***Ингибиторная периодическая защита кровли и верхних поясов нанесением пленкообразующих и (или) применением летучих ингибиторов коррозии промышленных марок.

Вопрос 1.4. МОРСКАЯ КОРРОЗИЯ

Морская вода—наиболее распространенный естественный электролит, который покрывает более 70 % поверхности земного шара. Оборудование и сооружения многих отраслей промышленности эксплуатируются в условиях контакта с морской водой: при разведке и разработке морских месторождений минерального сырья - нефти, газа, серы и др.; в транспортном и промысловом флоте; прибрежных электростанциях; оросительных установках и других промышленных объектах, использующих морскую воду.

При разведке и разработке континентального шельфа усиленной коррозии
подвергаются эстакады, подземные трубопроводы, хранилища, электрические кабели и др. Морская вода весьма агрессивная среда. Она представляет собой сложный раствор многочисленных солей. Большое содержание в ней ионов хлора препятствуют установлению пассивного состояния для железа, чугуна, низко- и среднелегированных сталей.

Даже для высоколегированных нержавеющих сталей пассивное состояние в морской воде неустойчиво, и они склонны к питтингообразованию. Поэтому важная характеристика коррозионной стойкости металлов в морской воде — потенциал питтингообразования. В морской воде смещение потенциала питтингообразования в отрицательную область происходит при увеличении концентрации ионов хлора, повышении температуры и pH.

Состав солевого остатка в морской воде довольно постоянен для океанов и большинства открытых морей. В среднем морская вода имеет следующий солевой состав

Компоненты	$MaC1$	$MaC1_2$	$Ma5O_4$	$Ca3O_4$	K_25O_4	$CaCO_3$	$MaBr_2$
Содержание, %	77,8	10,9	4,7	3,6	2,5	0,3	0,2

В морской воде содержатся также живые организмы, взвешенный ил, растворенные газы и разлагающаяся органика.

Основные факторы, определяющие коррозионную активность морской воды, это влияние кислорода, солености, температуры воды, скорости ее движения pH и биологической активности.

Вопрос 1.3. АТМОСФЕРННАЯ КОРРОЗИЯ

Атмосферная коррозия — наиболее распространенный вид разрушения. Приблизительно 80 % металлоконструкций эксплуатируется и хранится в атмосферных условия. В нефтегазовой промышленности атмосферной коррозии подвергаются наружные поверхности наземного оборудования - вышки, резервуары, теплообменники, сепараторы, а трубы и другое оборудование при их хранении на воздухе.

Обычно атмосферную **КОРРОЗИЮ** классифицируют по степени металлической поверхности и различают три типа: сухую, влажную и мокрую. При сухой атмосферной коррозии на поверхности металла пленки электролита отсутствуют, скорость коррозии при этом мала и не вызывает существенных разрушений металла. Мокрая и влажная атмосферная коррозия происходит при относительной влажности воздуха, близкой к 100 %, с образованием на поверхности металла пленок электролита различной толщины — от тончайших до видимых . В загрязненном воздухе атмосферная коррозия может протекать при относительной влажности меньшей, чем 100 %. Ввиду того, что атмосферная коррозия под пленкой электролита развивается по электрохимическому механизму, разделить ее на мокрую и влажную можно по характеру контроля электродного процесса. Так, к мокрой атмосферной коррозии относятся случаи коррозионного процесса, протекающие с превалированием катодного контроля, при влажной атмосферной коррозии превалирует анодный контроль.

В определенных условиях атмосферная коррозия может протекать с гораздо большей скоростью, чем в случае, когда металл погружен непосредственно в электролит. Так, известно, что атмосферная коррозия свай над уровнем моря превышает среднюю скорость коррозии стали в морской воде приблизительно в 5-6 раз.

Атмосферная коррозия протекает с превалирующей кислородной деполяризацией. При этом такие металлы, как алюминий, железо, цинк, которые коррозируют при полном погружении в достаточно кислые растворы с водородной деполяризацией, под тонкой пленкой влаги даже в сильно загрязненной кислыми газами атмосфере коррозируют со значительной долей кислородной деполяризации.

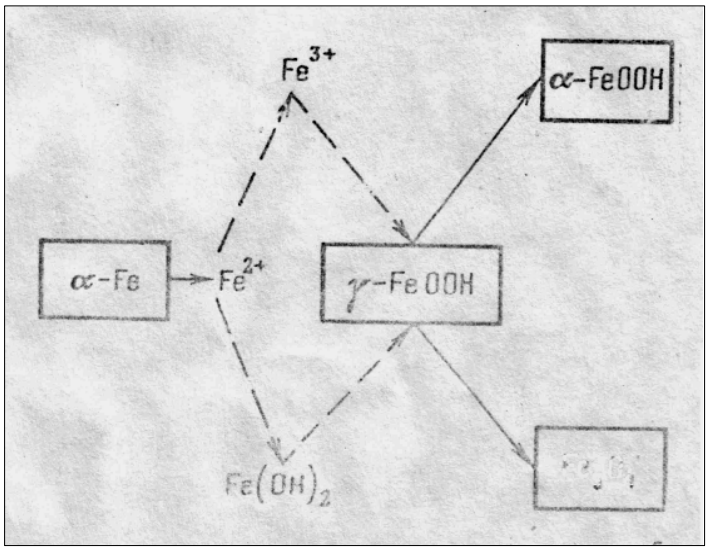


Рис.5. Схема образования продуктов коррозии железа в атмосферных условиях

Процессы, протекающие при атмосферной коррозии, могут быть схематически представлены следующим образом: железо в виде двух валентных ионов переходит в раствор и с

продуктом катодной реакции - гидроксилом образует гидрат окиси железа, выпадающий в осадок. Параллельно часть двухвалентных ионов железа окисляется до трехвалентного состояния. Гидроокись трехвалентного железа превращается в оксигидрат железа (FeOOH), первая кристаллическая модификация которого у =FeOOH - лепидокрокит. При последующих фазовых превращениях из FOOH образуется гетит а = FeOH • n H_2O или Fe_30_4 (рис.5). Под слоем первичных продуктов коррозия происходит их уплотнение, что тормозит доступ кислорода и воды к поверхности металла и снижает скорость коррозии. Фазовые превращения в пленке приводят к объемным изменениям, в результате которых могут образовываться трещины и, следовательно, уменьшать защитное действие пленки.

При достаточной для коррозии влажности определяющее влияние на скорость ее оказывает загрязненность воздуха примесями. Наиболее существенные примеси в промышленной атмосфере - это двуокись серы. хлориды, соли аммония. В атмосфере могут содержаться также углекислый газ, сероводород, окислы азота, муравьиная и уксусная кислоты, аммиак. Однако их влияние на скорость атмосферной коррозии в большинстве случаев незначительно. Даже при значительном содержании углекислого газа в атмосфере он снижает pH электролита лишь до 5— 5,5, и в условиях избытка кислорода при таком значении pH коррозия с кислородной деполяризацией не переходит в процесс с водородной деполяризацией. Сероводород, оксиды азота, хлор, соли аммония и другие соединения в значительных количествах могут присутствовать только в атмосфере вблизи от химических предприятий, в этом случае их наличие в воздухе оказывает влияние на механизм и скорость коррозионного разрушения металла. Особенно существенно влияние сероводорода на атмосферную коррозию промыслового оборудования месторождений сернистых нефтей и газов.

Главный загрязнитель промышленной и городской атмосферы — сернистый газ, который образуется при сжигании серосодержащих топлив всех видов — твердого, жидкого и газообразного. Подсчитано, что количество образующегося сернистого ангидрида составляет 2—8% сжигаемого топлива, это приводит к появлению в мировом воздушном океане 60—90 млн. т. серного ангидрида, в результате чего скорость коррозии в промышленной атмосфере в десятки раз выше, чем в сельской. Так, по данным Института стали и железа (Великобритания), скорость кор-розии стали в г. Хартум (Судан) в 100 раз меньше, чем в г. Тротингеме (Великобритания), воздух которого сильно загрязнен примесями.

Содержание сернистого газа в атмосфере промышленных районов колеблется от 0,04 до 0,07 мг/л. Сернистый газ чрезвычайно реакционноспособен, хорошо растворим в воде, поэтому он один из главных стимуляторов атмосферной коррозии.

Влияние двуокиси серы на ускорение коррозионного процесса может проявляться различным образом. Многие исследователи считают, что двуокись серы в воздухе окисляется до трехокиси, которая взаимодействует с влагой и образует серную кислоту, реагирующую со сталью с образованием сульфата железа.

Двуокись серы — катодный деполяризатор, ускоряющий коррозию в большей степени, чем растворенный кислород. Деполяризующее действие

сернистого газа описывается следующей реакцией:

$$2H_2SO_3 + 2e + H^+ \text{-»} HSO_4^- + 2H_2O.$$

сильно проявляется в тонких слоях электролита и слабее — в его объеме. Это связано с большей насыщенностью тонких слоев сернистым газом и резким уменьшением толщины диффузионного слоя. Однако в очень тонких, адсорбционных слоях электролитов, катодная реакция уже не

является лимитирующей, так как реакция протекает беспрепятственно и ускорение коррозии происходит благодаря облегчению как катодной, так и анодной реакции. При очень малой толщине пленки может даже наступить торможение катодной реакции в связи с недостатком воды, необходимой для осуществления реакции разряда ионов водорода.

В работе (11) развиты новые представления о механизме стимулирующего действия сернистого газа на атмосферную коррозию металлов. Согласно им/ сернистый газ, растворяясь в пленке влаги на поверхности металла, частично окисляется до $S0^{2-}_4$ с понижением pH раствора. Неокисленная часть $S0_2$ и кислород восстанавливаются в подкисленной среде по реакциям

$$S0_2 + H_30^+ + 6e \text{-»} S^{2-}_{адс},$$

$$S0_2 + H_30^+ + 4e \text{-»} S + 3OH^-_{адс},$$

$$O_2 + 2H_30^+ + 4e \text{-»} 20H^-_{адс} + 2H_2O.$$

Образовавшиеся поверхностные ионы OH^- и S^{2-} вступают в анодное взаимодействие с железом:

$$Fe + OH^- \text{-»} FeOH^-_{адс} \text{-»} Fe^{2+} + 2e$$

или

$$Fe + n(OH^-) \text{-»} Fe(OH)_{n(тв)} + ne.$$

При больших концентрациях сернистого газа выпадение твердых продуктов коррозии будет тормозиться и их экранирующее действие уменьшится.

Сульфид-ионы S^{2-} по сравнению с OH^- более сильный стимулятор растворения железа, которое протекает по реакции

$$\mathbf{Fe + S^{2-}_{адс} \text{-»} (FeS)^{2-}_{адс} \text{-»} FeS_{адс} + 2e + FeS_{тв}},$$

$$\mathbf{FeS_{тв}} + 2H_30^+ \text{-»} Fe^{2+} + 2H_2O + H_2S.$$

Приведенные реакции протекает лишь в жидкой пленке, а после ее высыхания продукты реакций преобразуются в различные соединения:

$FeS0_4 * x H_2O$ (x= 0 ; 1;4;5;7;) ; *a* $\mathbf{Fe_2}O_3$; $\mathbf{Fe_2}O_4$; *y*$\mathbf{Fe_2}O_3$; *a***FeOOH,** образующие на поверхности металла защитную пленку.

Увеличение содержания сернистого газа в атмосфере влияет на ускорение коррозионного процесса в значительно большей степени, чем повышение относительной влажности. Коррозия, весьма незначительная в

условиях чистого воздуха; даже при относительной влажное 99 %,

резко возрастает в присутствие сернистого газа.

Таким образом, влияние сернистого газа проявляется не только в увеличении скорости коррозии, но и в снижении относительной влажности, при которой начинается коррозия В тонких слоях pH = 3—5 в зависимости от содержания сернистого газа в атмосфере. Растворимость сернистого газа во много раз выше растворимости кислорода. Поэтому даже при незначительном содержании сернистого газа в воздухе концентрация его электролите может стать соизмеримой с концентрацией кислорода. Так, при содержании в воздушной атмосфере всего лишь 0,015 % сернистого газа концентрация его в электролите становится равной концентрации кислорода. Благодаря большой растворимости сернистого газа снижается влияние концентрационных эффектов, происходящих в присутствии кислорода.

Сернистый газ может восстанавливаться на различных металлах при относительно положительных потенциалах, значительно ускоряя катодный процесс.

С увеличением концентрации сернистого газа эффективность работы катода резко возрастает (рис.7). Потенциал в присутствии сернистого газа облагораживается; это доказывает, что влияние сернистого газа на катодную реакцию более значительно, чем на анодную.

При попадании на поверхность металла частиц солей, способных диссоциировать в воде на ионы, например $FeC1_2$, усиливается коррозионный процесс, так как в их присутствии будут образовываться растворимые продукты коррозии вместо слаборастворимых, которые возникали бы в чистой воде, например $FeC1_2$ вместо $Fe(HO)_3$. Многие ионы способствуют нарушению пассивного состояния, вытесняя из пассивной пленки кислород.

Высокая гигроскопичность хлористого натрия и его агрессивные свойства усиливают коррозию из-за увеличения времени нахождения

Относительная влажность, %

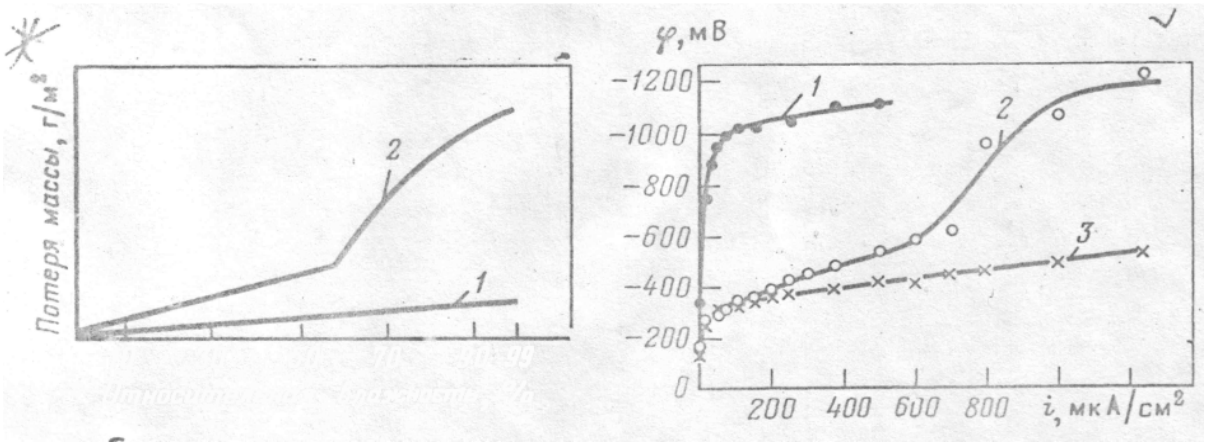


Рис.6. Зависимость атмосферной коррозии от относительной влажности воздуха

Рис.7. Кривые катодной поляризации при наличие в воздушной атмосферы

и примесей: *1* – чистый воздух; *2* – воздух с различного содержания $S0_2$, %:

примесями 0,01 % $S0_2$ *1* – 0; *2* – 0,1; *3* - 1

конструкций в увлажненном состоянии. Источник минеральных солей — Мировой океан, занимающий более 70 % земной поверхности. Подсчитано, что с поверхности только Каспийского моря в атмосферу поступает несколько тонн соли за одни сутки.

На атмосферную коррозию существенно влияют твердые частицы, осаждающиеся на поверхности металла: частички почвы, угля и выветриваемых горных пород; продукты сгорания топлива; микроорганизмы и др. В некоторых случаях удаление этих частиц приводит к резкому уменьшению коррозии . Усиление коррозии осаждающимися на поверхности металла твердыми частицами, даже если они не обладают коррозионно-активными свойствами, связано с тем, что они способствуют адсорбции такого агрессивного агента, как сернистый газ, и, кроме того, образуют с поверхностью металла тонкие щели и зазоры, в которых реакции ионизации металла протекают с большей скоростью, чем на поверхности, к которой имеется свободный доступ кислорода.

Кроме характера и состава атмосферы, большое значение для развития атмосферной коррозии имеют климатические условия. Наблюдается заметная разница в коррозионном поведении металлов в разные периоды года. Так, в теплую погоду понижается относительная влажность, затрудняется конденсация влаги и происходит быстрое испарение ее, поэтому скорость коррозии уменьшается. Понижение температуры приводит к ускорению коррозионного процесса, так как облегчается конденсация влаги на поверхности металла и затрудняется ее испарение. Важную роль играет направление ветра. В зависимости от него может изменяться состав атмосферы: ветры, дующие преимущественно из промышленных районов или с моря, способствуют обогащению атмосферы коррозионно-активными газами, частичками солей и влаги.

В Японии были проведены сопоставления результатов изучения атмосферной коррозии углеродистой стали с результатами замеров количества загрязняющих примесей воз духа и метеорологическими данными. Установлено, что наиболее высокая скорость коррозии наблюдалась в осенне-зимний период, так как в это время северо-западный муссон приносит с моря значительное количество хлоридов. Скорость коррозии в сельской местности в 2 раза больше, чем в прибрежной, и в 3 раза больше, чем в промышленной зоне. Содержание хлоридов, сульфатов и скорость ветра влияют на атмосферную коррозию меньше, чем температура воздуха, солнечная радиация и окислы серы.

Атмосферные осадки, с одной стороны, усиливают коррозию, увеличивая количество влаги на металлической поверхности, а с другой — замедляют ее, смывая кислые электролиты, соли и твердые частицы. Поэтому для каждого района агресивность атмосферы остается постоянной.

Образующиеся на поверхности металла продукты коррозии в большей или меньшей мере уменьшают ее скорость.

При удалении окалины с поверхности стали скорость коррозии уменьшается. Максимальная глубина питтингов на прокатанной стали, очищенной от окалины, при атмосферной коррозии не превышает 2—3 мм, а в тех же условиях на стали, не очищенной от окалины, наблюдались питтинги глубиной до 6—7 мм. Большое влияние на коррозионную

активность атмосферы имеет продолжительность нахождения влажной пленки на поверхности металла. Поэтому на скорость атмосферной коррозии, влияет ориентация поверхности стали, так как от нее зависят количества влаги и загрязнений, попадающих на поверхность металла. Опыт показывает, что поверхность, расположенная под углом 45°, корродирует на 10—20 % быстрее, чем вертикальная. Часто более интенсивно развивается коррозионный процесс на поверхности металла, обращенной к земле, чем на верхней поверхности. Скорость атмосферной коррозии зависит от массы, металла и влияет на продолжительность выравнивания температуры поверхности металла в зависимости от температуры окружающей среды. Это в свою очередь определяет количество конденсирующейся влаги и время, в течение которого поверхность металла остается влажной после дождя или росы.

Морская атмосфера обладает повышенной коррозионной активностью вследствие наличия в воздухе морской соли в виде тонкой пыли и высокой относительной влажности. Электрохимический процесс в морской атмосфере происходит иначе, чем в морской воде. В морской атмосфере доступ кислорода через тонкую пленку влаги облегчен и не лимитирует процесс. В данном случае скорость коррозии зависит от омического сопротивления влажной пленки, так как при малой толщине ее сопротивление внешней цепи между анодом и катодом коррозионного элемента может стать очень большим. Морская соль, содержащаяся в воздухе, растворяется в пленке влаги и быстро насыщает ее, что значительно уменьшает омическое сопротивление пленки и увеличивает коррозионный ток. Коррозия в морской атмосфере у сталей, содержащих медь, меньше, чем у углеродистых.

На коррозию в морской атмосфере, как и на атмосферную коррозию вообще, оказывают влияние дожди, которые растворяют и смывают оседающие на поверхности - металла соли и другие вещества.

Воздух в районах морских побережий загрязнен главным образом хлоридами натрия, причем в зоне действия прибоя их содержание в окружающей атмосфере выше.

Количество морской соли, оседающей на поверхности, быстро падает с удалением от берега в глубь суши. Заметное содержание соли в воздухе наблюдается на расстоянии от 1,5 до 16 км от моря. Поэтому очень важный фактор, определяющий стойкость стали в морской атмосфере, — это условия экспозиции. В качестве иллюстрации можно привести данные о

коррозии углеродистой стали, полученные на коррозионных станциях, расположенных на разных расстояниях от моря. Продолжительность испытаний — 1 год.

Место проведения испытан.ий	Кюр-Бич (Сев. Каролина, США)	Дайтон-Бич (ФЛОРИДА, США)
Расстояние от океана, м ..	25 250	90
Глубина коррозионного		

поражения, мкм……	800	66	231

1.3.1.Коррозионная стойкость металлов в атмосферных условиях

Скорость коррозии стали в морской атмосфере выше, чем в промышленной, однако в начальный период (1—3 г.), наоборот, скорость коррозии в промышленной атмосфере может быть выше, чем в морской. Это связано с тем, что в промышленной атмосфере проникновение коррозии в глубь металла со временем замедляется, а в морской атмосфере этого не происходит.

Результаты коррозионных испытаний в морской атмосфере (Кюр-Бич, Северная Каролина, США) представлены на рис.8 (12) Испытанные стали с суммарным содержанием добавок до 3,5 % имели следующий химический состав, %:

Сталь	C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr
8	00,9	0,24	0,15	0,024	0,80	0,43	0,05	1,1
7	0,06	0,48	0,11	0,030	0,54	0,41	0,51	1,0
6	0,05	0,36	0,05	0,016	0,08	1,1	2,0	0,01
5	0,11	0,55	0,08	0,026	0,06	0,55	0,28	0,31
4	0,16	1,4	0,013	0,021	0,18	0,30	0,50	0,03
3	0,23	1,5	0,018	0,021	0,19	0,29	0,04	0,08
2	0,19	0,52	0,008	0,039	0,01	0,29	0,05	0,05
1	0,16	0,42	0,013	0,021	0,01	0,02	0,02	0,01

Примечание. 1 – конструкционная углеродистая сталь; 2 - конструкционная

медистая сталь; 3 – 8 – высокопрочные низколегированные стали.

Для применения в атмосферных условиях рекомендуются стали, в состав которых входит не менее 0,3 % меди. Положительное влияние меди еще больше усиливается при дополнительном легировании другими добавками, такими, как никель, хром, алюминий, кремний, фосфор, при общем содержании легирующих элементов не менее 1,5 %. Эти элементы усиливают склонность стали к пассивированию, а фосфор, переходя в пленку продуктов коррозии, дополнительно усиливает ее защитные свойства, образуя фосфатные соединения. |

Легирование стали, предназначенной дня эксплуатации в атмосферных условиях, небольшими добавками легирующих элементов повышает ее коррозионную стойкость, в то время, как низколегированная сталь, погруженная полностью в морскую или речную воду, не имеет особых преимуществ перед углеродистой сталью. Это связано с тем, что в объеме нейтральных электролитов скорость лимитируется доставкой кислорода, а при атмосферной коррозии, протекающей под пленкой электролита, это ограничение снимается.

Коррозионная стойкость стали в атмосферных условиях резко возрастает при введении даже незначительного количества легирующих элементов, поэтому применение низколегированных сталей в качестве строительных и конструкционных материалов, эксплуатируемых в атмосферных условиях, экономически выгодно; долговечность сооружений может быть повышена в 2—3 раза без дополнительной защиты в условиях промышленной, городской и сельской атмосферы.

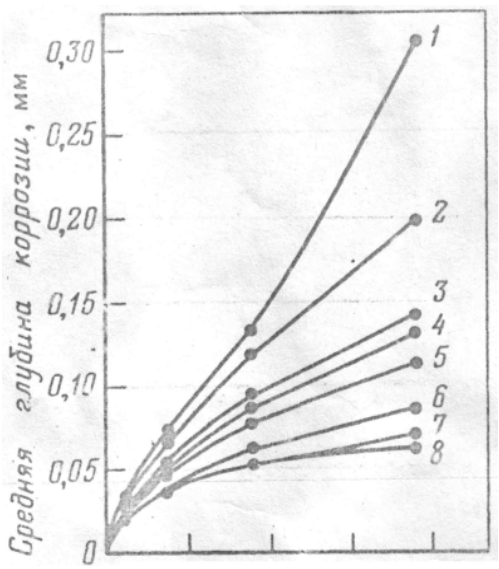


Рис.8. Коррозия различных конструкционных сталей в морской атмосфере (Кюр-Бич, Сев. Каролина, США) :
***1* — углеродистая; 2 — *медистая*; *3 - 8* -высокопрочные низколегированные**

2 4 6 8
Продолжительность экспозиции, годы

Защитное действие легирующих элементов в атмосферостойких низколегированных сталях основано на том, что легирующие, элементы либо их соединения тормозят обычные фазовые превращения в ржавчине (см. рис.5) и поэтому слой ржавчины на атмосферостойкой стали уплотняется.)

Считается также, что наряду с усилением защитных свойств слоя продуктов коррозии основной причиной положительного влияния меди является возникновение анодной пассивности стали за счет усиления эффективности катодной реакции. Действие меда как эффективного катода подтверждается тем, что ее положительное влияние наблюдается уже в начальных стадиях коррозии, когда на поверхности стали еще не образовался слой видимых продуктов коррозии.

Высокой коррозионной стойкостью атмосферных условиях обладают алюминиевые сплавы Несмотря на то, что коррозия алюминиевых сплавов, как правило, развивается с образованием питтингов, постоянная смена участков активации и репассивации на поверхности металла приводит к почти равномерной коррозии. Однако необходимо учесть влияние структурных составляющих, которые могут облегчить возникновение межкристаллитной, расслаивающей коррозии и коррозии расстрескивания. Анодные включения преимущественно растворяются, и если они расположены цепочки по границам зерен, то коррозия может приобретать межкристаллитный характер. Для сплавов типа AlZnMg особенно

характерна возможность образования расслаивающей коррозии и коррозионного растрескивания. Влияние разнообразных факторов на коррозионное поведение металлов не позволяет однозначно предсказать скорость коррозии различных металлов в атмосферных условиях. Она может колебаться в довольно широких пределах как это следует из сравнительных данных (табл. 1). Следует подчеркнуть, что приведенные цифры не имеют абсолютного значения и могут меняться в зависимости от характера атмосферы, так же как и порядок расположения металлов в ряду.

Таблица 1. **Скорости коррозии, мкм/год, некоторых металлов в различных атмосферах[13]**

Металл	Атмосфера			
	сельская	городская	промышленная	морская
Сталь	6-60	30-70	30-160	20-170
Медь	<0,5	1-2	1-5	1-2
Латунь	—	1-2	3-8	—
Алюминиевые сплавы	<0,1	0,1-1,0	1-1,5	0,5
Сплав	—	—	3	1
Никель	<0,2	3-4	<6	<0,5
Цинк	0,2-5	1-7	3-15	0,5-7
Кадмий	0,5-6	2-8	10-19	0,5-6
Олово	<0,4	1г-2	1-2	2-4
Свинец	<0,3	0,5	0,5-2	0,5-2

1.4.1. **Влияние кислорода.** Морская вода, как правило, до больших глубин хорошо аэрирована вследствие большой площади соприкосновения поверхности моря с воздухом, интенсивного перемешивания при волнении моря и естественной конвекции. Поэтому все конструкционные металлы (за исключением Mg) корродируют в морской воде с кислородной деполяризацией. Однако в некоторых случаях (например, в глубинных слоях Черного моря) в морской воде содержится значительное количество сероводорода. Это приводит к некоторому подкислению воды, снижению перенапряжения процесса катодного выделения водорода, вследствие чего растет роль водородной деполяризации.

Источником кислорода служит не только воздушная среда, но и процесс фотосинтеза высших растений, который в некоторых случаях приводит к локальному повышению концентрации растворенного в воде кислорода и усилению действия коррозионных пар дифференциальной аэрации. Содержание кислорода в морской воде достигает 12 мг/л. Наибольшее количество кислорода содержится в поверхностных слоях воды. С увеличением глубины оно уменьшается, а начиная с определенной глубины, может опять возрастать. Так, например, в воде Тихого океана содержание кислорода составляет, г/л: на поверхности — 5,8; на глубине 700 м — 0, 25; ^1500 м — 1,00. В воде

Атлантического океана этот показатель соответственно равен 4,59; 3,1 1 и 5,73 г/л Атлантитическое

Как видно из приведенных данных, в Тихом океане минимальная концентрация, равная приблизительно 0,2 мг/л, достигается на глубине около 700 м, а в более глубоких слоях воды концентрация кислорода опять возрастает. В Атлантическом океане концентрация кислорода на всех глубинах высокая, так как количество микроорганизмов меньше, чем в Тихом океане и, следовательно, потребление кислорода в биологических процессах меньше. На больших глубинах подвод насыщенной кислородом воды осуществляется придонными течениями. Резкое понижение концентрации кислорода в воде Балтийского моря отмечается, начиная от глубины 20 м, в Каспийском море — на глубине 25—30 м.

В различных морях и океанах наблюдается значительное колебание солености.

Океан, море	Атлантический	Тихий	Черное	Каспийское	Залив Кара-Бугаз
Содержание солей, %	3,5	3,7	1,8	1,5	1,64

Океан, море	Аральское	Азовское	Балтийское	Белое	Средиземное	Речная вода
Содержание солей, %	1,2	1,2	1,5	3,2	3,5	0,03

В результате гидролиза хлористых соединений железа происходит подкисление, а при образовании гидроксильных ионов — подщелачивание приэлектродного слоя электролита. В зависимости от этого на различных участках поверхности металла наблюдается дифференциация анодных и катодных процессов и, как следствие, образование язвенных разрушений. Продукты коррозии оказываются сосредоточенными в язвенных участках, в которых происходит обеднение кислородом. Металл в области язвы становится анодом пары дифференциальной аэрации, а катодом служит участок поверхности металла, контактирующий с хорошо аэрируемой водой. Образование дифференциальной пары аэрации приводит к усилению коррозии язвенных участков металла.

1.4.2. Влияние температуры. Повышение температуры морской воды способствует ускорению коррозии вследствие интенсификации электродных процессов, падения омического сопротивления электролита, увеличения скорости диффузии кислорода, роста биологической активности. Вместе с тем при нагреве воды может происходить выпадение защитного осадка карбоната кальция и гидроокиси магния и уменьшение концентрации кислорода. Совместное влияние этих факторов приводит к тому, что повышение температуры до 333—353 К в несколько раз ускоряет коррозию железа; при дальнейшем повышении температуры снижается скорость общей коррозии вследствие превалирования фактора уменьшения концентрации кислорода.

1.4.3. Скорость движения воды. Для стали и меди существует

критическое Значение Скорости движения воды, превышение которого приводит к сильному ускорению коррозии. Пассивные металлы, такие как титан, нержавеющие стали, имеют тенденцию к повышению коррозионной стойкости при повышении скорости движения воды, однако в морской воде пассивное состояние, как правило, не наступает. С движением морской воды связаны особые формы коррозионного разрушения металлов, например эрозионная коррозия, вызываемая быстрым потоком воды, особенно в присутствии взвешенных твердых частичек, ударная коррозия в турбулентном потоке, кавитация возникает при больших скоростях течения воды и резком изменении направления потока, в результате которых происходят перепады давления. При падении давления до давления паров морской воды начинается ее вскипание, образуются пузырьки пара, которые в другой точке потока могут сужаться, "захлопываться", что сопровождается ударами струи воды о поверхность металла. Под ударами струи происходит отрыв чешуек металла и обнажение ювенильной поверхности, что часто приводит к коррозионному разрушению. Таким образом, кавитация в морской воде сопровождается потерями металла за счет как механического, так и коррозионного разрушения.

Движущаяся морская вода может разрушать слой ржавчины, что усиливает приток кислорода к катодным участкам и этим увеличивает скорость коррозии. Наличие окалины на поверхности металла значительно более опасно в морской воде, чем на воздухе. При погружении в мор скую воду на прокатанных стальных образцах появляются питтинги, достигающие значительной глубины. Следовательно, при погружении стальных изделий в морскую воду без защитных покрытий необходимо предварительно удалить с их поверхности прокатную окалину.

Влияние скорости потока морской воды усугубляется высоким содержанием в нем хлоридов. Острые углы в направлении потока могут стать причиной сильного локального поражения Условия на ватерлинии сходны с динамическими, а на глубине — со статическими. Скорость коррозии на глубине уменьшается, что объясняется не только снижением концентрации кислорода, понижением температуры, но и уменьшением скорости движения воды.

Максимальному разрушению металлические конструкции подвержены в прибрежной зоне, где интенсивно действует прибой и вода переносит много песка, гальки и воздушных пузырьков[4] на высоте 0,2—1,0 м над уровнем моря. Скорость коррозии здесь достигает 0,4—0,8 мм в год. Особенно интенсивно корродируют *участки,* расположенные с теневой стороны, где менее благоприятны условия для испарения влаги. Сильному коррозионному разрушению подвержены сварные швы и околошовные зоны, имеющие меньшую коррозионную стойкость из-за неоднородности состава и структуры

шва, наличия в нем шлаков и газовых включений, а также остаточных сварочных напряжений, величина которых может достигать предела текучести. Коррозионное разрушение этих зон усугубляется тем, что защитные покрытая на них в результате неровностей разрушаются быстрее, это ведет к образованию анодных участков. Особенно интенсивна коррозия стальных

конструкций при скорости движения воды 15-20 м/с, за несколько лет эксплуатации стальные элементы толщиной 5-6 мм получают сквозные коррозионные повреждения.

1.4.4. Влияние pH морской воды. Морская вода имеет нейтральный характер, pH колеблется в пределах 7,2—8,6, но на больших глубинах вследствие высокого давления pH уменьшается. Это снижает возможность образования защитного карбонатного осадка. Изменение величины pH связано также с деятельностью живых организмов. В результате фотосинтеза,
требующего CO_2, представители морской флоры повышают pH воды, а представители фауны, для которых диоксид углерода или сероводород является продуктом метаболизма, напротив, могут уменьшать этот показатель.

1.4.5. Биологическая активность. На металлической поверхности, погруженной в морскую воду, образуется слизистая пленка из живых бактерий и других микроорганизмов, в которой закрепляются и развиваются зародыши живой и неживой органики — различные ракушки, моллюски, кораллы, морские водоросли и др. Обрастание организмами, имеющими твердую оболочку, замедляет коррозию, ограничивая доступ кислорода к металлу. В условиях катодного контроля снижение концентрации кислорода приводит к сдвигу потенциала в отрицательном направлении. В некоторых случаях сдвиг потенциала Может достигнуть такой величины, при которой становится возможной водородная деполяризация. Обрастание металла живой органикой не имеющей твердой оболочки, например водорослями или живым желудем,(имеет различное влияние: с одной стороны, из-за затрудненности доступа кислорода уменьшается скорость общей коррозии, с другой — вследствие образования пар дифференциальной аэрации под слоем обрастания развивается язвенная коррозия.

Биологическому обрастанию подвержены в той или иной степени все металлы. В наименьшей степени обрастают медь и ее сплавы, содержащие высокий процент меди, что связано с токсичностью ионов меди. В наибольшей степени подвержены обрастанию алюминий и его сплавы. Если медь или медный сплав корродирует со скоростью не менее 5 мг/(дм^2-сут), т.е. около 0,03 мм/год, то выделяется достаточное количество ионов меди, чтобы обрастание не происходило.

Стойкость некоторых конструкционных материалов к обрастанию в морской воде можно качественно оценить следующим образом.

Медь; сплав Cu (90) - Ni (10) ..... Очень высокая

Латуни; бронзы ..... Высокая

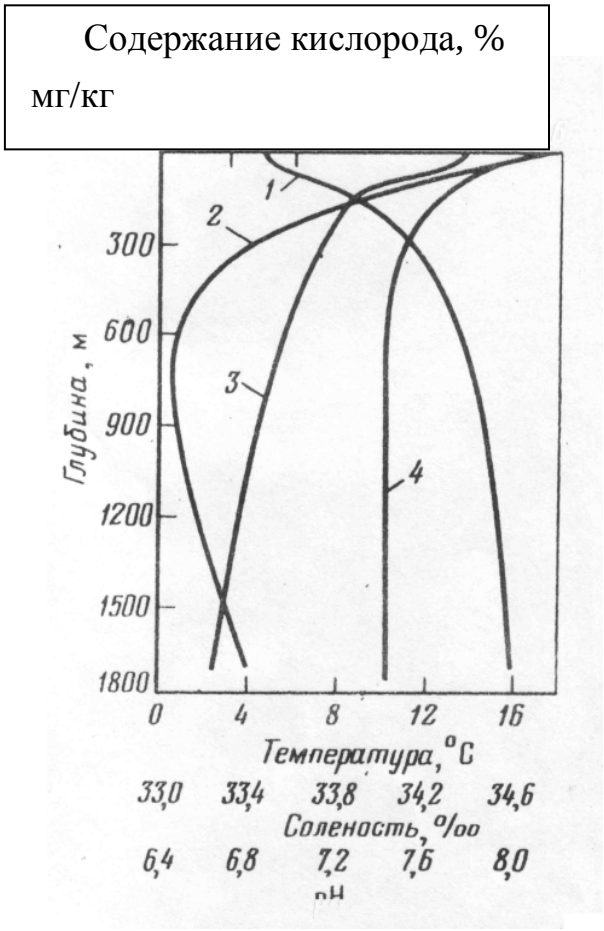
Сплав Cu (70) - Ni (30) ; алюминиевая бронза; цинк; сплав монель..... .....Средняя

Углеродистые и нержавеющие стали, никель- и молибденсодержащие сплавы и стали, титан

……..Низкая

В некоторых случаях обрастание может оказать полезное действие, например, для свайных оснований, шпунтовых морских стенок и др. Стальные образцы без покрытий в Черном море корродировали со скоростью 0,09-0,13 мм/год, а скорость коррозии тех же образцов в состоянии обрастания составляла только 0,03^-0,06 мм/год.

Данные рис. 9 также зависимость коррозии металлов в морской воде от различных факторов показывают, что предсказать совместное влияние всех факторов затруднительно. Так, повышение температуры в соответствии с законами термодинамики должно приводить к увеличению скорости коррозии. Однако при рассмотрении морской коррозии необходимо учесть одновременное влияние других факторов при повышении температуры. Растворимость кислорода при этом падает, биологическая активность возрастает, а образование защитного известкового осадка облегчается. Поэтому конечный результат совместного влияния нескольких факторов может быть выявлен только в результате самостоятельных исследований в каждом конкретном случае. При этом суммарное воздействие факторов, влияющих в одинаковом направлении, обычно больше суммы воздействий каждого фактора в отдельности.



На больших глубинах скорость коррозии ниже, чем в поверхностных слоях '(рис.10). Средние скорости коррозии углеродистой стали уменьшаются с глубиной погружения, а степень местных поражений повышается. Рост глубины каверн связан с неравномерностью обрастания поверхности металла живой и неживой органикой и образованием пар дифференциальной аэрации из-за неодинакового притока кислорода к отдельным участкам поверхности. Низкие скорости коррозии могут быть объяснены низкой температурой и малой скоростью перемещения слоев воды, что уменьшает приток кислорода вследствие диффузии и конвекционных токов.

Рис.9. Изменение соленостиводы (1), содержание

Кислорода (2), pH (3) и температуры (4) по глубине Тихого океана

1.4.7.КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ МЕТАЛЛОВ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Скорости коррозии углеродистых и низколегированных сталей, а также чугунов в морской воде отличаются незначительно. Скорость коррозии углеродистой и низколегированной стали в морской воде при полном погружении и длительных испытаниях колеблется в пределах 0,08—0,12 мм/год, и максимальный глубинный показатель для стали без окалины составляет 0,3—0,4 мм/год. Уже после годичной выдержки достигается достаточно постоянное во времени значение скорости коррозии. Введение легирующих элементов до 5 % в сталь мало влияет на скорость коррозии. Исключение представляет хром, начиная от 5 % хрома сильно растет местная коррозия стали. Легирование стали одной медью в условиях морской коррозии в отличие от атмосферной коррозии не дает положительных результатов./

Нержавеющие стали в морской воде при достаточно сильной аэрации обладают высокой стойкостью к общей коррозии, однако склонны к сильной местной коррозии, особенно в застойных зонах, ограничивающих аэрацию. Различные марки нержавеющих сталей довольно сильно различаются по скорости развития местной коррозии. Наиболее устойчивы хромоникелевые стали аустенитного класса, дополнительно легированные молибденом, а наиболее подвержены местной коррозии простые хромистые стали. В спокойной морской воде нержавеющие стали, не легированные молибденом, не имеют преимуществ перед углеродистыми сталями по склонности к местной коррозии. Однако в быстродвижущейся морской воде местная коррозия углеродистой стали будет возрастать; а коррозия нержавеющей стали — значительно снижаться. Так, максимальная скорость образования питтинга на стали марки 1Х18Н9 в спокойной морской воде была около 1,85 мм/год, в то время как при скорости движения морской воды 1,2—1,5 м/с развитие местной коррозии снижалось до 0,09-0,1 мм/год.

Сплав	Т1	Т1-6А1-4У	ГП-13У-11Сг-3А1
Скорость коррозии, мкм/год	7,4	11,2	9,7

Сплав	ТГ	Т1-5А1-38п	Т1-7А1-2МЪ-1Та
Скорость коорозии, мкм/год	7,4	5,6	4,1

Титан обладает отличной стойкостью к струевой и кавитационной коррозии в морской воде. Высокую стойкость к эрозионной коррозии показали сплавы Ti— 6A1-4V и Ti-7A1-2NЬ-1Та. Титан обладает высокой

стойкостью к питтинговой, щелевой и межкристаллитной коррозии. Он не корродкрует под слоем отложений и лакокрасочных покрытий. В последние годы проводятся обширные исследования коррозионного растрескивания титановых сплавов в морской воде, причем особое внимание уделяется сплавам Ti-6A1-4У; T1-6A1-6V-2Sn; T1-3Cu; T1-7A1-2Nb-1Ta и TI-8Mo-8V-2Fe-3- A1

Безусловные достоинства титановых сплавов — высокая стойкость к общей коррозии, локальным видам коррозионного разрушения в морской воде в сочетании с высокой механической прочностью, малой по сравнению со сталью плотностью, и др. делают титан и его сплавы весьма перспективным конструкционным материалом для ответственных морских сооружений. Титан не лишен некоторых недостатков, к которым относится его низкая стойкость к биологическим формам коррозии, а также его способность интенсифицировать коррозию других металлов, находяшихся с ним в контакте.

1 .5. Коррозия в двухфазных средах.

За критерий коррозионной агрессивности скважины нельзя брать только количество добываемой воды – необходимо учитывать соотношение воды и углеводородной фазы. Величина водонефтяного отношения для конкретных месторождений может быть использована в качестве специфического параметра для характеристики и прогнозирования коррозии на нефтепромыслах.

Известно, что влияние природы и концентрации солей в водном растворе может быть различным. В этом плане равновесие между карбонатом и бикорбанатом и двуокисью углерода имеет определенное значение. Двууглекислые соли кальция или магния при разложении по реакции $Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3+CO_2+H_2O$ образует осадок углекислых солей в виде защитного слоя на поверхности металла CO_2 в воде приведенная реакция идет в обратном направлении, осадок не выпадает, и даже ранее выпавший осадок может раствориться, и защитный слой разрушается.

В жесткой воде образование защитной известковой пленки более вероятно, чем в мягкой поэтому жесткие воды менее агрессивны, чем мягкие. Мягкую воду часто удается сделать менее агрессивной, добавляя в нее известь, однако в присутствии кислых газов разность в скорости коррозии в жесткой и мягкой воде значительно уменьшается.

Исследование влияния ионного состава водных растворов на коррозию стали марки 20 было проведено в работе []. На рис. Представлены результаты исследования скорости коррозии стали 20 в 1 н растворах KBr, KCl, Na_2SO_4, а также HCOOH и CH_3COOH. Если в растворе не содержится сероводород, скорость коррозии стали возрастает в последовательности KBr, KCl, Na_2SO_4, HCOOH, CH_3COOH. Сероводород во всех исследованных растворах увеличивает скорость коррозии. Эффект стимулирования (146%) наиболее высок в растворе, содержащем хорошо адсорбирующие анионы брома, а в растворах KCl и Na_2SO_4, адсорбционная способность анионов которых различна, эффект стимулирования одинаков (58%). Отсюда был сделан вывод, что нет связи между адсорбционной спосбностью анионов и стимулированием сероводородов скорости коррозии. Видимо в контролирующей стадии коррозионного процесса принимают участие как сероводород, так и анионы раствора[].

Исследования влияния катионного состава солей в водных сероводородсодержащих растворах хлоридов на степень охрупчивания углеродистой стали показало, что в растворах NaCl, LiCl, KCl сталь охрупчивается в большей степени, чем в растворах $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$. Это может быть связано с меньшей растворимостью сероводорода в электролитах второй группы солей.

Как известно, в солевых растворах сероводород охрупчивает сталь при всех значениях pH, однако степень охрупчивания зависит от pH раствора. В растворах Na_2SO_4, NaCl, NaBr, NaJ, смещающих значение pH раствора в кислую область, степень охрупчивания стали больше, чем в растворах Na_2S, Na_2CO_3, подщелачивающих раствор. Степень охрупчивания в первой группе растворов составляет 50 – 55%, во второй 15 – 20%.

Соли, обеспечивающие устойчивое содержание pH в щелочной области, значительно уменьшают степень охрупчивания даже при высоких содержаниях HS и H_2S в растворе. В присутствии солей натрия различного анионного состава Na_2CO_3, Na_3PO_4, повышающих pH среды, скорость коррозии заметно уменьшалось, а при наличии в водных растворах солей щелочных металлов KCl NaCl, Na_2SO_4, NaBr, понижающих pH среды, скорость коррозии интенсивно повышалось[].

С увеличением концентрации NaCl до 200 г/л содержание растворенного

сероводорода падает почти линейно примерно 3,8 до 1,7 г/л. Это измерение концентрации сероводорода без учета влияния ионов хлора на коррозионный процесс должно было бы привести к замедлению скорости коррозии. Максимум скорости коррозии и водопроницаемости приходится примерно на 2 – 3 % минерализации, а увеличение концентрации NaCl более 3% приводит к заметному торможению водопроницаемости и скорости коррозии, которые меняются симбатно. Таким образом, влияние NaCl на скорость коррозии и водородопроницаемость двоякое в зависимости от его содержания.

При обычных температурах увеличение содержания кислорода в нейтральной водной среде сначала ускоряет коррозию стали, а после достижения определенной, критической концентрации кислорода скорость коррозии падает. Известно, что в перемешиваемой дистиллированной воде критическая концентрация кислорода равна 12 моль/л. В присутствии солей и при повышении температуры критическая концентрация кислорода растет, а при больших скоростях потока – уменьшается.

Это было экспериментально показано в работе в работе [] : степень охрупчивания стального цилиндра при увеличении скорости его вращения в сероводородосодержащей буровой промывочной жидкости (БПЖ) непрерывно увеличивалась в случае отсутствия абразивных частиц, а при наличии в БПЖ гематита становилась ничтожно малой при достаточно больой скорости вращения стального цилиндра (рис.).

Наличие углеводорода в двухфазной среде вносит определенные закономерности в коррозионный процесс и наводороживание стали. Влияние углеводродов в двухфазной среде определяется многими факторами. Главные из них следующие: количественное соотношение фаз, характер их распределения, скорость перемешивания, природа и физико – химические свойства углеводородов и др. Углеводороды могут оказывать как стимулирующие, так и замедляющее влияние на скорость коррозии. Увелиение содержания воды в двухфазной перемешиваемой системе приводит к росту агрессивности среды, наиболее резко при содержании воды 50 – 60% (рис.); в присутствии ионов хлора скорость коррозии также растет, однако начиная с 50% воды, рост скорости коррозии замедляется. Влияние ионов хлора определяется, по видимому, конкурирующим

воздействием адсорбции углеводородов и ионов хлора. Повышение температуры приводит к смещению максимума скорости коррозии в строну большего содержания влаги.

Представляет интерес влияние характера сероводородсодержащего потока на скорость коррозии и степень охрупчивания. При испытании неподвижных образцов в сероводородсодержащем потоке, перемешивание которого осуществляли барботированием сероводородом, коррозия проходит через максимум при 353 К, и она значительно ниже, чем на вращающих образцах.Скорость коррозии определяется температурой и режимом течения потока, а степень охрупчивания зависит только от температуры.

Было проведено исследование влияния сероводорода на скорость коррозии стали 20 кп в потоке воды. Скорость коррозии определяли в процессе электрохимических исследований, а также по потере массы железа в результате татирования раствора. Сопоставление результатов показало, что в отсутствии сероводорода скорости коррозии, определенные обоими способами, совпадают с достаточной точностью, однако насыщение раствора сероводородом приводит к резкому расхождению результатов. Скорость коррозии, определенная по результатам татирования, оказалась значительно больше, чем определенная по результатам электрохимических исследований. Это расхождение между величинами скорости коррозии может быть объяснено взаймодействием со сталью продуктов окисления сероводорода кислородом воздуха. В результате окисления сероводорода образуется коллоидный раствор серы, о чем свидетельствуют мутность растворов и результаты их качественных реакций с пиридином. Это подтверждает термодинамическую возможность окисления сероводорода в данных условиях с образованием сульфатов и элементарной серы и способности серы реагировать со сталью, образуя сульфиды.

С повышением содержания воды в нефтяной эмульсии снижается отрицательное влияние сероводорода. Например, если сероводород в практической безводной нефти снижает предел усталости стали от 250 до 160 Мпа, а в нефти с 44% - ным содержанием воды с 180 до 160 Мпа, то наличие сероводорода в пластовой воде без нефти снижает предел усталости с 60 до 50 Мпа.

Тип эмульсии зависит не только от объемных соотношений электролит – углеводород, но и от природы углеводорода. Углеводороды парафинового ряда, октан и гексадекан способны образовывать эмульсии вода в масле при содержании углеводорода тем меньше, чем выше молекулярная масса углеводорода. Так, октан заметно снижает электропроводность системы при 50%, гексадекан уже при 25%. Однако уменьшение электропроводности системы не исключает воздействие на металл электролита, так как соударение мицеллы о металл приводит к ее разрушению и смачиванию металла электролитом.

Нефть обладает высокой смачиваемостью поверхности металла при наличии в ней нафтеновых кислот, повышающих ее адсорбционную способность. Адсорбционная способность нефти выше, чем у индивидуальных углеводородов. Адсорбционная способность углеводородов растет увеличением молекулярной массы и располагается в ряд нефть>октан>бензол>циклогексан.

При малых концентрациях углеводороды обладают лучшей смачиваемостью поверхности стали, чем при больших. При больших концентрациях углеводородов уменьшается скорость коррозии в связи со снижением проводимости среды.

Степень агрессивности самих углеводородов зависит от температуры возгонки. Наибольшая скорость коррозии наблюдается во фракциях, кипящих при температурах 363 – 373 К.

Углеводороды могут изменять кинетику электрохимических реакций в зависимости от анионного состава электролита и концентрации ионов водорода. В растворе хлористого натрия и в растворе уксусной кислоты в присутствии индивидуальных углеводородов октана, бензола, циклогексана наблюдалось увеличение коррозионных потерь. Это объясняется наличием растворенного кислорода в углеводородах, что приводит к повышения содержания кислорода в системе и увеличению доли коррозионного процесса, протекающего с кислородной деполяризацией []. Увеличение коррозионных потерь в растворе хлористого натрия составляло в среднем 20 –30%, а в водных растворах уксусной кислоты скорость коррозии возрастало заметнее, чем в растворе хлористого натрия. Наводороживание в присутствии сероводорода в обоих растворах уменьшается, что в работе [] объясняется связыванием кислородом адсорбировавшего водорода по реакции $\frac{1}{2} O_2 + 2H_{адс} \rightarrow H_2O$. В сероводородсодержащих растворах NaCl количество диффузионно–подвижного водорода достигало 2,2 см /100 г.

Введение малых добавок – 6,25% октана, циклогексана и нефти привело к его снижению до 1,2; 1,0; 1,4 см /100 г соответственно []. Бензол при этой концентрации оказывал меньшее влияние, однако в связи с более высокой растворимостью сероводорода в бензоле, чем в октане и тем более в циклогекводного

Тема 2. Металлические покрытия

Защита от коррозии металлических конструкций и оборудования нефтяной и газовой промышленности – сложная задача в связи с их высокой металлоемкостью и значительной агрессивностью промышленных атмосфер и технологических сред, а также со сложным косплексом требований- к конструкционным материалам. Резерв экономии дефицитных и дорогостоящих материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью, — использование их в виде металлических покрытий или плакирующих слоев, что позволяет получать материал, сочетающий свойства основы и покрытия. В нефтяной и газовой промышленности защитные покрытия используют для защиты конструкций от коррозии в атмосферных условиях и в условиях агрессивных технологических сред, а также для предотвращения развития специфических видов коррозионного разрушения — коррозионного растрескивания, водородного охрупчивания, язвенной и межкристаллитной корозии. Эффективно применение металлических покрытий для повышения прочности стали в коррозионно-активных средах при циклических и динамических силовых воздействиях и для работы в условиях гидрогазоабразивного потока.

Выбор материала покрытия зависит от условий эксплуатации изделий и предъявляемых к нему требований.

В качестве плакирующего слоя или покрытия используют высоколегированные стали или дефицитные металлы, обеспечивающие необходимые физико-химические и механические свойства поверхности. Так как толщины металлических покрытий и плакирующих слоев незначительны и не превышают 1—2 мм, использование биметаллических материалов позволяет сэкономить высоколегированные стали и дефицитные цветные металлы.

В качестве исходных данных для обоснования выбора металлопокрытия может служить относительное соотношение стоимости и срока. службы металлов.

В группу самой низкой стоимости входят свинец, цинк, медь, железо. Никель, кадмий составляют промежуточную группу, к дорогостоящим относятся серебро, палладий, золото. Экономическая целесообразность.

применения алюминия взамен цинка определяется не только повышенной коррозионной стойкостью в большинстве коррозионно-активных сред нефтяной и газовой промышленности, но и снижением экономических затрат на применяемый материал. Так, соотношение цен цинка и алюминия составляет 16,3. Учитывая соотношение плотностей, получаем, что при одной и той же толщине алюминий значительно дешевле цинка. Технико-экономические затраты, связанные с использованием покрытия, в значительной степени зависят от способа нанесения его на изделия. При выборе способа исходят из технологических возможностей нанесения покрытия на конкретное изделие для получения наилучших эксплуатационных свойств при минимальных экономических затратах. По методу нанесения различают физические, электрохимические и химические методы.

Группу физических методов составляют методы конденсации, плакирования, диффузионного насыщения, металлизации. К настоящему времени разработаны теоретические основы и создано оборудование для получения новых перспективных методов нанесения покрытий: плазменного, электронно-лучевого, ионной имплантации, детонационного.

К электрохимическим относятся методы получения покрытий под действием электрического поля: на катоде (цинкование, кадмирование, хромирование, никелирование, осаждение сплавов различного состава), анодное и анодно-катодное оксидирование (анодирование алюминия и его сплавов, микродуговая обработка); электрофоретическое и электростатическое осаждение порошковых материалов, нанесение комбинированных покрытий за счет сочетания процессов электролитического и электрофоретического осаждения.

К химическим относятся методы, связанные с взаимодействием поверхности металла с различными реагентами, приводящие к образованию защитных поверхностных пленок (фосфатирование, химическое никелирование, оксидирование железа и др.).

Важный резерв эффективного использования металлических покрытий - улучшение их антикоррозионных и специальных свойств при одновременном снижении толщины наносимого слоя. Это может достигаться за счет улучшения технологии процесса нанесения, последующей обработки покрытий в различных составах, нанесения многослойных покрытий, увеличения прочности сцепления с защищаемым металлом, снижения внутренних напряжений растяжения, степени наводороживания основы и покрытия в процессе их осаждения и др.

Вопрос 2.1. Применение металлических покрытий для защиты оборудования от атмосферной коррозии

Атмосферы нефтегазоконденсатных комплексов отличаются высоким содержанием газов, солей, агрессивных компонентов, и по характеру микроклиматических условий они относятся в основном к жестким и очень

жестким условиям. Разрушению под действием атмосферной коррозии подвергаются металлические нефтепромысловые сооружения и коммуникации, промысловые и магистральные нефтегазопроводы, сеть водоводов и резервуаров, морские нефтепромысловые сооружения, эстакады, кустовые площадки, индивидуальные основания, оборудование нефтегазоперерабатывающих заводов и др. Известно, что коррозия металлов в атмосферных условиях протекает под слоем влаги и определяется скоростью адсорбции или генерации на поверхности ионизированных частиц, способных вытеснять хемосорбированный кислород из поверхностного слоя металла. Для большинства конструкционных материалов наибольшее ускорение коррозионных процессов определяется наличием в атмосфере примесей сернистого газа, сероводорода, ионов хлора, а также загрязненностью воздуха пылью и аэрозолями, которые становятся центрами капиллярной конденсации влаги.

Влажность и температура, а также время контакта влаги с поверхностью существенно влияют на процесс коррозионного разрушения.

При практических расчетах скорости коррозионных разрушений относительно толстых покрытий (20мкм) и металлов можно пользоваться одними и теми же формулами и коэффициентами.

Была предложена физико-математическая модель процесса атмосферной коррозии и оценены скорости коррозионного разрушения металлов и покрытий на их основе с учетом факторов, оказывающих наибольшее влияние на процесс коррозии: температуры продолжительности существования фазовой пленки на металлах, поверхностной концентрации хлоридов и концентрации сернистого газа, а также были получены значения коэффициентов коррозии различных металлов в атмосферных условиях.

Скорость коррозии алюминия и его сплавов с ростом температуры снижается, что связано с формированием окисных пленок на поверхности алюминия.

В атмосфере $S0_2$ скорость коррозии не зависит от температуры для всех исследуемых материалов, кроме стали: температурный коэффициент для меди, цинка, кадмия, алюминия, АМц равен нулю. Металлы по увеличению скорости коррозии с ростом температуры располагаются в такой последовательности:

в чистой атмосфере $К_{A1} < К_{AMц} < KCU < К_{Zn} < К_{Cd} <$ Кстали;

в атмосфере при наличии хлоридов $К_{CU} < К_{A1} < К_{AMц} < К_{Zn}$, Kcd < Кстали;

в атмосфере с SO_2 $K_{Al} < K_{AMц} < K_{Cu} < K_{Zn} < K_{Cd} <$ Кстали/

Зависимость скорости коррозии различных металлов от концентрации сернистого газа в атмосфере приведена на рис. 18.

Приведенные данные показывают наиболее перспективные направления поиска состава защитных покрытий для повышения долговечности конструкций в атмосферных условиях с учетом конкретных аэрохимических и метеорологических факторов.

Способ противокоррозионной защиты стальных конструкций и оборудования зависит от требуемого срока службы и агрессивности

атмосфер. Во всех случаях сталь обнаруживает наименьшую коррозионную стойкость, и скорость коррозии стали при средней агрессивности атмосфер составляет 25—35 мкм/год, а при жестких условиях превышает 100 мкм. Большинство стальных конструкций в атмосферных условиях необходимо защитить покрытиями, наносимыми на углеродистую или низколегированную, сталь, что дает возможность обеспечить более долговременную защиту. Наиболее широко используют металлические покрытия на основе алюминия и цинка, значительно повышающие срок службы металлических конструкций в атмосферных условиях. Скорость коррозия рассматриваемых покрытий следующая.

Покрытие	Алюминиевое	Цинковое
Скорость коррозии, мкм/год, в атмосфере:		
средней	0,5-1	2-4
жесткой	2-5	5-10

В табл.8 приведены данные по минимальной долговечности покрытий в условиях атмосферной коррозии.

На рис. 19 приведена характерная кривая скорости коррозии оцинкованной стали на открытом воздухе. Степень защиты покрытием оценивается по площади пораженной поверхности в зависимости от продолжительности испытаний. По данным американских— исследователей, срок службы покрытия определяется числом лет до появления ржавчины на 50 % поверхности, покрытой цинком.

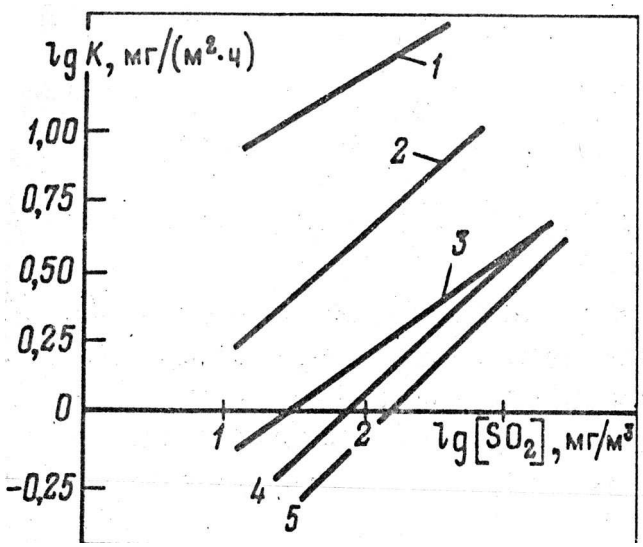


Рис. 18. Зависимость скорости коррозии различных металлов от концентрации сернистого газа в атмосфере: 1 — железо; 2 — кадмий; 3 — цинк; 4 — сплав.АМЦ; 5—медь

Применение кадмиевых покрытий ввиду высокой стоимости и дефицитности ограничено, их используют в основном в хлорсодержащих средах при условии, что значительный защитный эффект достигается при небольшой толщине слоя. В промышленной атмосфере скорость коррозии кадмия сопоставима со скоростью коррозии цинка, в приморской атмосфере

тропических районов она в 1,5—2 раза ниже. Коррозионная стойкость металлических покрытий в атмосфере зависит от поверхностных защитных пленок, формирующихся на металле под действием аэрохимических и метеорологических условий, их морфологии, а также от состава продуктов коррозии, которые зависят в свою очередь от примесей в атмосфере.

.Если эти пленки плотные нехорошо сцеплены с поверхностью металла, то они действуют как защитные слои и препятствуют дальнейшему доступу коррозионных агентов к поверхности металла.

Таблица 8. Минимальная долговечность покрытий, годы

Покрытие	Толщина, мкм	Характеристика атмосферы	
		средняя	жесткая
Цинковое	40	6	2
	80	12	5
	120	20	7
	160	25	10
	200	35	15
Алюминиевое	80	Используется с дополнительным покрытием	
	120	20	12
	160	25	20
	200	35	25
	300	50	35

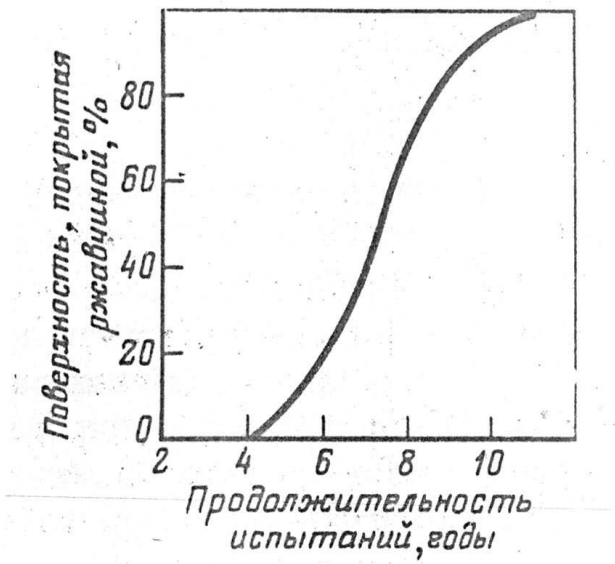


Рис 19. Зависимость степени покрытая поверхности образца ржавчиной от продолжительности испытаний

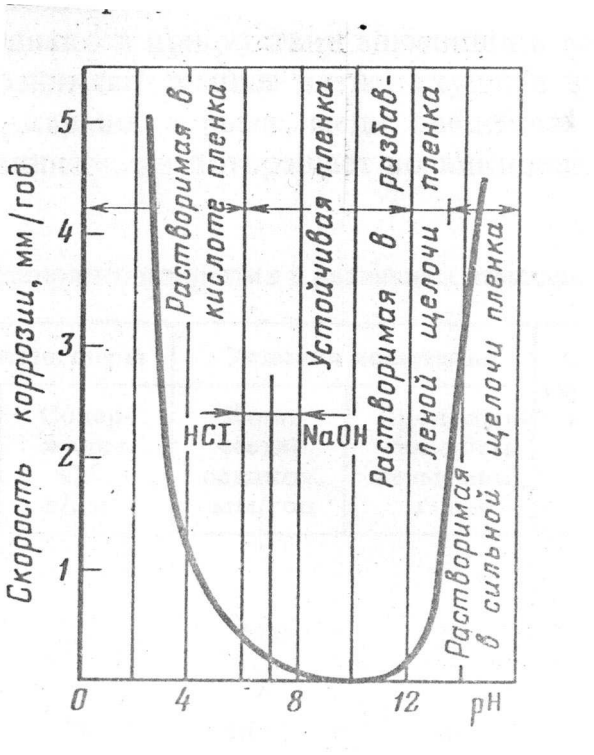


Рис. 20. Зависимость устойчивости пленки и скорости коррозии цинка от pH среды

На рис. 20 приведены данные о влиянии pH обогащенных кислородом растворов на скорость коррозии цинка.

В атмосфере сухого воздуха на поверхности цинкового покрытия образуется слой окиси цинка, переходящий в присутствии влаги в гидроокись, а затем в карбонаты и сульфаты. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что преобладающими компонентами в продуктах коррозии цинка являются соединения типа

$ZnCO_3 \cdot Zn(OH)_2$ и $2ZnC0_3$-$3Zn(OH)_2$

Наиболее плотные пленки с высокой защитной способностью дает форма Zn (OH) (l,6 - 1,4) $C0_3$(0,2 - 0,3)H2O, кристаллизующаяся в слой неупорядоченной структуры.

Скорость коррозии цинкового покрытия в чистой атмосфере растет с увеличением продолжительности испытания тем значительнее, чем выше влажность атмосферы. При толщине цинкового слоя 39 мкм скорость коррозии составляет 4 мкм/год при влажности 50-70 % и 90 мкм/годпри влажности 100 %. Сличив кислых примесей в атмосфере, особенно двуокиси серы, препятствует образованию защитных пленок на цинковом покрытии. При этом скорость разрушения возрастает с увеличением концентрации SO_2, а также при совместном содержании в атмосфере сернистого газа и хлора (табл.9).

Легирование цинковых покрытий позволяет расширить возможности их использования в агрессивных атмосферах.

Так, легирование цинковых покрытий Mg, Al, Ti позволяет •повысить их коррозионную стойкость, особенно в хлорсодержащих средах. Получило применение цинковое покрытие, легированное различными металлами в количестве, %: 0,05- Mg, 0,01 —Fe, 0,1 -Al.

Исследование влияния легирующих добавок на свойства цинкового покрытия, полученного из расплава, показало, что Cd и Sn не влияют, а Cu увеличивает толщину покрытия, при этом в присутствии Cu и Cd

увеличивается устойчивость цинкового покрытия в атмосферных условиях. Алюминий, введенный в расплав до 0,25 %, вызывает резкое снижение толщины покрытия и коррозионной стойкости, но увеличивает пластичность биметалла. При одновременном содержании меди и алюминия в цинковом покрытии медь при содержании более 0,02 % подавляет действие алюминия, и стойкость оцинкованной стали в атмосферных условиях повышается. Однако в присутствии алюминия в атмосфере с высокой влажностью возникают темные пятна, ухудшая внешний вид изделия. Добавка олова, кадмия, сурьмы, меди, введенных в расплав вместе с алюминием и свинцом, предотвращает возникновение темных пятен. Высокой коррозионной стойкостью обладают цинковые покрытия, легированные железом.

Таблица 9. Скорость коррозии цинкового покрытия в различных атмосферах

Тип атмосферы	Характеристика атмосферы			Условия испытания		Скорость коррозии мкм/год
	pH	Содержание SO_3 г/дм^3	Содержание Cl^- г/дм^3	Кол-во осадков, мм/год	Продолжительность испытаний, г.	
Промышленная (вульвич)	4,8	163	35	500	5	3,8
Сельская (Лентид-Уэлс)	6,5	32	78	1810	4	3
Морская (Калшот)	6,9	37	133	759	3	3,35
Сильно промышл. (Шеффолд)	4,3	86	88	600	2	14,6

По данным института "Айрон энд Стил", средний срок службы цинковых покрытий, содержащих 10% Fe, составляет 5,4 года, а покрытий, содержащих после термообработки 20% Fe, - 8,1 года.

В табл. 10 приведены данные по влиянию термической обработки, увеличивающей содержание железа в сплаве покрытия, на долговечность цинк-железного покрытия.

Такое влияние железа на коррозионное поведение цинкового покрытия

связано с изменением электрохимических характеристик сплава в зависимости от его структуры.

Анализ зависимости поляризуемости цинковых покрытий от содержания в них железа показывает влияние структурных составляющих. сплавов. В однофазной области твердого раствора процесс коррозионного разрушения контролируется скоростями анодной и катодной реакций, и скорость коррозии составляет 0,05 г/(м^2 • ч). Наибольшая коррозионная стойкость приходится на область диаграммы железо — цинк, содержащей 8-17 % цинка, что связано, по-видимому, с появлением Г-фазы, являющейся химическим соединением на базе твердого раствора, стехиометрический состав которого соответствует формуле Fe_3Zn_{10}. Наличие химического соединения вызывает увеличение перенапряжения катодного процесса более значительное, чем для чистого цинка. Скорость коррозии сплава при содержании 8,5 % цинка составляет 0,02 г/(м^2 ч), а при 17,3%-0,01 г/(м^2 ч).

Таблица 10. Срок службы покрытия

Тип цинкового покрытия	Режим термической обработки		Содержание железа, %	Срок службы до появления ржавчины на 5% поверхно-сти образца, годы
	Т,°С	Время, мин		
Металлизационное	Без обработки		-	4,0
	450	30	12,1	3,3
	650	60	16,5	3,8
Электролитическое	Без обработки		-	3,8
	450	30	11,0	3,6
	450	60	7,2	3,1
	650	30	17,6	6,0
	650	60	18,3	4,0
Получено из расплава	Без обработки		3,2	3,4
	450	30	8,3	3,3
	450	60	8,3	3,2
	650	30	17,4	4,8
	650	60	18	4,9

Дальнейшее увеличение содержания до 80 % цинка приводит к

уменьшению катодной поляризуемости на 200—250 мВ и некоторому увеличению скорости коррозии. Разница в поведении цинковых покрытий, полученных различными методами, в данном случае, вероятнее всего, связана с толщиной слоя и массой на единицу поверхности, однако следует отметить, что при одинаковой толщине различие в пористости, составе, структуре, однородности слоя, предварительной подготовке поверхности, несомненно, может оказывать влияние на защитную способность металлических покрытий. Скорость коррозии цинковых покрытий, полученных электролитическим методом из разных электролитов, следующая.

Метод получения покрытий	Из цианистого электролита			Из сернокислого электролита		
Толщина покрытия, мкм	7	15	30	7	15	3
Скорость коррозии, мкм/год.....	4	6	6,6	6,6	7,6	8,9

Такая разница скоростей коррозии связана со структурой осадка. Ориентировка кристаллов и текстура осадка существенно влияют на защитную способность покрытий. Скорость растворения гексагонального плотно упакованного α-СО в 1 н. H_2SO_4 для разных кристаллитов возрастает в последовательности (0,001) < (1011) < (1120) < (1010), а для цинка (0,001) < < (1010).

К подобным выводам приходят в результате проведения сравнительных испытаний цинковых покрытий, полученных при различных условиях осаждения.

Наиболее высокими защитными свойствами обладают покрытия с преимущественной ориентацией кристаллов плоскостью 0001 и текстурой с меньшим рассеянием.

По данным японских исследователей, высокой коррозионной стойкостью обладают цинковые покрытия, полученные из расплава, содержащего, %: 8А1, 0,1 — 0,6Zr и следы Мо. При этом содержание (%) А1иZr в составе сплавов определяют по уравнению А1(3,5—5,0) + + Zr*x*, где *x* от 5 до 15. Для защиты от атмосферной коррозии эффективным оказалось покрытие типа "Галфан" на основе сплавов Zn—А1 (5 % А1) с добавлением миш-металлов (La + С1), которые увеличивают сцепление и коррозионную стойкость в 2 раза по сравнению с нелегированными цинковыми покрытиями. Покрытие "Галфан" наносится на сталь горячим цинкованием с последующим быстрым охлаждением с целью закалки и получения гомогенной структуры. Такое покрытие обеспечивает эффективную защиту стали, обладает высокой пластичностью (при изгибе на 180° растрескивание покрытия не наблюдается).

В промышленных атмосферах, загрязненных H_2S, $S0_2$, продуктами горения, более стойкими оказываются алюминиевые покрытия. Высокая коррозионная стойкость алюминированной стали в серосодержащих атмосферах и отсутствие сезонного воздействия (увеличения скорости

коррозии в зимний период, когда содержание сернистого ангидрида в атмосфере резко увеличивается), позволяет считать алюминированную сталь перспективным материалом по сравнению с оцинкованной для облицовки кожухов трубопроводов и коммуникаций на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. При этом эффективность защиты стали в атмосфере влажного сернистого газа увеличивается в 1— 8 раз, в морской атмосфере в 6—7 раз. Проводили исследования стали с алюминиевым покрытием, полученным методом электрофоретического осаждения с последующей прокаткой, на стойкость в атмосферных условиях.

Коррозионную стойкость указанного покрытия изучали в промышленной, сельской--и- морской атмосферах, характеристика которых приведена в табл. 11.

Для выявления механизма защиты стали алюминиевым покрытием было проведено определение полярности электродов в средах, имитирующих различные атмосферные условия. Промышленную атмосферу моделировали раствором состава 0,01н. H_2SO_4 + 0,1н. H_2O_2, морскую атмосферу - 0,1н. NaC1,сельскую-H_2O.

Анализ результатов лабораторных испытаний показал, что во всех исследованных средах алюминиевое покрытие служит анодом по отношению к стали, что предполагает электрохимическую защиту стали алюминием. Анализ данных, характеризующих среды, в которых проводили натурные испытания алюминированной стали, показывает, что на Батумской и Звенигородской коррозионных станциях загрязненность атмосферы хлоридами минимальная. Наибольшая загрязненность хлоридами наблюдается в условиях северной морской атмосферы. В промышленном районе Москвы наблюдается наибольшая загрязненность $S0_2$, а также пылью.

Таблица 4. Характеристика атмосфер

Коррозионная среда	Наличие в среде		Группа агрес-сивности
	хлоридов, мг/ ($м^2$• сут)	802,мг/м 3	

Промышленная атмосфера (Москва)	1,8-2,0	0,214	Очень жесткая
Сельская атмосфера (в районе Звенигорода)	0,18	0,0107	Средняя
Северная морская атмосфера (Дальнозеленецкая станция)	14,0	0,013	Очень жесткая
Южная морская атмосфера (район Батуми)	1,0	0,053	То же

Учитывая, что скорость коррозионного разрушения непосредственно зависит от продолжительности пребывания влаги на поверхности металла, при определении скорости коррозии астрономическое время испытания пересчитывали на фактическое время пребывания пленки на поверхности образца.

Это время для районов северной и Батумской коррозионных станций составило за год 2500 ч, а для коррозионных станций Москвы и Звенигорода 2250ч.

Коррозионную стойкость алюминированной стали исследовали на образцах размером 50 х 100 мм с толщиной слоя покрытия 40-50 мкм.

Для сравнения коррозионные испытания проведали и на стальных --- образцах без покрытия.

Для нанесения алюминиевого покрытия использовали алюминиевый порошок, содержащий в виде примеси, %: 0,3 Fe, 0,6 Si, 0,6 Al_2Оз .Покрытие наносили на листовую сталь марки 0,8 кп.

Образцы устанавливали на открытых стендах и выдерживали в атмосферных условиях в течение 3 лет. Коррозионную стойкость определяли по потере массы и визуальное оценкой состояния поверхности образцов пойле испытания. Одновременно оценивали коэффициент торможения коррозии алюминиевого покрытия.

Сталь без покрытия обладает низкой коррозионной стойкостью во всех исследуемых атмосферных условиях, и потеря массы во времени имеет тенденцию к увеличению (рис. 21, а).

Наибольшую скорость коррозионного разрушения наблюдали в

промышленной и северной морской атмосфере. Визуальный осмотр непокрытых образцов показал их сильное разрушение с глубокими язвенными поражениями, а в некоторых случаях произошло разрушение образцов.

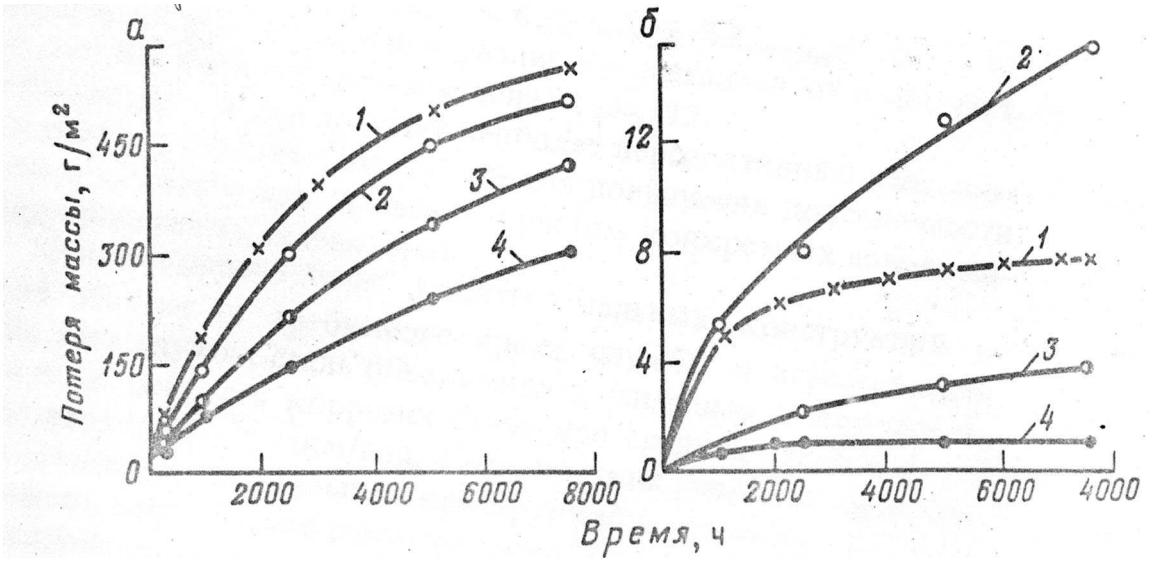


Рис. 21. Скорость коррозии стали марки 0,8 кп (*а*) и алюминированной стали (*б*) в атмосферных условиях:

1 — промышленная атмосфера; 2 — северная морская атмосфера; 3 — южная морская атмосфера; 4 — сельская атмосфера

электролита состава (г/л):

$ZnCl_2$ ~ 150 ± 20, $NiCl_2$ - 40 ± 10, .NH_4Cl - 150 ± 25 при pH= 3,75 ± 0,25.

Плотность тока. 10 А/дм^2. Добавка в электролит уксусной кислоты 20 г/л, салициловой кислоты 1 г/л, позволила повысить плотность тока до 25 А/дм^2, а при температуре 40°С и перемешивании — до 75—80 А/дм^2, при этом пластичность осадка возрастала. Полученное покрытие имело твердость 1600—3000 МПа, и содержание никеля в осадке составляло от 3,4 до 15,4 %. Коррозионные испытания длительностью 1500 ч проводились на покрытиях с толщиной слоя 40—50 мкм в условиях потока, движущегося со скоростью 1,5 м/с в минерализованной синтетической воде, содержащей сероводород и соответствующей по составу пластовым водам нефтяных горизонтов Татарии.

Ион	Cl^-	So_4^-	HCO_3^-	Ca_2^+	Mg_2^+	Na^++K^+
Содержание, г/л	106	0.04	0.09	14.5	2.5	4.8

Плотность воды при температуре 25 °С была равна 1,117 г/см В этих условиях коррозионная стойкость покрытий, содержащих) 3,5 % Ni, в 1,8-2 раза, а содержащих 11,5% Ni в 3,2—3,6 раз выше, чем нелегированных

цинковых покрытий. Легирование цинкового покрытия никелем повысило предел статической водородной усталости и снизило склонность стали к коррозионному растрескиванию в среде 3 %-ного раствора хлористого натрия, насыщенного сероводородом (pH 3,5), с добавлением 0,5 % уксусной кислоты. Предел критической деформации ер легированного покрытия по сравнению с нелегированным и непокрытой сталью увеличивается от 0,5 до 0,8%, а критическое напряжение ар в наружных волокнах образца изменялось от 1000 до 1600 МПа.

Легированное цинковое покрытие применяют для защиты резьбовых соединений насосно-компрессорных труб нефтяных и газовых скважин и особенно эффективно для сероводородсодержащих скважин.

Изучали влияние легирования гальванических цинковых и кадмиевых покрытий титаном. Осаждение покрытий вели из электролитов следующего состава:

Кадмиевое покрытие (температура 293—313 К, плотность тока 1-1,5А/дм)

Вещество.....	$CdSO_4$	NaOH	NaCN	$NiSO_4$	Декстрин
Содержание, г/л...	50-70	20-30	120-160	0,5-1,5	8-12

Кадмий-титановое покрытие (температура 281—295 К, плотность тока$А/дм^2$)

Вещество..	CdO	KCN	$(NH_4)_2S0_4$	Ti (металлический)	$NiSO_4$	Декстрин
Содержание, г/л...	20-30	100-130	20-30	0,2-0,6	1-2	5-10

Цинк-титановое покрытие (температура18 - 22°С, плотность тока 1 $А/дм^2$)

Вещество	ZnO	KCN	K_2S	KOH	K_2TiO_2	Глицерин
Содержание, г/л	12-15	50-65	2-4	125-145	0,4-0,7	2-4

Концентрацию титана в покрытии определяли фотоколометрическим методом по интенсивности окрашивания комплексного соединения, образующегося при взаимодействии четырехвалентного титана с органическим реагентом ДАМ.

Содержание титана в покрытии составляло для (Zn —Ti) — 0,4-0,63 %,(Cd-Ti) -0,09-0,18.

В табл. 16 приведены данные электрохимических исследований для Cd- и Cd-Ti-, Zn- и Zn- Ti-покрытий в растворе 30 г/л NaCI + 2,5 г/л H_2S при pH = 4,0-4,5, температура 293 ± 2 К. Толщина слоя покрытия составляла 10—

12мкм.

Поляризационные кривые снимали потенциодинамическим методом со скоростью развертки напряжения 1мВ/с.

Вопрос 2.2. механизм защитного действия покрытий.

Механизм защитного действия металлических покрытий в на водороживающих средах связан как с его экранирующим действием к потоку водорода, так и с электрохимическим поведением стали с покрытием. Основные факторы, определяющие защитное действие покрытий в наводороживающих средах, показаны на рис.22.

Экранирующий эффект покрытий связан в основном с их водородо-проницаемостью, зависящей от природы металла, его пористости и особенностей технологических условий нанесения. Поэтому водопроницаемость — один из основных критериев при выборе материала покрытий для защиты стали в наводороживающих средах, которая зависит от растворимости водорода в металле и диффузии его через покрытие.

По критерию водородопроницаемости эффективным барьером наводороживанию являются алюминий, цинк, медь, растворимость водорода в которых на два-три порядка ниже, чем у стали. Кадмиевые покрытия также обладают высоким экранирующим действием. Именно с этим связано использование кадмирования для предотвращения наводороживания образцов при изучении статической водородной усталости стали.

Плакирование или футеровка стали металлами, имеющими более низкую водородопроницаемость, используется для достижения водородоустойчивости стали при высоких температурах.

Структура покрытий, переходных зон, окисных пленок, формирующихся в процессе нанесения, оказывает существенное влияние на их защитный эффект при наводороживании. Большой интерес представляет изучение защитной способности покрытий, полученных диффузионным насыщением поверхности стали порошковыми материалами.

Рис. 22 Факторы, определяющие механизм защитного действия металлических покрытий

Водородопроницаемость покрытий зависит от их пористости. Для каждого способа нанесения покрытий существует определенная оптимальная толщина, обеспечивающая минимальную пористость покрытий. Пористость покрытий зависит от геометрии и размера пор, которые классифицируются как макропоры, микропоры и поры канального типа.

Снижение пористости металлических покрытий — важный резерв повышения защитных свойств. Для каждого способа нанесения существуют определенные технологические приемы, обеспечивающие снижение количества пор. Тип пор зависит от метода формирования покрытий и, следовательно, от структуры осажденного слоя. Микропоры характерны для структуры покрытии, полученных электролитическим методом, и степень пористости определяется режимом электролиза, влияющим на скорость роста кристаллов, предварительной обработкой поверхности, включением различных чужеродных частиц. Наличие механических загрязнений, облегчающих разряд водорода и затрудняющих разряд осаждаемого иона, способствует возникновению макропор в покрытии. Возникновение пор канального типа связано в основном с внутренними напряжениями, величина которых превосходит временное сопротивление разрушению покрытия и приводит к растрескиванию и образованию сетки трещин.

При электролитическом методе нанесения покрытия снижение пористости достигается при использовании блескообразующих и выравнивающих добавок, позволяющих получить плотные, мелкокристаллические осадки; тока переменной полярности; осаждения в ультразвуковом поле.

Многочисленные исследования показали, что осаждением в ультразвуковом поле можно не только увеличить скорость процесса за счет повышения плотности тока при цинковании и кадмировании в цианистых и кислых электролитах в 3—5 раз, а в цинкатных в 8 раз, но и получить покрытия минимальной пористости при меньшей толщине слоя. Для получения плотных цинковых и кадмиевых беспористых покрытий рекомендуется осаждение в ультразвуковом поле в электролите следующих составов и режимов:

Покрытие.....	Цинковое	Кадмиевое
Состав электролита, г/л:		
окись цинка.....	20—40	-
окись кадмия.....	—	30—40
цианистый натрий	50—120	75-100
едкий натрий.....	50-100	30-50
гипосульфит.....	5	-
сернокислый никель	—	1,0-1,5
ализариновое масло.....	-	5-30
Режим осаждения:		
температура, К	313	312--313
плотность тока, А/дм^2	16	15
частота ультразвука. кГц	22	20-22

Для получения никелевого покрытия используют электролит следую щегосостаба при pH = 5,5:

Компонент	$NiSO_4$	$7H_2O$	NaCl	H_3BO_3
Содержание, г/л	240		22	30

Режим осаждения	
Плотность катодного тока. А/дм^2	15
Температура, К	333

Улыразвуковая обработка снижает пористость покрытий (табл. 12).

Для получения плотных беспористых никелевых покрытий применяют также ультразвуковую обработку электролита, содержащего гидроокись никеля в виде мелкодисперсного золя

Механизм действия связан с диспергирующим и стабилизирующим влиянием ультразвуковой обработки на золь гидроокисных соединение никеля, образующихся в прикатодном слое.

Предварительная ультразвуковая обработка мелкодирперсного устойчивого золя гидроокиси никеля - вызывает резкое увеличение катодной поляризации в процессе осаждения никеля я увеличение

плотности покрытия. Положительный эффект снижения пористости достигается при определённом соотношении времени обработки на аноде и катоде. Для каждого вида покрытия есть оптимальная величина соотношения, выбранная в соответствии с применяемым электролитом. Реверсивный ток используется для снижения пористости покрытий при осаждении меди, цинка, кадмия, никеля.

Для покрытий, полученных из. порошковых материалов электростатическими электрофоретическим методом, пористость покрытия зависит в основном от методов последующего уплотнения порошка (прокаткой гидростатическим обжатием). Алюминиевое покрытие с пористостью 3-5% получают уплотнением прокаткой при толщине слоя порошка 20-25 мкм, а гидростатическим обжатием — не менее 400 МПа — при толщине слоя порошка 40—50 мкм. Для металлизационных покрытий порис.

Таблица 12. Влияние ультразвуковой обработки на пористость покрытий

Показатели	Покрытие							
	Никелевое				Медное			
Толщина покрытия, мкм	3	5	10	15	3	5	10	15
Число пор на 1 см при осаждении:								
без ультразвука	130	55	10	3	460	320	190	120
с ультразвуком	58	23	4	0	74	41	19	4

Вопрос 2.3. Применение металлических покрытий в хлорсодержащих средах [1]

Металлические покрытия, в основном алюминиевые и цинковые, применяют для защиты от коррозии в минерализованных водах, содержащих различные газы, а также в морской воде. В хлорсодержащих растворах как алюминий, так и цинк — аноды по отношению к стали, защищая ее электрохимически. Однако в процессе коррозии в результате поляризации или влияния других факторов возможно изменение знака покрытия. Такой эффект наблюдается для цинковых покрытий в горячей воде, особенно если в систему попадает кислород. Максимум скорости коррозии достигается в температурном интервале 338—343 К, что связано

со строением окисной пленки, отличающейся пористостью и обеспечивающей доступ кислорода к металлу. Совместно наличие кислорода и углекислоты в минерализованной воде значительно ускоряет коррозию цинкового покрытия (табл. 13). При этом мягкая и дистиллированная вода более агрессивна по отношению к цинку, чем жесткая, которая способствует образованию защитных пленок.

В растворах, содержащих хлориды и бикарбонаты, потенциал покрытия зависит от соотношения компонентов. Скорость коррозии оцинкованной стали в аэрированной пластовой воде, содержащей от 6 до 13 мг/ц сероводорода, составляет от 0,03 до 0,08 г/($м^2$ • ч), у незащищенной стали 4,22—6,20 г/ ($м^2$ • ч) . Срок службы оцинкованных НКТ увеличивается в 5—6 раз по сравнению с трубами без покрытия.

Таблица 13. Время до начала образования следов ржавчины при разном содержании CO_2

Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	Продолжительность испытаний, ч.	Время до начала образования ржавчины, ч	Концентрация CO_2 в растворе, мг/л	Продолжитель-ность испытаний, ч	Время до начала образования ржавчины, ч
Жесткая вода			Смешанная вода		
0	421	421	0	421	421
4	421	298	6	421	384
16	224	135	18	224	83
34	224	105	37	224	83
200	391	155			
790	391	16			

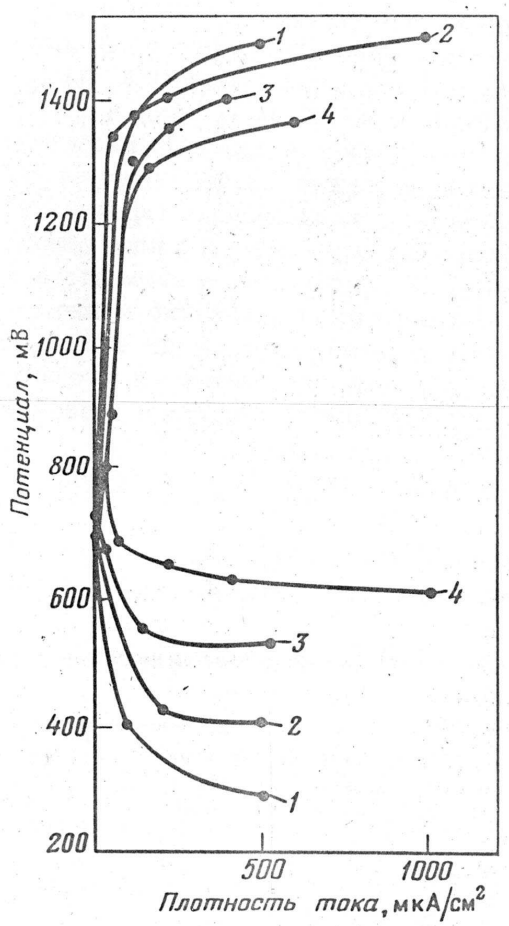
В морской воде на коррозию цинка оказывают влияние сульфаты и хлориды. В присутствии ионов хлора скорость коррозии увеличивается, однако одновременное наличие ионов магния и кальция замедляет коррозию, так как на цинке образуется защитный слой магниевых и кальциевых известковых отложений.

По данным фирмы "Юнион Карбайд Корпорейшн", скорость коррозии оцинкованной стали в морской воде составляет 64 мкм/год (Бристольский канал); 14,2 мкм/год *(в* доках Саутгемптона), в стоячей пресной воде — 10,4 мкм/год; при скорости потока пресной воды 0,15 м/с—21,1 мкм/год.

Защитные свойства цинковых покрытий в морской воде достаточно высоки, и оцинкованную сталь широко используют для защиты от коррозии стальных сооружений, морских нефтепроводов. Эффективно применение цинковых покрытий для защиты от коррозии стальных опор нефтепромысловых сооружений. По данным литературных источников,

диффузионное цинкование позволяет повысить коррозионную стойкость стальных опор в зоне переменного смачивания (0,5 м над водой), где стойкость незащищенной стали наименьшая; при этом скорость коррозии составляет для оцинкованной стали 5—10 мкм/год, для незащищенной 300 мкм/год. 15-летний опыт эксплуатации труб с диффузионным цинковым покрытием на морских нефтепромыслах Нефтяные камни и о. Артема показал эффективность этого вида защиты. Алюминиевые покрытия позволяют повысить защитные свойства стали по сравнению с цинковыми в хлорсодержащих растворах в 2—3 раза. По данным лаборатории морского флота США, металлизационные алюминиевые покрытия толщиной 120 мкм обеспечивают долговечность защиты в морской воде до 10 лет, в сочетании с однослойным виниловым лаком—до 12 лет.

Специфика поведения алюминиевых покрытий в хлорсодержащих средах связана с наличием пассивной пленки, возможностью открытого контакта алюминия с железом в порах покрытия и разрушающим действием ионов хлора на оксидную пленку. По отношению к незащищенной стали независимо от способа нанесения алюминиевые покрытия служат анодом в среде 3 %-ного раствора NaCl. Защитная способность алюминиевых покрытий в хлорсодержащих средах существенно зависит от способа их нанесения.



На рис. 23 приведены поляризационные кривыые в 3 %-ном растворе NaCl алюминиевых покрытий; .полученных вакуумным способом из порошковых материалов электрофоретическим и электростатическим методами с последующим уплотнением. Толщина слоя (электростатического и электрофоретического) покрытия составляла 22 — 30 мкм, вакуумного 10 — 12 мкм.

Рис. 2S. Поляризационные кривые покрытий в среде 3%-го раствора NaCl

1— электрофоретическое; 2 — электростатическое; 3 — А1 99,9; 4 — вакуумное

Анодная поляризация алюминиевых вакуумных покрытий в 3 %-ном NaCl незначительна, что указывает на сравнительно легкий процесс анодного растворения в присутствии галогенов. Покрытия, полученные из порошковых материалов, имеют

плотные и толстые окисные пленки, вызывающие более значительную анодную поляризацию. Анодная кривая обратного хода для всех исследуемых покрытий смещается в отрицательную сторону, причем для электрофоретического покрытия на 40—50 мВ, вакуумного и электростатического — на 60 — 70 мВ. Эти данные свидетельствуют о различной защитной способности окисных пленок, имеющихся на алюминиевых покрытиях.

Фактор защитного действия окисных пленок на алюминиевом покрытии приобретает особое значение в связи с различными технологическими параметрами получения, а также возможностью варьирования химическим составом, особенно в случае получения покрытия за счет порошковых материалов.

Катодное поведение электростатических и электрофоретических алюминиевых покрытий подобно поведению чистого алюминия. Они сильно поляризуются уже при малых плотностях тока и имеют достаточно высокое перенапряжение выделения водорода. Электрофоретические алюминиевые покрытия обладают наибольшим значением перенапряжения водорода по сравнению с покрытиями, полученными способом электростатического и вакуумного напыления. При получении покрытий іі3 порошковых материалов на электрохимические свойства

Вопрос 2.4. Коррозионная стойкость покрытий в сероводородсодержащих средах [1]

В сероводородсодержащих средах металлические Al-, Cd-, Ni-покрытия — катодные по отношению к стали, значительно облагораживают ее стационарный потенциал. Однако в присутствии ионов хлора потенциал покрытий может смещаться в отрицательную область, и покрытие может стать анодом по отношению к стали. Цинковое покрытие, в сероводород-содержащей среде как без ионов хлора, так и при наличии их является анодом по отношению к стальной основе.

Потенциал незащищенной стали в сероводородсодержащей среде (H_2S — 1200 мг/л) составляет —650 мВ. При нанесении алюминиевого, кадмиевого, никелевого покрытия происходит облагораживание потенциала во времени вследствие образования поверхностных пленок, формирующихся в присутствии сероводорода, при этом потенциал поверхности покрытия составляет, мВ: алюминиевого —570, никелевого +280, кадмиевого -410 и цинкового -750. Ход поляризационных кривых для стали с покрытиями свидетельствует о значительном торможении катодного и анодного процессов с преимущественным анодным контролем.

Анодный контроль наиболее значителен у алюминиевых и никелевых покрытий, которые имеют обширную область анодной пассивности: от 50 до 180 мВ для алюминиевого при плотности тока полной пассивации $i_{пп}$ = 20 мкА/см^2 и от 0 +900 мВ для никелевого при плотности тока полной пассивации $i_{пп}$ = 10 мкА/см^2. Смещение потенциала стали при наличии на поверхности Ni — P покрытия выше потенциала выделения водорода, что исключает восстановление ионов H^* и способствует высокой стойкости покрытий в наводороживающих средах. Для кадмиевого покрытия область пассивности отсутствует, однако анодный процесс растворения затруднен, токи растворения даже при потенциале -100 мВ незначительны. Катодная поляризация наиболее значительна у алюминиевого и цинкового покрытия и уменьшается к кадмиевому и никелевому. Высокий защитный эффект покрытий в сероводородсодержащих средах подтверждается данными по поляризационному сопротивлению как без растягивающих нагрузок ($\sigma = 0$), так и при них ($\sigma = 1{,}1\ \sigma_{0,2}$) (табл.14).

Таблица14. Значение поляризационного сопротивления покрытий в среде H_2S -1200 г/ л) - в числителе, II (H_2S - 1200 г/л + NaCl - 30 г/л) - в знаменателе

Покрытие	Поляризационное сопротивление, В см^2/А при	
	$\sigma = 0$	$\sigma = 1{,}1\ \sigma_{0,2}$

Алюминиевое	$3,5 \cdot 10^4/1,53 \cdot 10^4$	$2,4 \cdot 10^4/1 \cdot 10^4$
Кадмиевое	$2,5 \cdot 10^4/6,0 \cdot 10^4$	$2,25 \cdot 10^4/1,2 \cdot 10^4$
Никелевое	$1 \cdot 10^4/1,5 \cdot 10^3$	$2,2 \cdot 10^2/2,l \cdot 10^2$
Цинковое	$7 \cdot 10^4/5,8 \cdot 10^4$	$2,8 \cdot 10^2/2 \cdot 10^4$
Сталь40Хбез покрытия	$8 \cdot 10^2/2 \cdot 10^2$	$3,5 \cdot 10^2/1,4 \cdot 10^2$

Наиболее высоким поляризационным сопротивлением в среде 1200 г/л H_2S обладает цинковое покрытие. Поляризационное сопротивление уменьшается от цинкового к алюминиевому, кадмиевому, никелевому. Наложение растягивающих напряжений облегчает анодный и катодный процессы, потенциал для всех покрытий сдвигается к более отрицательным значениям. Защитные свойства покрытий сохраняются до определенного уровня напряжений, выше которого нарушается их сплошность. A1-, Zn-, Cd- покрытия сохраняют высокий защитный эффект при напряжениях σ == 1,1 $\sigma_{0,2}$ вызывающих малые пластические деформации, в отличие от никелевого покрытия, обладающего значительной хрупкостью, что приводят к нарушению сплошности покрытия, его растрескиванию, при этом наблюдается резкое разблагораживание потенциала. На поверхности стали наблюдают отслоившиеся участки никелевого покрытия. Однако при напряжениях $\sigma = \sigma_{0,2}$ защитная способность никелевых покрытий остается на прежнем уровне. Для всех покрытий присутствие хлориона в сероводородсодержащей среде (1200 г/л H^2S+3 %-ный раствор NaCl) снижает степень анодного и катодного контроля, однако сохраняется достаточно высокий защитный эффект. При наличии хлориона стационарный потенциал смещается в отрицательную область:

Покрытие	Алюминиевое	Никелевое	Кадмиевое	Цинковое
Потенциал, мВ	-650	-400	-680	-750

В этой среде поляризационное сопротивление кадмиевого покрытия увеличивается в 2—2,5 раза, в то время как для других покрытий уменьшается.

При наложении растягивающих напряжений поляризационное сопротивление A1-, Cd- и Zn- покрытий находится на одинаковом уровне, снижаясь по сравнению с поляризационным сопротивлением образцов без нагрузок.

Металлические покрытия обеспечивают защиту стали в условиях статической водородной усталости при различном уровне нагружения.

На рис. 24 приведены сравнительные данные по пределу статической

водородной усталости стали с различными металлическими покрытиями Статическую водородную усталость исследовали в H_2S — 2,5 г/л на стандартных образцах с надрезом. Напряжение меняли через интервал, равный 0,1 от прочности надрезанного образца.

Общий вид зависимостей σ — lgr одинаков для всех покрытий и по мере увеличения защитного эффекта сдвигается параллельно в сторон увеличения lgr, что соответствует повышению предела статической водородной усталости. По росту защитного эффекта условиях статическое водородной •усталости на базе испытаний 200 ч покрытия располагаются в такой последовательности: Cd, Ni, A1. Данные по пределу статическое водородной усталости на базе 200 ч и времени до разрушения при $\sigma_{отн}$ =0,7 и 0,8$\sigma_{отр}$ приведены ниже.

Покрытие	Без покрытия	Кадмиевое	Никелевое	Алюминиевое
Время до разрушения, мин, при $\sigma_{отн}$, *ч:*				
0,7	8,5	105	230	1790
0,8	1,5	17	44	185
Предел статической водородной усталости	0,3	0,4	0,5	0,6

Высокий защитный эффект в условиях статической водородной усталости .обеспечивают стали покрытия, полученные методом Диффузионного насыщения.

В сероводородсодержащей среде (2,5 г/л H^2S +*3%* NaCl) стационарные потенциалы диффузионных покрытий определяются основными насыщающими элементами. Хромовые и боридные покрытия - катодные по отношению к стали, стационарный потенциал их составляет по хлор-серебряному электроду соответственно —505 и —490 мВ. Алитирование и цинкование разблагороживает потенциал стали, при этом значение стационарного потенциала для алитированных образцов составляет —710 мВ, для оцинкованных —860 мВ. Результаты исследования статической водородной усталости сталей с различными диффузионными покрытиями, приведенные ниже, показывают, что наибольшими защитными свойствами обладают хромовые и цинковые покрытия.

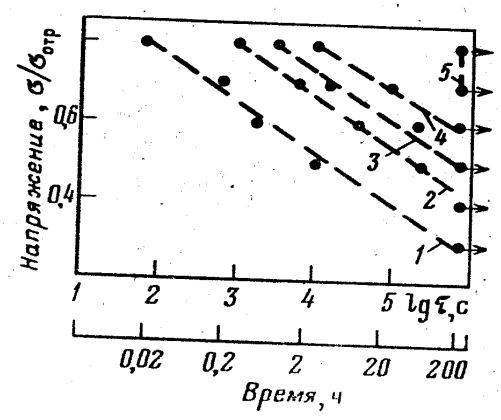


Рис. 24. Кривые статаческой водородной усталости стали с различными металлическими покрытиями: 7 — без покрытия; *2* — кадмиевое; *3* — химическое никелевое; *4* — алюминиевое

электрофоретическое; 5 — алюминиевые сплавы

Тип покрытия	Без покрытия	Боридное	Алитированное	Цинковое	Хромовое
Время до разрушения, мин, $\sigma_{отн}$ = 0,7 $\sigma_{отр}$)	8.5	95	340	435	731
Предел статической водородной усталости	0,28	0,4	0,48	0,52	0,55

Высокие защитные свойства хромового покрытия при толщине слоя 40—45 мкм достигаются за счет низкой водопроницаемости карбидного слоя, а также малой чувствительности к водородному охрупчиванию обезуглероженного слоя, образующегося под карбидной зоной. Цинковые покрытия обладают, также высокой защитной способностью. Важную роль в повышении защитного эффекта цинковых покрытий играет химический состав цинкового слоя, зависящий от состава исходного сырья.

Как известно, в кислых средах процесс коррозии цинка из-за высокого перенапряжения выделения водорода протекает очень медленно, однако в присутствии примесей с низким перенапряжением водорода цинк легко растворяется с выделением водорода. Некоторые металлические примеси, например алюминий, замедляют коррозию цинка в кислых средах. В присутствии ионов хлора образуются основные хлориды цинка типа $6Zn(OH)_2$ –$ZnCl_2$, которые имеют слоистую структуру, аналогичную той, которую имеет карбонат цинка, образующий плотные, хорошо прилегающие слои.

На графиках кривая статической водородной усталости для сталей с диффузионным боридным покрытием располагается ниже, чем для алюминиевого, хромового и цинкового покрытий, но выше, чем для сталей без покрытия.

Была исследована защитная способность борированной стали в 3 %-ном растворе NaCl при различной степени насыщения электролита сероводородом. Борирование проводили в газовой среде, состоящей из смеси треххлористого бора ВС1з и водорода На в соотношении 1:15 при температуре 1123 К и времени обработки 2 ч, толщина борированного слоя составляла 0,12—0,15мм.

Скорость коррозии, г/(м. . ч), борированных образцов при концентрации сероводорода была равна: 400 мг/л — 0,19; 2000 мг/л — 0,2; что в 3,5— 4,2 раза меньше, чем образцов без покрытий. Данные лабораторных исследований были подтверждены испытаниями борированных образцов в насыщенной сероводородом среде Оренбургского газоконденсата и 3 %-

ного раствора NaCI в соотношении 1:1.

Таблица 15. Потеря массы образца, мг/см^2

	Время испытания, мес			
	1	2	3	
Электролитический никель		0,61	3,07	24,5
Электролитический никель с термообработкой 673 К в течение 1 ч.		0,29	0,82	10,42
Твердое хромирование		4,6	10,4	42,5
Дисульфид молибдена		8,4	16,2	89,1
Алюминиевое металлизационное покрытие	0	0	-	

В табл.15 приведены сравнительные данные японских исследователей по коррозионному поведению металлических покрытий в среде H_2S (6 %) ,CO_2 (6%) при давлении 0,75 МПа.

Вопрос 2.5 Повышение защитной способности металлических покрытий [1]

К металлическим покрытиям, защищающим сталь от коррозии и наводороживанияв различных агрессивных средах, а также в условиях статической водородной усталости, предъявляется комплекс требований, таких,. как высокая коррозионная стойкость, низкая водопроницаемость, достаточная пластичность и прочность сцепления с основой, определенный уровень и знак внутренних напряжений, отсутствие наводороживания в процессе нанесения покрытий, технологичность процесса нанесения для защиты конкретного изделия, экономическая целесообразность нанесения покрытия.

2.5.1. Легирование и обработка металлических покрытий.

Защитная способность покрытий зависит от физических и электрохимических параметров. Один из методов повышения защитной способности покрытий — их легирование различными элементами и обработка составами, способствующими улучшению их физических параметров и электрохимических характеристик. Результаты исследований показали перспективность использования металлических покрытий в агрессивных средах нефтегазовой промышленности, в том числе в сероводородсодержащих. В сероводородсодержащих средах цинковые покрытия независимо от способа получения как при наличии ионов хлора, так и без них являются анодными по отношению к стали. В последние годы появилось значительное количество публикаций, в которых рассматривается вопрос увеличения защитной способности цинковых покрытий легированием их металлами переходной восьмой группы таблицы Д.И. Менделеева. Особенно значительное повышение защитных свойств достигается введением в цинковое покрытие никеля. При содержании в цинковом покрытии от 10 до 15% Ni коррозионная стойкость стали с покрытием повышается в 3—5 раз. Повышение коррозионной стойкости наблюдается также при осаждении сплава Zn— Ni— Fe. Цинковое покрытие, легированное никелем, осаждали 13 хлораммониевого

Таблица 16. Результаты электрохимических исследований покрытий (поляризация при 1==50мкА/см^2)

Тип покрытия	Стационарный потенциал		Без напряжений	
	Х.С.Э в среде H_2S 1200г/л		$\sigma=0$	$\sigma=1{,}1\sigma_{0,2}$
	$\sigma=0$	$\sigma=1{,}1\sigma_{0,2}$		
Кадмиевое без пассивации	-0,682	-0,682	1,8/1,8	1,8/1,6
Кадмий-титановое с пассивацией	-0,683	-0,675	7,4/3,56	3,5/1,6
Кадмий-титановое без пассивации	-0,675	-	8,5/1,6	1,6/1,8
Цинковое	-0,750	-0,750	7,7/1,4	4,8/-
Цинк-кадмиевое	-0,875	-0,885	2/1,7	1/1

Примечание. В числителе поляризация катодная, в знаменателе — анодная.

2.5.2. Многослойные металлические покрытом

Получить высокие защитные и эксплуатационные свойства при использовании одного вида покрытия не всегда возможно. Эффективный способ расширения комплекса полезных свойств Покрытий - их нанесение в виде нескольких слоев с различными электрохимическими и служебными свойствами. Для коррозионно-активных сред - эффективными могут быть системы двухслойных покрытий из одного или разных металлов с постепенным переходом потенциала поверхности от более положительного значения к отрицательному. Заслуживают внимания трехслойные покрытия, где между двумя слоями находится слой активного анода, в котором локализуется разрушение, при этом водород разряжается на более электроположительном верхнем сдое, не проникая к покрываемому металлу. Следует также отметить, что, сообщая верхнему слою необходимые свойства (износостойкость, пористость и др.), можно обеспечить системе необходимые свойства, наиболее рационально используя дефицитные материалы.

В практике известны двухслойные и многослойные никелевые покрытия с дифференцированными электрохимическими характеристиками в различных слоях, что позволяет повысить коррозионную стойкость системы по сравнению с однослойными при одинаковой толщине слоя. Наиболее высокими защитными свойствами обладают двухслойные покрытия при соотношении толщин слоев 90 : 10%. На практике используются покрытия с соотношениями слоев 70 : 30 и 60 : 40 %. Слой покрытия, примыкающий непосредственно к основному металлу, должен отличаться высокой плотностью, низким уровнем внутренних напряжений и иметь потенциал поверхности более положительный, чем последующие слои.

Для получения двухслойных покрытий в США и западноевропейских странах используют электролит для осаждения никеля типа Ваттса, в который вводятся различные органические добавки типа "Биникель", "Дуплекс", и др. Для получения двухслойных никелевых покрытий эффективны электролиты, , разработанные Институтом *химик* и химической технологии Литовской ССР. Двухслойное покрытие может быть получено по следующему технологическому циклу. Нижний слой двухслойного никелевого покрытия осаждается из ванны состава, г/л: 240—280 — сернокислого никеля, 40—50 хлористого никеля, 30—40 борной кислоты, 0,3-0,4 35 %-ного раствора 1,4-бутиндиола,0,1-1 калия бифтолата или сульфосалициловой кислоты, 0,3—0,8 мл/л 40 %-ного формалина; pH = 4—5, температура электролита 323—343 К, плотность тока 2 А/дм, воздушное перемешивание и непрерывная фильтрация. Полученное никелевое

покрытие отличается пластичностью, незначительными внутренними напряжениями, низкой пористостью и потенциалом поверхности более положительным (на200—250 мВ), чем второй слой никеля, осажденный из электролита Ваттса. Для формирования второго слоя могут быть использованы специальные добавки различного назначения— выравнивающие и снижающие внутренние напряжения, антипиттинговые, такого, например, состава, г/л: 0,2—0,3тиомочевины;1— 2 паратолуолсульфамид или хлорамин; 0,2—3 1,4-бутиндиол; 1—2 хлорамин Б, 0,2-0,5 мг/л "Прогресс".

Заслуживают .внимания, особенно для сероводородсодержащих сред, трехслойные покрытия, где между двумя слоями находится слой "активного анода", в котором локализуется разрушение, при этом водород разряжается на более электроположительном верхнем слое, не проникая к основному металлу. Нижний плотный слой оказывает дополнительное экранирующее действие к потоку водорода. Трехслойное никелевое покрытие осаждается обычно поочередно из различных электролитов. Между верхним и слоем, прилегающим к основе, находится тонкий слой никеля (0,75—1 мкм) с повышенным содержанием серы (0,15—0,18 %), которая способствует смещению потенциала поверхности к более отрицательным значениям, чем первый и третий слои. По данным АН Литовской ССР, средний слой со стабильным содержанием серы может быть осажден из электролита состава, г/л: 240—280 сернокислого никеля, 40—50 хлористого никеля, 30—40 борной кислоты, 0,18-0,28 производной бензосульфокислоты, pH == 4—5, температура электролита 313—323 К,-катодная плотность тока2— 7А/дм^2.

Трехслойное никелевое покрытие по своим защитным свойствам превосходит покрытия однослойные и двухслойные той же толщины. .Ускоренные испытания методом „Корродкот" однослойных, двухслойных и трехслойных покрытий равной толщины, показали, что одинаковая степень коррозионного разрушения наблюдается у трехслойных покрытий за 12 циклов, у двухслойных за 5 циклов, у однослойных за 2 цикла испытаний. **Рассмотрено и утверждено**

на заседании цикловой комиссии

нефтяных дисциплин

Многослойные покрытия с использованием никеля могут применяться для формирования пористых покрытий, которые показывают высокую эффективность при работе на трение в присутствии смазок. В этом случае на никелевое покрытие наносится тонкий слой никеля (0,5— 2 мкм) с внутренними напряжениями 490—590 МПа, сверху осаждается хром. Под действием внутренних напряжении образуется сетка трещин, пронизывающая всю систему. Для стабилизации числа трещин в электролит вводят различные органические добавки, увеличивающие внутренние напряжения, такие, как 1-, 2-, 3-трис-пропан (β-цианоэтокси) метионинг, малеиновая, яблочная, янтарная кислоты и др.

Механизм повышения защитной способности хромовых покрытий с микротрещинами при наличии никеля заключается в том, что за счет сетки микротрещин увеличивается анодная поверхность, в результате чего снижается коррозионный ток системы. Двухслойное хромовое покрытие с постепенным увеличением внутренних напряжений от основы может формироваться по следующему технологическому циклу. В качестве подслоя, непосредственно прилегающего к железной основе, наносится хромовое покрытие из стандартного электролита или слой никеля, содержащего мелкие токонепроводящие частицы. Верхний слой хрома (толщиной *0,25* мкм) наносят на первый подслой из электролитов, содержащих специальные добавки, обеспечивающие образование равномерно распределенных по всей поверхности микротрещин. Такой эффект чаще всего достигается введением солей селена< Ниже приведен состав электролита, используемый для получения второго слоя, г/л: 250 хромового ангидрида, 2,5 серной кислоты, 0,013 селеновой кислоты; температура раствора 315—317 К, плотность тока 24 А/дм.

Для повышения защитной способности покрытий их обрабатывают различными составами, заполняющими структурные или случайные поры. Обработка хромового покрытия в пропитывающих жидкостях при повышенных температурах (383—393 К) способствует удалению влаги из пор и повышению защитной способности хромовых покрытий. В качестве пропитывающих составов используют пассивирующие растворы (нитраты, фосфаты, хроматы), ингибированные смазки (АМС-3, К-17), полимеризующиеся или поверхностно-активные вещества (льняное масло, клей БФ, гидрофобная кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94, фторопласт, полиэтиленидр.

Для защиты деталей газонефтепромыслового оборудования от коррозии, а также для восстановления изношенных поверхностей широкое промышленное применение получили различные методы металлизации, классифицируемые в зависимости от исходного состояния и способа плавления распыляемого материала. Этот метод успешно может быть использован для получения многослойных покрытий.

В последние годы широко применяют металлизационный метод

плазменного напыления, позволяющий наносить любые материалы, в том числе тугоплавкие металлы и окислы, создавая покрытия с заданными эксплуатационными свойствами: износостойкие, коррозионно-стойкие, жаростойкие, электроизоляционные и др.

Металлизационные покрытия отличаются значительной пористостью и часто сочетаются с полимерными покрытиями, обеспечивая адгезию полимера *к* металлу и высокие коррозионно-защитные свойства систем.

Тема 3
Неметаллические покрытия

Защитные неметаллические покрытия успешно применяют для защиты газонефтепромыслового и добывающего оборудования, бурильных и насосно-компрессорных труб, магистральных и промысловых газопроводов, резервуаров и различных технологических емкостей, деталей насосов и др. Нанесение полимерных покрытий на дешевые и недефицитные стали дает значительную экономию средств при сооружении и эксплуатации различных объектов нефтяной промышленности.

К неметаллическим покрытиям, применяемым для повышения долговечности нефтегазопромыслового и добывающего оборудования, предъявляется комплекс общих требований, таких, как высокая химическая стойкость, эластичность, термостойкость, прочность сцепления с основой, отсутствие отрицательного влияния покрытия на материал основы. В зависимости от условий эксплуатации покрытие выполняет определенные специфические функции: защищает от механического и гидроабразивного износа, обеспечивает термоизоляцию системы, препятствует отложению

солей и парафина, создает защиту в условиях различных видов силовых нагружений и при коррозионно-механическом воздействии в наводороживающих средах,

По данным различных зарубежных фирм, полимерные покрытия увеличивают срок службы труб, применяемых в бурении, в 2—4 раза, а применяемых в добыче — в 10—12 раз. Так, на нефтегазовых разработках Западного Техаса (США) срок службы насосно-компрессорных труб, используемых для нагнетания в пласт воды с углекислым газом при температуре до 323 К, увеличился с 3 мес (без покрытия) до 6 лет (трубы с полимерным покрытием).

Вопрос 3.1 Механизм защитного действия неметаллических покрытий от коррозии [1]

Согласно современным представлениям, механизм защитного действия неметаллических покрытий связан как с изолирующим действием, так и с влиянием на электрохимические процессы, протекающие под неметаллической пленкой. Экранирующее действие неметаллических покрытий обусловлено их способностью замедлять диффузию и перенос через покрытие компонентов коррозионно-активной среды к поверхности металла и определяется в значительной степени пористости покрытий. Проникновение электролита через поры покрытия или через межмолекулярные несовершенства пленкообразующего вещества (в процессе теплового движения) происходит под действием капиллярных сил. Осмотическое давление, возникающее вследствие перепада концентрации электролита на поверхности капиллярной пленки, контактирующей с внешней средой, прилегающей к защищаемому металлу, способствует диффузии среды через покрытие. При осмотическом перемещении влаги через пленку давление может быть больше, чем сила адгезии пленки к металлу, в результате чего происходит локальный отрыв пленки от поверхности металла, что приводит к образованию вздутий и пузырей, являющихся первоначальным очагом коррозионного поражения металлической основы.

На скорость и направление электроосмотического переноса влаги через мембрану (покрытие) оказывает влияние знак электрического заряда на стенках капилляра пленки. Электроосмотическая активность пленки снижается с уменьшением величины заряда. На защитное действие покрытия оказывает влияние ионная проводимость полимерной пленки, которая зависит от свойства и структуры полимера. Наличии преимущественно катионной проводимости свидетельствует об отрицательном заряде, а анионной проводимости — о положительном заряде пленки.

На диффузионные свойства полимерных покрытий оказывает влияние структура пленки, которая зависит от природы полимера и способа его

нанесения.

Покрытия на основе линейных полимеров с волокнистой структурой имеют более высокую проницаемость, чем на основе полимеров с трехмерной сетчатой структурой. Покрытия, сформированные из полимеров, образующих кристаллическую структуру, имеют низкий коэффициент диффузии.

Покрытие	Эпоксидная шпатлевка ЭН-0010	Эпоксидная порошковая краска П-ЭП-117	Полиэтилен высокого давления	Пенопласт
Коэффициент проницаемости (г • см) / (см^2 •	9,98 • 10^{12}	6 •10^{-12}	6,2 •10^{-13}	1,42 •10^{-13}

Эти данные показывают, что время диффузии воды через пленку незначительно по сравнению со сроком службы полимерных покрытий, поэтому решающая роль принадлежит не экранирующей функции пленки, а электрохимическому поведению металла под покрытием.

В зависимости от природы вводимых компонентов механизм защитного действия неметаллических покрытий связывают с влиянием их на протекание электрохимических реакций: с пассивирующим действием на покрываемый металл, обеспечением за счет вводимых компонентов катодной защиты, образованием труднорастворимых продуктов коррозии, которые снижают скорость диффузии агрессивного агента к металлу.

Введение в покрытие ингибирующих добавок, растворимых в воде; приводит к их адсорбции на активных центрах металла под пленкой покрытия. Однако в этом случае снижаются барьерные функции пленки за счет вымывания водой добавок, происходит усиление осмотического явления, а также может снижаться адгезионная связь пленок с металлом в результате конкурентной адсорбции ингибитора и функциональных групп полимерной пленки.

Повышение адгезионной связи покрытия с основой является более эффективным методом улучшения защитной способности неметаллических покрытий. Высокая прочность сцепления покрытия с металлом обеспечивается за счет хемосорбционной связи при взаимодействии активных функциональных групп как самих пленкообразующих, так и отвердителей, вулканизаторов, модифицирующих добавок с активными центрами поверхности металла. ПАВ могут служить также применяемые органические растворители: толуол, гептан и др.

При этом снижается вероятность адсорбции ионов электролита, проникающего через поры к поверхности металла, затрудняется реакция ионизации металла, хемосорбционная пленка препятствует образованию продуктов коррозии, приводящих к снижению адсорбционной связи.

Величина адгезионной связи покрытия с металлом зависит прежде всего от наличия полярных функциональных групп (табл. 17). Покрытия на основе фенолформальдегидных, алкидных, эпоксидных смол имеют активные функциональные группы и обладают более значительной прочностью сцепления, чем покрытия на основе полиэтилена, пентапласта, фторопласта, в то время как их сопротивление потоку электролита и водопоглощению незначительно. Защитный эффект усиливается ингибирующим действием компонентов, приводящих поверхность металла в адсорбционно-пассивное состояние.

Для покрытий, характеризующихся отсутствием явно выраженных функциональных групп (полиэтилен, пентопласт, фторопласт), образование хемосорбированной адгезионной связи полимера с металлом может достигаться оптимальным режимом термической обработки, а также за счет химического модифицирования поверхности, приводящего к повышению стабильности адгезии в воде и электролитах. Например, термообработка фторлонового покрытия на основе сополимера 32Л приводит к деструкции полимера с образованием реакционноспособных центров, взаимодействующих с активными центрами металла: прочность сцепления покрытия с основой достигает 12—20 МПа .

Совмещение полимерных материалов различных классов и

Таблица 17

Основные функциональные группы, осуществляющие адсорбционную связь с металлом, и прототипы ингибиторов

Типы смол и отвердители	Близкое по химической структуре органическое соединение	Функциональные
Дивинилацеткленовый лак этиноль	Производные пропаргилового спирта	Ненасыщенная новая связь
Поливинилпиридиновые смолы	Винилпиридин	Атом азота в ле
Эпоксидные смолы	Окись этилена, пропилена	Гетероатом в эпокси-группах
Каменноугольные смолы	Производные пиридина,	Атомы азота в гетеро-

	хинолина	циклах компонентов каменноугольной смолы
Сополимеры алифатических соединений с карбоновыми кислотами (стирол с малеиковым ангидридом)	Малеиновая кислота	Карбоксильные группы
Отвердители	Гетероциклические амины: пиридины, пиперазин, пиперидин, пирролидин, морфолин, анабазин и их производные	Гетероатом азота в цикле
Отвердитель,	Мочевина, меламин, имидазол, нитрозамины	Гетероатомы азота, аминогруппы
Вулканизирующие агенты	Тизалин, меркаптоимидазалин, меркаптобензотиазол	Гетероатомы азота и серы

создание многослойных систем позволяют обеспечить долговременную защиту оборудования. Наиболее перспективное направление повышения эффективности антикоррозионных полимерных покрытий — это разработка полимерных композиций адгезионно-ингибирующего действия, компоненты которой обеспечивают прочную хемосорбционную адгезионную связь с поверхностью металла в процессе формирования полимерного слоя и ингибирующее действие в процессе эксплуатации покрытия.

3.2.ПРИМЕНЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ [1]

В настоящее время наиболее широко используют покрытия на основе фенолформальдегидных, фуриловых, эпоксидных, полиэфирных смол, а также на основе различных полимерных композиций. Для изоляции наружной и внутренней поверхностей трубопроводов используют полимерные материалы на основе термопластов.

Для формирования фенолформальдегидных покрытий применяют бакелитовые краски ФЛ-723, ФЛ-724-1, ФЛ-724-2, представляющие собой суспензию цинка и алюминия в бакелитовом лаке. Эти краски поставляются в виде трех полуфабрикатов: бакелитового лака марки А, спиртовой пасты

цинкового крона и алюминиевой пудры.

Покрытия на основе фенолформальдегидной смолы используют для защиты от коррозии внутренних поверхностей нефтепромысловых резервуаров и емкостей всех типов и назначений для слабоагрессивных условий эксплуатации, когда содержание кислорода не превышает 0,2 мг/л, а скорость коррозионного разрушения металла в среде находится в пределах 0,02-0,05 г/ ($м^2$ • ч).

Модификация таких покрытий различными компонентами позволяет улучшить технологические и эксплуатационные свойства. Например, хорошие эксплуатационные характеристики для защиты от коррозии труб и водоводов показало покрытие на основе бакелитового и эпоксидного лака с добавлением титанового порошка и уротропина. Преимущество покрытия — его способность к самоотверждению. Введение уротропина — активатора сушки, обладающего ингибирующим действием, обеспечивает снижение времени сушки изделия с покрытием и увеличивает коррозионно-защитные свойства покрытия. В качестве наполнителя применяют сферический порошок титана с химической активностью 88—90 %. Введение порошка титана увеличивает коррозионную стойкость покрытия.

В качестве грунтовки под покрытия применяют состав ФЛ-ОЗК коричневый представляющий собой суспензию пиментов и наполнителей в лаках на основе синтетических фенолформальдегидных солей, в которую перед применением добавляют 5 % сиккатива НФ-1, растворителем служит ксилол или сольвент каменноугольный. Время сушки при температуре 291-294 К не более 12 ч, при 373-383 К - 35 мин.

Грунтовки на основе фенольных смол улучшают адгезию и противокоррозионные свойства системы покрытий. В США широко используют опыт нанесения грунтовки на основе фенольных смол на поверхность бурильных труб, на которые напыляют эпоксидно-фенольные полимерные материалы.

Повышение защитных свойств полимерных покрытий на основе эпоксидно-фенольных композиций, эксплуатирующихся при перепаде температур 233-333 К в кислых и щелочных средах, достигается введением в качестве наполнителя графита.

Наиболее широкое промышленное использование имеют эпоксидные покрытия, которые могут быть получены на основе немодифицированных эпоксидных смол.

Для защиты от коррозии в морской и пресной воде металлических поверхностей гидротехнических сооружений успешно применяют эмали ЭП-419 (на основе смолы ЭД-14, ЭД-16) и ЭП-420 (на основе смолы ЭД-20), представляющие собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе эпоксидной смолы с добавлением пластификатора—сланцепиролизного ЛСП-1. Для эксплуатации изделий в условиях повышенной влажности

применяют эмали ЭП-969, ЭП-793 (на основе смолы ЭД-20), которые сохраняют длительное время свои защитные свойства при значительном перепаде температур (213-423 К).

Покрытия на основе эпоксидных смол обладают высокими защитными свойствами в сероводородсодержащих средах.

В табл. 18 приведены да1шые о скорости коррозии стали с полимерными покрытиями в 3 %-ном растворе NaC1, насыщенном сероводородом | до 2,1-2,2 г/л.

Барьерный эффект для эпоксидных покрытий выражен менее значительно и на порядок ниже, чем для полиэтилена, пентапласта.

Защитный эффект композиций на основе эпоксидных смол к наводороживанию связан в основном с высокой адгезионной способностью этой группы полимеров к стали. Прочная хемосорбционная связь покрытия со сталью происходит за счет гетероатома кислорода в эпокси-группах и гетероатома азота в отвердителе.

Таблица 18. Скорость коррозии стали 20 мм/год

Полимерное покрытие	Время испытаний, сут			
	50	100	150	200
Без покрытия	0,28	0,149	0,125	0,134
Эпоксидный компаунд П-ЭП-177	0	0	0,0043	0,0062
ЭП-00-10	0	0,0084	0,0326	0,0368
Пентапласт	0	0	0	0

В условиях статической водородной усталости применение эпоксидных покрытий так же эффективно.

Влияние величины растягивающих напряжений на наводороживание стали и на изменение ее пластичности видно из табл. 19

Повышение пластичности полимерных пленок способствует сохранению защитных свойств покрытий в условиях знакопеременных и растягивающих нагрузок в коррозионно-активных средах, в том числе при наводороживании, при этом важна способность покрытий сохранять свою эластичность в процессе длительной эксплуатации и при изменении температур. В качестве пластификаторов, обеспечивающих сохранение эластичности эпоксидных покрытий, применяют дибутилфталат, маслоэфир ЛЭ-5 (на базе синтетических кислот фракции C_5 - C_6 и диэтиленгликоля), П-3 - сложный эфир пентаэритрита и синтетических жирных фракций C_5-C_9 и др. Высокими пластифицирующими свойствами обладает маслоэфир ЛЭ-

5, введение которого в эпоксидную композицию обеспечивает эластичность покрытия на длительное время, в том числе при низких температурах. Эпоксидные компаунды, пластифицированные маслоэфиром ЛЭ-5, применяют для защиты от коррозии внутренней поверхности насосно-компрессорных труб, которые эксплуатируют на сероводородсодержащих нефтяных месторождениях.

Для обеспечения долговечности стали с полимерным покрытием при циклических и растягивающих нагрузках в сероводородсодержащих средах необходимо понизить проницаемость пленки. Поэтому используют многослойные системы покрытий, в том числе на основе различных материалов. Для защиты от коррозии оборудования в жестких условиях, содержащих сероводород и кислород, используют систему покрытий, состоящую из 5 слоев шпатлевки ЭП-0010 и 5 слоев эмали ЭП-773 при общей толщине слоя 190 мкм.

Эпоксидно-каменнугольные и эпоксифенольно-каменноугольные композиции обладают высокой коррозионной стойкостью, которая обеспечивается высокой адгезионной прочностью покрытия к металлу, а также ингибирующим действием входящих в них ароматических и

Таблица19. Количество адсорбированного сталью водорода, $см^3/100$ г

Растягивающее напряжение О	Без покрытия	С покрытием	
		эпоксидная грунт-шпатлевка ЭП-0010	эпоксидная порош-ковая краска
0	1,36	0,13	0,05
0,5 O_t	2,11	0,31	0,25
0,7 O_t	2,76	0,54	0,42
0,9 O_t	3,55	0,71	0,53

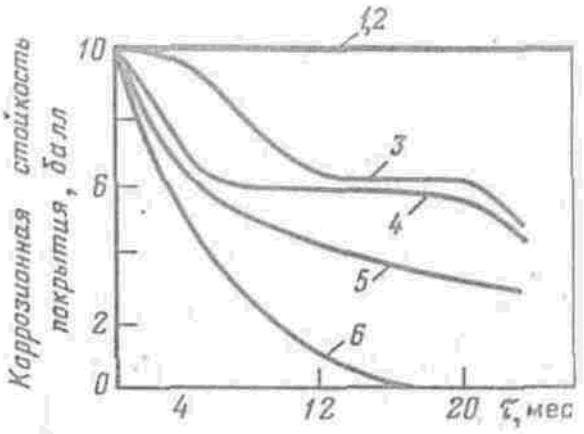


Рис. 25. Зависимость стойкости покрытия от времени испытаний в минерализованной (2,7 г/л) артезианской воде. Покрытия:
1 - эпоксидно-каменноугольное; 2 - дивинилацетиленовое; 3 - перхлорвиниловое; 4 - эпоксидное; 5 - поливинилбутиральное; 6 - алкидностирольное

Эпоксидно-лаковую композицию типа эмали СП-ЭК-4 на основе эпоксидной ЭД-16 и каменноугольной смол успешно используют для защиты водоводов, морских трубопроводов.

Для повышения износостойкости покрытий на основе эпоксидных смол в них вводят различные наполнители. Введение железного порошка в эпоксидную композицию состава, мас.ч: 100 — смолы ЭД-5 или ЭД-6; 10-15 дибутилфталата (ДБФ); 10-15 отвердителя полиэтиленполиамин позволило в 3—5 раз повысить износостойкость поверхности по сравнению с покрытием без наполнителя. Покрытие используют для защиты от коррозии и износа внутренней поверхности насосных труб, применяемых при насосном способе добычи нефти.

В отечественной практике широко применяют кремнийорганические лакокрасочные материалы, такие, как КО-08, КО-835, КО-831, КО- 075, КО-85, обладающие морозоустойчивостью, атмосферостойкостью при наличии высокого содержания O_2 и H_2 8.

Эмаль КО-198, изготовленная с использованием лака КО-831 и ингибирующего пигмента, показала высокие противокоррозионные свойства при защите стальных поверхностей резервуаров. Для работы оборудования при перепаде температур 233—303 К рекомендуются эмали КО-811 и-КО-334.

Защита от коррозии крупногабаритных изделий, например труб, может быть достигнута применением полиэтиленовой пленки.

С начала 70-х годов в качестве изолирующего покрытия для защиты внешней поверхности труб от коррозии (особенно труб большого диаметра) вместо применяемых покрытий на битумной основе используют покрытие на основе полиэтилена, наносимое различными способами. Полиэтиленовые покрытия имеют преимущества по сравнению с покрытиями на битумной основе. Они хорошо сохраняются в условиях значительного перепада

температур, обладают высокой механической прочностью, стойкостью при воздействиях агрессивных компонентов почвенной коррозии и микроорганизмов, а также стойки в атмосферных условиях нефтяных и газовых сред. Преимущество этого типа покрытия - возможность значительного уменьшения тока катодной защиты (0,001-0,007 А/м^2) по сравнению с битумными покрытиями (0,01-0,025 А/м^2).

Одно из основных направлений в отечественной и зарубежной практике строительства трубопроводов большого диаметра — нанесение противокоррозионных покрытий на трубы непосредственно на металлургических заводах и изоляционно-сварочных базах. Это позволяет повысить качество защитных покрытий, исключить влияние погодных условий на выполнение изоляционных работ, снизить трудоемкость трассовых работ при изоляции труб. Основные изолирующие материалы - это полиэтиленовые и поливинилхлоридные; по стабильности механических, химических и защитных свойств предпочтение отдается полиэтиленовым покрытиям, которые при толщине 100 мкм способны обеспечить защиту трубопроводов от коррозии в условиях подземной прокладки на срок эксплуатации не менее 20 лет.

Для нанесения полиэтиленовых покрытий на трубы в заводских условиях широко применяют напыление порошков, экструзию, намотку лент с подклеивающим слоем.

Промышленность выпускает пленку на клеевой основе и без клея. Клейкая пленка наносится на трубы, подвергнутые дробеструйной обработке, и обезжиренные. В зависимости от условий эксплуатации пленка может наноситься в один и несколько слоев.

В современных полимерных изоляционных лентах в качестве липкового подклеивающего слоя обычно применяют бутилкаучук (БК), который характеризуется высокой теплостойкостью, морозостойкостью и химической стабильностью, а также низкой влагокислородпроницаемостью. Введение в БК серы и тиурама повышает теплостойкость подслоя.

Фирмы ФРГ и Японии используют подклеивающий слой на основе полиолефинов или их сополимеров, а также смесь битума с каучуком и синтетическими смолами.

Пленка без клейкой основы также наносится на трубы, предварительно подготовленные под покрытие. Для сцепления пленочного покрытия с основой трубы нагревают токами высокой частоты. Пленка при соприкосновении с горячей поверхностью оплавляется, что позволяет получить требуемое сцепление покрытия с основой.

Хорошие результаты дает комбинированное покрытие. На трубу наносят слой полиэтилена газопламенным методом и тут же на растекающееся покрытие наматывают пленку. В результате получается герметичное покрытие высокого качества с высокой адгезией к металлической основе.

Нанесение полиэтиленовых покрытий неизбежно связано с окислением полимера и его термической деструкцией. Эти факторы существенно снижают эффективность покрытий, сокращают срок их службы. Явный признак окисления полимера и его термодеструкции — образование на

поверхности покрытия сетки трещин, часто это микротрещины, постепенно разрастающиеся и приводящие к разрушению покрытия.

Полиэтиленовые покрытия могут быть стабилизированы модификацией соединениями, снижающими интенсивность процессов окисления и термической деструкции как при формировании покрытия, так и в процессе эксплуатации.

В качестве модифицирующих добавок, препятствующих интенсивной окислительной и термической деструкции, предложены неорганические соединения $NaN0_2$, CdO, V_2O_5, TiO_2, $Сг_2Оз$, Мп02, $Fc_2Оз$. Эти вещества не только выполняют роль стабилизаторов, но и оказывают ингибирующее действие на материал основы. Кроме того, они повышают температуру начала и максимума окисления расплава полимера в среднем на 10—20 %, что важно при нанесении покрытий, где строгий контроль и соблюдение температуры затруднительны.

Эффективно использование хлорсульфированного полиэтилена, отверждаемого кремпийорганическими агентами, такими, как циклосиламин, силамин и др. Использование хлорсульфированного полиэтилена с кремнийорганическими отвердителями повышает стойкость материала покрытия в минерализованных и сероводородсодержащих средах. Недостатки: необходимость соблюдения строгого температурного режима нанесения (543—593 К), малый температурный диапазон применения, склонность к растрескиванию, слабая адгезия к металлу. Покрытие наносят по грунту, в качестве которого используют фенольную смолу.

В нашей стране эксплуатируются месторождения природного газа с температурой на выходе 373—393 К. В связи с этим повышаются требования к теплостойкости покрытий.

Для расширения температурного диапазона ПЭ-пленки проводят ее радиационное облучение, которое позволяет изменить физико-механические и защитные свойства ПЭ за счет образования в аморфной части полимера пространственно-сшитой структуры (табл. 20).

Для термостабилизации пленки, подвергающейся радиационному окислению, в йее вводят специальные антиокислители и стабилизирующие добавки. В качестве клейкого подслоя используют бутилкаучук, модифицированный серой и тиураном, что приводит к структурированию и снижению текучести БК-подслоя. Натурные испытания дублированных радиационно-модифицированных ПЭ-лент на шлейфовом трубопроводе Шатлыкского газопровода при температуре 363—368 К показали, что нестабилизированная лента значительно утрачивает свои прочностные и эластичные свойства за первый год испытания, в то время как физико-механические и защитные свойства стабилизированных лент после 2,5 лет испытания практически не изменились.

Для защиты трубопроводов от коррозии широко применяют также многослойные покрытия. Для защиты сварных стыков трубопроводов от

доступа воздух и коррозии английская фирма "Кануза Шоу" применяет специальные стягивают муфты из полиэтилена, которые монтируют

Таблица 20. Физико-механические и защитные характеристики ПЭ-пленки, облученной различными дозами

Показатели	Доза облучения, МГр				
	0	0,1	0,2	0,3	0,5
Содержание римой гель-фракции,	—	35	70	75	80
Температура, К: теплостойкости	383	423	463	493	503
хрупкости	200	173	163	152	152
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,5	18	15,5	13,5	13
Относительное ние при разрыве, %	320	360	340	265	220
Модуль упругости	200	210	220	225	10
Ударная вязкость, Лж/см'^{2}	0,6-0,7	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,0-1,2
Стойкость к ванию, ч	2-3	500	1000	1000	1000
Коэффициент ницаемости кг/(м.с.Па)	1 0,79 х 10-^{15}	0,45х 10-^{15}	0.41Х	10-^{15}	

в горячем состоянии, а также термоусадочные муфты из радиационно-сшитого полиэтилена, выпускаемые в виде рукавов и в разъемном состоянии.

Для изоляции наружной поверхности труб как в России, так и за рубежом наряду с битумными и полиэтиленовыми покрытиями широко используют покрытия на основе поливинилхлорида.

В России для антикоррозионной защиты выпускаются поливинилхлоридные изоляционные ленты марок ПИЛ (летние), ПВХ-СЛ и М ИЛ (морозостойкие).

Для изоляции газонефтепродуктопроводов применяют ленты ПВХБК с температурным интервалом эксплуатации 228—313 К. Основные физико-механические и электрические свойства поливинилхлоридный лент, предназначенных для антикоррозионной защиты подземных нефтегазопроводов, должны быть не менее:

Прочность при растяжении, МПа .....……. 20
Относительное удлинение при разрыве, %..... 200
Липкость, с ..... ……...20

Прилипаемость к премированной стальной поверхности, кг/см ширины 0,15
Удельное объемное сопротивление, Ом см ..... $1\text{-}10^{11}$
Температура хрупкости, К .....……..... 233

Ленту ПИЛ-251 широко используют для защиты трубопроводов от коррозии. Ее изготовляют из поливинилхлоридного пластика с нанесением перхлорвинилового клеевого слоя. Однако перхлорвиниловая смола полярна, обладает высокой степенью набухания и вымывания. Наличие в клее пластификаторов приводит к ужесточению клеевого слоя, а отсутствие стабилизатора ускоряет деструкцию перхлорвинилевой ленты.

Нанесение на трубопроводы допускается только при положительных температурах не ниже 278 К.

Модификацией ленты ПВХ-СЛ создана лента ПВХ-Л, в которой сланцевый пластификатор заменен сложноэфирным и фосфатным, что позволяет повысить адгезию и защитные свойства пленки.

Данные по диффузионной, сорбционной и защитной способности поливинилхлоридных пленок в атмосферных условиях приведены ниже (в числителе при температуре 293 К, в знаменателе — при 333 К).

Марка материала.....	ПИЛ-251	ПВХ СТИЛ-1	ПВХ СТИЛ-2
Толщина слоя, мм	0,033	0,038	0,038
Коэффициент:			
влагопроницаемости, кг/ (м • с • Па) .....….	$0{,}26 \cdot 10^{-15}$ / $1{,}8 \cdot 10^{-14}$	$7{,}1 \cdot 10^{-15}$ / $1{,}04 \cdot 10^{-14}$	$1{,}56 \cdot 10^{-15}$ / $1{,}19 \cdot 10^{-14}$
диффузии, $см^2$ /ч.....….	$4 \cdot 10^{-5}$ / $12{,}1 \cdot 10^{-5}$	$1{,}05 \cdot 10^{-5}$ / $1{,}28 \cdot 10^{-5}$ 5	$1{,}88 \cdot 10^{-5}$ / $5{,}35 \cdot 10^{-5}$
Скорость коррозии стали под пленкой	0,12	0,077	0,036

В качестве праймеров для улучшения термостойкости пленки ПВХ-СТИЛ берут битумно-полимерную грунтовку ГТ-754, ГТ-752. Адгезионная прочность покрытий на основе ПВХ-СТИЛ, определенная по критерию стойкости к катодному отслаиванию, находится на уровне одного из лучших зарубежных образцов Плайкофлекс-340-20.

Изоляционн материал	..ПИЛ-251	Плайкофлекс-340-20	ПВХ	ПВХ
Адгезионны праймер	Битумный	Плайкофлекс-105	ГТ-752	ГТ-752
Площадь от слаивания,	Полная за 7 сут	4,74	4,8	4,8

Перспективно применение покрытий на основе полиуретана, которые обладают высокой адгезией к металлу, упругостью, абразивостойкостью, устойчивостью к минеральным кислотам и углеводородным растворителям широком диапазоне температур (233 — 323 К). На основе полиуретана созданы различные защитные композиции, такие, как УР-930, УР-19, УЛ-1, эмаль 2Р-176 и др., среди которых наиболее широкое промышленное применение для защиты от коррозии хранилищ нефтепродуктов, труб получил лак УР-930 с диэтиленгликольуретаном (ДГУ).

Высокая защитная способность ДГУ в условиях электрохимической коррозии в двухфазных средах электролит—углеводород связана с наличием в композиции изоционата, который реагирует с водой на поверхности металла, снижает скорость коррозионного разрушения, увеличивая адгезию с подложкой. По данным нефтяных фирм США, покрытия на основе полиуретанов с толщиной слоя 250 мкм, применяемые для защиты трубопроводов различного диаметра, обеспечивают защитное действие в течение 20 лег. Сообщается также об эффективности защиты насосно-компрессорных труб в условиях гидроабразивного потока, содержащего агрессивные хлор- и сероводородсодержащие компоненты.

Согласно данным фирмы "Брайер", для антикоррозионной защиты сооружений, эксплуатируемых в атмосферах с повышенной влажностью, применяется новый эффективный однослойный праймер, состоящий из полиуретана с добавлением цинкового порошка Десмодур типа Е, толщиной пленки 120 мкм. К достоинствам пленки относятся быстрое высыхание, возможность нанесения при любых метеорологических условиях, стойкость к механическим нагрузкам и химическому

Тема 4.

ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГАЗОНЕФТЕПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Ингибиторами коррозии называют вещества, введение которых в агрессивную среду тормозит процесс коррозионного разрушения и изменения механических свойств металлов и сплавов. В отличие от регуляторов среды, которые вводят в систему в относительно больших количествах, эффективные концентрации ингибиторов **обычно** невелики и **не** должны заметно изменять ни свойства среды, ни ее состав,

Известно, что применение ингибиторов - один из универсальных, технологически и экономически целесообразных методов защиты металлов от коррозии. Отличительная черта метода защиты с помощью ингибиторов - возможность при небольших капитальных затратах замедлять коррозионное разрушение конструкций, даже если эти конструкции или оборудование длительное время находились в эксплуатации

Кроме того, введение ингибиторов в любой точке технологического процесса может оказать эффективное защитное действие и на оборудование последующих **технологических** стадий.

При электрохимической коррозии введение в среду ингибитора может сказываться на коррозионном потенциале металла (электрохимический эффект), структуре двойного электрического слоя (двойнослойный или адсорбционный эффект), на каталитических свойствах металла (исключение активных центров, изменение энергии адсорбции реагирующих частиц, вытеснение каталитических комплексов) и на относительной величине поверхности металла, контактирующей с коррозионной средой (блокировочный эффект).

Основываясь на том, что, изменяя скорость коррозионного процесса, ингибиторы должны влиять на кинетику электрохимических реакций, У. Р. Эванс классифицировал все ингибиторы на анодные, катодные и смешанные, имея в виду, что первые замедляют анодную реакцию, вторые - катодную, а третьи -обе реакции одновременно. Такое деление ингибиторов часто применяют к неорганическим соединениям в водных средах.

К анодным ингибиторам относится, например , класс окислителей типа МО' х (хроматы , ванадаты , вольфрамы , молибдаты , нитриты . перекисные соединения), воздействие которых оказывает непосредственное влияние на анодный процесс не только за счет изменения потенциала электрода , но и через поверхностную концентрацию анодно-активных частиц образующихся при восстановлении окислителя. Установлено что функционировать в

качестве эффективных ингибиторов могут окислители, потенциал восстановления которых больше потенциала коррозии защищаемого металла Отношение числа (г* образующихся при катодном акте анодно-активных частиц к числу*W* реализованных электронов для окислителей ингибиторного типа, исходя из уравнения, описывающего суммарный процесс установившегося режима коррозии.

с должно быть больше единицы.

Восстановление таких окислителей при само растворении металлов в результате несбалансированности электронов в сопряженных анодной и катодной реакциях сопровождается накоплением ОН~в двойном электрическом слое. Высокое химическое сродство металлов к ОН препятствует перемещению последних в объем раствора и приводит к заряжению двойного слоя нонами ОН" которое можно рассматривать как специфическую адсорбцию анионов

Возникновение избыточного по отношению к заряду металла и объемной концентрации анионов отрицательного заряда на поверхности металла приводит к электростатической адсорбции катионов и изменению знака ф1 -потенциала. На металле возникает ионный запирающий слой электрохимической природы, который ограничивает проникновение анионов в зону реакции. При этом ингибитор тем эффективнее, чем больше отношение n m.

В растворе должно быть -минимальное содержание компонентов , которые могли бы связывать образующиеся на поверхности металла анодно-активные частицы и переводить их в индивидуальные химические соединения. Поэтому эффективность неорганических ингибиторов класса окислителей зависит от рН среды. Ингибирующие свойства окис.чтелей возрастают в нейтральных и щелочных средах, где скорость реакции (ОНадс +(-НзО^ -> 2 Н20 становится очень малой.

Наиболее эффективными ингибиторами коррозии являются те окислители, которые при восстановлении образуют стабильные и инертные в электрохимическом отношении твердые фазы оксидов или гидроксидовдов. Например, при восстановлении хроматов в широкой области рН от 4 до 14, протекающем по реакции СгО'"+4Н20-Зе->Сг(ОН)з-50ЬГ. образуется Сг(ОН)з, последующее восстановление которого затруднено даже при очень отрицательных потенциалах.

Анодные ингибиторы безопасны только в тех случаях, когда скорость коррозии контролируется всецело анодной реакцией. Если же процесс коррозии частично контролируется скоростью катодной реакции, а ингибитор подавляет анодную реакцию, уменьшая активную часть электрода, то интенсивность коррозионного разрушения металла может оказаться опасным, если концентрация его в растворе недостаточна или доступ его к отдельным частям оборудования затруднен. Преимуществом перед другими ингибиторами в этом отношении обладает метаванадат натрия, который не пассивирует частично электрод и не изменяет в широкой области концентрации соотношение между пассивной и активной частями электрода, а в связи с этим по мере увеличения содержание ингибитора в электролите скорость коррозии металла непрерывно уменьшается.

Катодные ингибиторы безопасны, так как при любых концентрациях они уменьшают скорость коррозии во всех случаях катодной деполяризации. Представители класса неорганических ингибиторов - это бикарбонат кальция, фосфат кальция, способные образовывать трудно растворимые гидраты, осадок которых,

экранируя электрод, затрудняет доступ кислорода и замедляет катодный процесс [17]. катодные ингибиторы менее эффективны. чем анодные.

Смешанные ингибиторы при всех видах контроля скорости коррозионного процесса имеют преимущества перед анодными, так как они менее опасны и практически не приводят к росту интенсивности коррозии.

В настоящее время в нефтяной и газовой промышленности преимущественное применение находят высокомолекулярные органические ингибиторы. Благодаря им стала возможна эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. содержащих большое количество агрессивных кислых газов, с использованием оборудования и сооружения из углеродистых и низколегированных сталей.

Влияние органических ингибиторов коррозии на кинетику электрохимического растворения металла возможно лишь в условиях адсорбции этих веществ на корродирующей поверхности. В зависимости от степени заполнения частицами ингибитора поверхности металла, подвергающейся коррозии.

изменяется строение двойною слоя. а следовательно, и кинетика электрохимических реакции, т.е. может тормозиться стадия разряда или диф4)уши реагирующих частиц либо предшествующая разряду стадия проникновения этих частиц через адсорбированный слой молекул ингибиторов. В связи с этим особое значение имеет потенциал нулевого заряда φн.з. . т.е. потенциал металла. измеренный но отношению к электроду сравнения в условиях, когда заряд металла равен нулю. При потенциалах вблизи потенциала нулевого заряда металл обладает наибольшей способностью адсорбировать растворенные в электролите вещества я хуже всего смачивается растворителем.

Если потенциал нулевого заряда больше стационарного потенциала металла в данном электролете (φн.з.> <рст., т.е. поверхность металла в условиях коррозии заряжена отр1щательно, то наиболее вероятна адсорбция ингибиторов капюн-ного типа или положительно заряженных коллоидных частиц. При сφн.з.< фст., т.е. когда поверхность металла заряжена положительно, наиболее вероятна адсорбция ингибиторов анионного типа нлп отрицательно заряженных коллоидных частиц [17]. Эта закономерность подтверждается тем. что для железа, алюминия. цинка, которые характеризуются отрицательными значениями потенциалов (φ-(рст.-φн.з., наиболее высокие защитные свойства обнаруживают инги-биторы катионного типа.

Усиление защитного действия ингибиторов может быть достигнуто при соответствующем подборе смесей двух или более веществ, различных по заряду нлп по природе функциональных групп, ответственных за адсорбцию. Весьма эффективно 1акже воздействие ингибиторов, когда при введении их в электролит проявляется синергетический эффект в присутствии агрессивных компонентов среды.

Наиболее простой способ обеспечения межмолекулярного синергинизма - это подбор смеси поверхностно-активных катионов и анионов. В этом случае, кроме **сил** отталкивания одинаково заряженных частиц, возникают силы притяжения между частицами противоположного **заряда. В** результате сопряжении адсорбции смеси таких ингибиторов растет степень блокировки различных энергетически неоднородных участков поверхности металла. В зависимости от относительной адсорбции каждого рода частиц максимум электрокапиллярной **кривой** может смещаться **вправо или** влево.

4.1. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ПРОМЫСЛОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ В КОРРО-ЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ ВОДНЫХ И ДВУХФАЗНЫХ СРВДАХ [1]

Считают установленным, что в кислых средах основной вклад в ингибирова-ние коррозии поверхносто-активными катионами вносит двойнослойнный эффект, а экранирование поверхности играет меньшую роль, так как степень покрытия поверхности при этом обычно не превышает 0,5. Тем не менее и при относительно небольшом заполнении поверхности поверхностно-акктивные катионы способны заметно смешать максимум электрокапиллярной кривой в сторону положительных значений потенциала.

Действие поверхностно-активных ингибиторов анионного типа в кислых средах обусловлено тормозящим эффектом, вызванным в первую очередь блокировкой поверхности корродирующего металла, при которой а.дсорбция анионов нередко сопровождается установлением химической связь .и между ними и поверхностными атомами металла, хотя при этом смещение потенциала максимума электрокапиллярных кривых г, ограниченном направлении свидетельствует о таком изменения структуры двойного электрического слоя. которое должно бы приводить к ускорению коррозионного процесса. Чтобы

значительно перекрыть отрицательное воздействие двойнослойного эф-фекта. необходимо гораздо большее заполнение поверхности металла ингибитором. В противном случае при введении таких ингибиторов общая коррозия может перейти в локальную.

Практика эксплуатации нефтяных и газоконденсатных месторождении с сероводородной н углекислотной коррозией показала, что углеводородораство-римые ингибиторы на таких месторождениях н в сопоставимых условиях являются более эффективными, чем водо-растворимые. Это связано с лучшими экранирующими свойствами и более резко выраженной способностью углево-дорастворимых ингибиторов изменять условия избирательного смачивания металла в системе углеводород электролит.

По данным И. Л. Резенфельда [17]. в нефтяных скважинах, содержащих сероводород, сама нефть может ингибировать процесс наводороживания. В мало обводненных нефтяных скважинах даже при концентрации сероводорода 600мг л коррозионного растрескивания оборудования, вызванного сульфидным охрупчиванием, практически не наблюдается. Большая склонность углеродистых сталей к сульфидному растрескиванию наблюдается лишь в сильнообводненных скважинах. однако и в этом случае наводороживание металла меньше. чем при отсутствие нефти. Например, в двухфазной системе, содержащей 1 часть нефти на 15 частей 3%-ного водного раствора NaCL. количество поглощенного водорода на 100 г. стали марки Ст 3 составляет 3.5 см3 за то же время выдержки в аналогичной среде при полном отсутствии нефти.

Наиболее полная защита ингибиторами происходит при коррозии металла вследствие восстановления любого окислителя, содержащегося в коррозионной среде в малых концентрациях, протекает с диффузионными ограничениями и может быть достигнута лишь при полном экранировании поверхности металла ингибитором или продуктами ею превращения при взаимодействии со средой и металлом.

Однако, если существует возможность наводороживания металла в процессе коррозии, предпочтительнее использовать поверхностно-активные катодные ингибиторы, способные подавлять преимущественно реакцию выделения водорода. изменяя природу замедленной стадии в место ингибиторов, обеспечивающих

блокировочный эффект, несмотря на их ВЫСОКУЮ эффективность.

Поэтому для выбора ингибитора необходимо знать УСЛОВИЯ добычи и транспортирования продукции, гак как ингибитор, имеющий высокие защитные свойства в одних условиях, может не проявлять их в других или даже оказаться стимулятором коррозии .

В нефтяной и газовой промышленности раньше применяли высокомолекулярные органические ингибиторы коррозии, характеристика которых приведена в табл.21.

ингибитор	назначение	Дозировка, кг/м^3	Эффективность защитного действия, %
И-25-Д	Для защиты от коррозии газопромыслового оборудования в газожидкостных средах, содержащих сероводород. Смесь сероводорода с углекислым газом при гидратном режиме добычи газа	0,1-0,2	85-95
И-1-А	Для защиты от коррозии оборудования, контактирующего с нефтью, газом, сточными водами, содержащих сероводород	0,05-0,1	95-99
ТАЛ-2	Для защиты оборудования и сооружений системы утилизации сточных вод, содержащих сероводород.	0,05-0,2	85
ТАЛ-3	Для защиты оборудования и сооружений системы утилизации сточных вод, содержащих сероводород	0,05-0,1	95-99
АНПО	Для защиты нефтегазопромыслового оборудования в условиях превалирующего	0,2-0,4 0,015-0,04 на 1 млн.м^3 нефтяного	95-98

	влияния сероводородной коррозии	газа	

При бактериальном заражении использование традиционных методов защиты нефтепромыслового оборудования с **помощью** ингибиторов коррозии может **быть** недостаточно эффективным. В этом случае борьбу с коррозией целесообразно вести с использованием методов, подавляющих жизнедеятельность **суль-**фатвосстана вливающих бактерий в не4ляном пласте и в воде **системы поддержания** пластового давления, а также с **использованием реагентов для защиты оборудования от коррозии,** вызываемой продуктами жизнедеятельности СВБ.

Так, при непрерывной дозировке 0.05-0.1 кг м''' ингибитора-бактерицида ДОН-52 в сточную воду с pH=6.75, содержащую 0.013 кг $м^3$ H2S. 0.0008 кг $м^3$ 02. 10^3 клеток мл СВБ и 10 клеток мл **тионовых** бактерий, **эффективность защитного действия** составляет 82-98%. Аналогичную эффективность защитного действия обеспечивает и иигибитор-бактерицид ДОН-2 при периодической дозировке в сточные коды 2кг/$м^3$ втчении 24 ч через 3-6 мес.

Установлено, что высоким бактерицидным действием обладает реагент АНП-2. применяемый в качестве флотореагента-деэмульгатора и ингибитора коррозии в сероводородсодержащих средах. По данным промышленных испытаний оптимальная концентрация АНП-2 для подавления жизнедеятельности СВБ составляет 0,4-0, 5 кг/ $м^3$ при забойной зоны пласта нагнетательных скважин с последующей постоянной дозировкой АНП-2 0,05-0.075 кг м" позволяет обеспечить эффективность защитного действия 90-95%.

Основное количество исследований разработки бактерицидов касается азотсодержащих соединений с длинной цепью их четвертичных солей. ")ти соединения обладают способностью уничтожай, бактерии и хорошей диснергируе-мостью. В настоящее время смеси различных четвертичных соединений не- . пользуются чаще. чем отдельные соединения, гак как одни из них действуют как замедлители роста бактерий, а другие как ингибиторы коррозии.

4.2. ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИРОВЛННЫХ Покрытий ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОБОРУДОВАНИЯ ОТ АТМОСФЕРНОЙ КОРРОЗИИ

Для защиты от атмосферной коррозии находят применение ингибированные покрытия. Такие покрытия классифицируются на снимаемые, не снимаемые. и смываемые. Кроме того, согласно существующим рекомендациям, они подразделяются на различные типы в зависимости от пленкообразующей основы или основного компонента, способа применения, функциональных свойств консервационных средств, характеристики покрытия.

Основные компоненты ингнбированных композиций - жидкая основа, загустителя и ингибитор коррозии. В качестве жидкой фазы применяют различные минеральные, растительные и синтетические масла. Загусти гели это вещества, способные образовывать в дисперсионной среде стабильную структурированную систему. Ингибированные композиции на основе масел и смазок обладают хорошими адгезионными, герметизирующими и защитными свойствами от коррозии в условиях промышленной атмосферы. В связи с высокой проникающей способностью в пористые среды такие композиции обеспечивают достаточно высокую - эффективность защиты от коррозии даже при нанесении их на неочищенные от продуктов коррозии поверхности.

Как и жидкие консервационные масла, ингибированные тонкоі цепочные покрытия легко наносятся на металлические изделия кистью, окунанием. пульверизацией. Периодическая обработка ингибированными покрытиями металлических изделий обеспечивает создание защитных пленок, значительно уменьшая расход ингибитора.

Защитные свойства вязких ингибированных композиций связаны с их изоляционной способностью, препятствующей паро- и влагопроницаемости. которая, однако, не имеет решающего значения при оценке защиты от электрохимической коррозии пленками смазочного материала. В основном эффект защитного действия определяется поляризационной составляющей, т.е. торможением электрохимических реакций. Повысить защитную способность ингибирован-ных композиций можно введением в их состав ПАВ, способных вытеснять электролит с поверхности металла, образовывать на поверхности металла ад-сорбционно-хемосорбционные защитные пленки. Маслорастворимые ПАВ спо-

собны только физически вытеснять адсорбированную воду, наличие которой обусловливает развитие электрохимической коррозии. Химически связанная с поверхностью металла вода наряду с кислородом и водородом участвует в формировании хемосорбционно-адсорбционных пленок.

Ингибиторы адсорбционного типа вытесняют воду с поверхности за счет того, что энергия связи ПАВ и воды больше энергии связи воды с металлом (табл. 22).

Энергия связи хемосорбированной фазы с ювенильным металлом значительно выше энергии связи с ним адсорбированной фазы. При хемосорбции отсутствует процесс миграции молекул ПАВ по поверхности и наблюдается эффект последействия. Маслорастворимые ингибиторы хемосорбционного действия вытесняют воду в связи с тем. что энергия связи ПАВ и металла больше или равна связи металла и воды. При разрыве пленки воды происходит адсорбция ПАВ на металле. Процессы хемосорбции развиваются во времени. Применительно к пластическим смазкам и игибированным тонкопленочным покрытиям закономерности адгезии и когезии обусловлены кинетикой испарения летучих растворителей и явлениями, связанными с формированием защитной защитой пленки.

Таблица 22 Водовытесняющяя способность некоторых веществ и комплексных ингибиторов коррозии

Вещество	Водовытеснение, мм		
	D1	D2	D3
Дибутилфталат	55	44	27
Ланолин	102	102	102
Эфир пентаэритрита и жирных кислот С5-С9	75	75	75

Дифениловой эфир бензилторной кислоты	21	17	17
Моноэтиловый эфир диэтиленгликоля	80	80	0
Триэтаноламиновое мыло олеиновых кислот (5% раствор в масле)	144	144	144
Миковоск	120	120	120
Соль СЭК и дициклогксиламина (5% раствор МСДА-2 в масле)	36	36	42
Соль сульфокислоты мочивины(ВМП)	150	150	150
октадициламин	85	8	0

В настоящее время разработаны ингибированные композиции. обеспечивающие защиту не только от коррозии. но к от наводороживанием конструкционных материалов в условиях промышленной атмосферы, содержащей кислые газы.

Использование таких защитных покрытий эффективно для защиты от корро-зи к сульфидного растрескивания стальных деталей, работающих в различных условиях нагружения. Применительно к крепежным изделиям. потребности в которых по нефтяной и газовой промышленности составляют десятки тысяч тонн в год. использование ингибированных покрытий предотвращает тауже и окислительное схватыватывание.

Так результаты испытаний показали, что относительное удлинение образцов из углеродистой стали после выдержки в течение 90 ч в водном растворе, содержащем 5% NaCL 0.5% CHзCOOH и насыщенном H2S (pH=3-5), в 5 раз ниже *по* сравнению с исходным, а число перегибов до разрушения снижается в 2.5 раза. Характеристики пластических свойств аналогичных стальных образцов. защищенных покрытием из ингибированной композиции ЛОМ, после выдержки в среде остались на уровне исходных образцов- Время до разрушения цилиндрических образцов без покрытия при напряжении, равном 0.8 от предела прочности на разрыв, составило 1.75 ч. а для образцов, покрытых ннгибированной композицией. - 143 ч. При этом в 5.7 раза увеличивается время до разрушения цилиндрических образцов.

4.3. СОВРЕМЕННЫЕ Способы ингибиторной защиты нефтегазопромыслового ОБОРУДОВАНИЯ

общеизвестно, что защита с помощью ингибиторов, в ряду традиционных методов защиты от коррозии, являются одной из эффективных и экономичных и в настоящее время альтернативы ей нет.

Но, тем не менее, как показывает практика негативные случаи использования ингибиторов не столь уж редки и проблема защиты нефтепромыслового оборудования от коррозии, как выясняется, вызвана не столько дефицитом ингибиторов, сколько их низким качеством и трудностями подбора наиболее эффективных ингибиторов коррозии для конкретных условий применения . Одной

из причин низкой или недостаточно высокой эффективности ингибиторов является то, что в условиях обостряющейся конкуренции фирмы – поставщики вынуждены идти на привлечения, в качестве сырья для получения ингибиторов, дешевых побочных продуктов, а то и вовсе отходов производств.

стоимости ингибитора и поэтому использование же кондиционного сырья приводит к более чем существенному повышению практикуется довольно редко.

Ясно. что воспользоваться преимуществами ингибиторной защиты возможно только на пути отбраковки недостаточно эффективных ингибиторов на стадии входного контроля, квалифицированного анализа результатов применения ингибиторов на промыслах и совершенствования на •УГОН основе технологии применения ингибиторов при строгом следовании разумной ценовой стратегии при покупке ингибиторов коррозии.

Исходя из этого, целью настоящего раздела являются минимизация экономических затрат на защиту от коррозии промыслового оборудования и трубопроводов за счет совершенствования процедуры подбора ингибиторов, определения их оптимальных дозировок, а так же наиболее полного выявления их потенциальных возможное ген в каждом конкретном случае с тем. чтобы не допустить неоправданного расширения ассортимента применяемых в процессе эксплуатации месторождений химреагентов и их перерасхода. Таким образом, основными задачами явились:

1. Анализ лабораторно-стендовых испытаний и практики применения опытных и промышленных ингибиторов.

2. Уточнение на основе изучения литературного материала и опыта применения ингибиторов основных требований к процедуре подбора ингибиторов коррозии для конкретных условии их применения.

3. Обоснование методов экспериментального изучения наиболее важных показателей ингибиторов, обобщение полученных результатов методами математической статистики с тем, чтобы на этой основе провести быстрый. оперативный и объективный подбор ингибиторов для конкретных условий применения

4. Отбор перспективного ингибитора для минимизации экономических затрат на защиту от коррозии внутри промыслового оборудования, трубопроводов я систем ППД.

В результате проведенной работы были уточнены требования к ингибиторам коррозии, из которых вытекают основные принципы подбора ингибиторов коррозии для конкретных условий применения, заключающиеся в том. что:

1 - при минимальных дозировках ингибитор должен

обеспечивать высокую защитную эффективность как от общей, так и локальной коррозии так как в нефтепромысловых средах всегда присутствует хлор-ионы, т.е. активаторы питинговой коррозии;

обладать стабильностью защитной э({)фекп1вностп:

защищать металл от наводороживания и сульфидной хрупкости;

быть высокотехнологичным (сохранять стабильность своих физико-химических свойств при большом количестве циклов замораживания - спаивания;

сохранять текучесть при температурах не выше 40"С:

- не расслаиваться при длительном хранении как в условиях резко континентального, так н влажного климата:

не влиять отрицательно на процессы добычи и переработки нефти и газа:

не оказывать отрицательного влияния на качество конечною продукта. например, авиационною топлива:

не затруднять процесс деэмульсации:

не вспенивать обрабатываемые технологические среды:

не **влиять на** стабильность **циркулирующих в** защищаемых системах рабочих сред. Для достижения наилучших результатов от применения ингибиторов:

ингибитор должен быть комплексною действия поскольку осложняющие добычу факторы проявляются одновременно;

не быть токсичным:

не обладать тяжелым, неприятным запахом:

обладать способностью растворяться в нефти и хорошо диспергироваться к воде.

2. Предложены процедуры для облегчения отбора лучшего из **гаммы.** обладающих примерно близкими защитными свойствами, ингибиторов коррозии. Одной из таких процедур является то. что результаты определения

•эффективности ингибиторов подвергаются обработке методами математической статистики на компьютере с тем, чтобы установить статистическую значимость полученных результатов и на этой основе существенно уменьшить субъективность при принятии окончательного решения в пользу того или иного ингибитора.

3. Предложены упрощенные, но обладающие достаточно высокой ин - формативностью. достоверностью, экспрессностью и оперативностью,

•экспериментальные методы анализа и аппаратура для их реализации.

Методы позволяют определять скорости общей и локальной коррозии в условиях, когда в рабочей среде **присутствует** сероводород, кислород, углекислый газ.

Методы определения защитной эффективности ингибитора от наводороживания п

сульфидного растрескивания.

4. Предложены браковочные признаки, по которым **реагент,** показывают, **хотя и** достаточно высокую защитную •эффективность **по** действующим правилам определения защитной эффективности, может отвергнуть по нестабильности защитной эффективности устанавливаемой по осцилля-циям тока коррозии при испытаниях электрохимимическим методом на **«Моникоре-1»** по большому разбросу значений защитной •эффективности при повторных испытаниях в **идентичных условиях.** Практической ценностью данной работы являются:

- принципы подбора ингибиторов коррозии для конкретных условий применения, обеспечивающие и ускоряющие это J процесс, а также существенно повышающие объективность полученного результата. обоснование экспериментальных и расчетных процедур проведения эффективного подбора ингибитора для конкретных условий применения.

4.3.1. **Применение** ингибиторов коррозии **как наиболее эффективного** МЕТОДА ЗАЩИТЫ от **коррозии.**

Ингибиторами или замедлителями коррозии называют вещества неорганическою или органического происхождения, которые вводят в небольших количествах в агрессивную среду для торможения коррозионного процесса. В зависимости от условий применения ингибиторов их делят на жидкофазные и паро-фазные. В свою очередь жидкофазные ингибиторы делятся на ингибиторы для нейтральных, кислых и щелочных сред. Ингибиторы условно делятся но механизму действия. по химическому составу, по назначению. По механизму дейст-вия все ингибиторы. независимо от вида агрессивной среды, назначения и химического сосстава, делят на две группы. Эго адсорбционные и пассивирующие. адсорбционные же ингибиторы по характеру торможения электродных процесов

Делят на катодные, анодные и смешанные.

Нефтяная и газовая промышленность -по наиболее крупный объект для применения ингибиторов коррозии[7]. Это объясняется ТЕМ, что для добьет, сбора н транспорта огромных объемов жидких н газообразных продуктов используется весьма значительная по протяженности и металлоемкости сеть трубопроводов. а также большое количество металлических емкостей.

Из существующих, многообразных средств защиты от коррозии применение ингибиторов по ряду причин здесь особенно эффективно. Во-первых, их можно применять на более поздней стадии разработки нефтяного месторождения (когда возрастает обводненность нефти), что является экономически выгодным. Во-вторых. ингибиторы могут быть поданы в агрессивную среду в любом желаемом месте функционирующей системы без существенного изменения технологического процесса

добычи, подготовки и транспорта нефти. В-третьих, при введении ингибиторов в начальном пункте движения добываемой среды они вместе с нею проникают во все подлежащие защите места, включая магистральные нефтепродукты.

Характер технологических процессов при добыче нефти и газа гаков, что здесь создаются условия для применения почти всех типов ингибиторов.

4.3.2. Механизм действия ингибиторов коррозии.

По химическому составу ингибиторы для кислых сред можно разделить на индивидуальные вещества- комбинированные или смесевые ингибиторы на основе отходов и полупродуктов химической, нефтехимической, целлюлозно-бумажной и т.п. промышленности в той или иной степени модифицированные.

Ингибиторы кислотной коррозии являются основой ассортимента ингибиторов. применяемых при разработке нефтяных и 1азовых месторождений, в том числе и таких, в продукции которых присутствуют отдельно или в совокупности сероводород, углекислый газ и кислород.

Типичными ингибиторами кислотной коррозии являются органические соединения с функциональными группами, взаимодействие которых с поверхностью металла стабилизируем адсорбцию. И в качестве основных представителей кислотной коррозии можно рассматривать гетероциклические соединения с азотом, кислородом, серой, высокомолекулярные спирты и альдегиды, амины и амиды. четвертичные азотосодержащие соединения и т.п.

Механизм действия некоторых из, ингибиторов. проявляющих высокий за-щитный эффект в сероводородержащих кислых средах объясняют образованием соединений полимеризующихсяся на поверхности защищаемою металла. Многие органические соединения способны вступать в химическое взаимодействие с сероводородом, образуя на поверхности металла, представляющие своеобразный (разовый барьер, нерастворимые соединения. Эффективными **ингибиторами могут** быть соединения, которые не вступают в химическое взаимодействие с сероводородом, но они могут вытеснять молекулы и ионы сероводородов с поверхности металла.

Агрессивные сероводородсодержащие среды опасны не только тем, что ускоряют коррозионное разрушение металла, но в большей степени тем, что приводят к водородному охрупчиванию металла и коррозионному растрескиванию нефтепромыслового оборудования. (с коррозией можно бороться к свести до какого-то приемлемою минимума. Однако, по не достаточно, ибо уже небольшие скорости с водородной деполяризацией приводят часто в присутствии сероводорода к сильному охрупчиванию металла, выводя из строя оборудование. Скорость проникновения водорода в металл, в присутствии H2S ускоряется до 5 раз с увеличением концентрации сероводорода в электролите, при некоторой концентрации достигается насыщение.

4.3.3. Подбор ингибиторов коррозии

Целью проведенных лабораторных, стендовых и опытно-промышленных испытаний является отбор из испытываемых ингибиторов наиболее эффективного, т.е. ингибитора проявившего в данных конкретных условиях испытания наиболее высокая защитное действие при минимальных дозировках и при этом обладающего способностью решать еще какую-то задачу, например, обладающего способностью деэмульгировать водонефтяные эмульсии, подавлять жизнедеятельность сульфатвостанавливающих бактерий, обладающего к тому же высокими технологическими свойствами. Поэтому по результатам предварительных технико-экономических анализов и применение упомянутых принципов отбора ингибиторов коррозии в течении 1999-2000 годов было отобрано 12 видов ингибиторов: СНПХ-6014, 6017МС, 1004, «Нефтехим-1,6», «ВИКОР 1А», Башик 17М, «ХПК-002,002В», ТХ 1153 и 22 новая модификация ингибитора коррозии серии Азимут.

Серьезную трудность при проведении такого рода испытаний представляет определение самого главного или основного свойства ингибиторов коррозии, а именно защитной эффективности. «Эффективность ингибитора» понятие комплексное и включает в себя минимум 2 составляющие, а именно защитную и экономическую эффективности, т.е. может состоять из 2-х, а то и более показателей или характеристик.

Понятие «эффективность» требует более подробного рассмотрения, а также расширительного толкования самого понятия эффективности ингибитора.

Разнообразие взаимодействия в таком сложном процессе, как коррозия трубопроводах и емкостях используемых в системе ППД еще более осложняют задачу подбора эффективных ингибиторов коррозии.

Защитные действия ингибитора зависит в первую очередь от его концентрации в среде с которой контактирует защищаемое оборудование, свойств этой среды, материала из которого сделана конструкция, скоростей потоком агрессивной среды. Зависимость защитной эффективности описывается S – образной кривой. Подобная кривая представлена на рис. 26

АЗИМУТ – 14

ОПИСАНИЕ	Композиция на основе азотосодержащих органических соединений :алкилимидазолинов изо строения, амидоаминов и органических растворителей
назначение	*Ингибиторы серии Азимут* предназначены для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, работающих в сероводородсодержащих высокоминерализованных водных средах от коррозии и наводораживания. Может быть использован при транспортировке нефти и газа.
Рекомендации по применению	*Ингибитор Азимут-14* технологичен,обладает достаточно широким (порядка 82,0-99,5%) защитным действием при дозировках15-35 мл/л . Для достижения максимального эффекта при применении следует использовать методы, позволяющие создать наилучшие условия переноса ингибитора к поверхности защищаемого металла. При этом используются два основных метода: периодическое дозирование и непрерывное дозирование. Может применяться сочетание двух методов, но наиболее предпочтительным является непрерывное дозирование ингибитора в защищаемые системы. Защитная концентрация ингибитора зависит от агрессивной среды, скорости потока и определяется на основе стендовых испытаний.
Технические требования ТУ 2415-187-0020312-98	Внешний вид-жидкость светло-коричневого или темно-коричневого цвета. Кислотное число, мг КОН на 1г пробы, не более 30 Аминное число мг СНІна 1г пробы не более 50 Массовая доля активной основы, % не более 15 Массовая доля воды %, не более 0,5 Температура застывания , ^{0}С , не более -45 Защитное действие при концентрации Ингибитора 25 мг/л, %, не менее 90
поставка	ЖД цистерны 50 т.е нижним сливом, автоцистерны и тара потребителя. Допускается разлив продукта в стальные бочки.
Гарантийный срок хранения	1год со дня изготовления ингибитор должен храниться в герметично закрытой емкости.
Гигиенический сертификат	№ 02.БЦ. 01.241.П.00846.Т.98 от 29.09.99 ингибитор Азимут- малотаксичное и малоопасное вещество, относится к 4 классу опасности.

НЕФТЕХИМ

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ			
Описание	Водорастворимый ингибитор коррозии на основе продукта конденсации кислот легкого талового масла и полиэтиленполиамина в углеводородном растворителе		
Назначение	Защита коммуникаций и наземного оборудования от коррозии внутренней поверхности, наводораживания и сульфидного коррозионного растрескивания, вызываемых воздействием сероводородсодержащих минерализованных водных сред		
Рекомендации по применению	*Ингибитор НЕФТЕХИМ* вводится непрерывно (25-50 ppm) или ударными дозами (100-200 ppm) в трубопроводе систем поддерживания пластового давления при содержании в минерализованной воде до 300ppm сероводорода или углекислого газа. Данная технология обеспечивает степень противокоррозионной защиты оборудования не менее 90% и применима в следующих условиях: Общее давление в системе ,Мпа, не более 20,0 Плотность воды , кг/м^3 , не более 1160 Содержание компонентов в воде , г/м^3 , не более : Сероводорода 300 Углекислого газа 300 Кислорода 3 Механических примесей 100 Скорость общей коррозии не превышает 0,05 мм/год		
Технические требования		**Нефтефим 1** Для применения в зимнее время	**Нефтехим 2** Для применения в летнее время
ТУ 2415-001-00157816-94	Внешний вид- подвижная масляная жидкость темно-коричневого цвета		
	Удельный вес, г/см^3 , не менее	0,810	0,830
	Защитное действие,%, не менее	94	90

	Температура застывания, ^{0}С, не выше	- 40	- 15
	Кислотное число ,мг КОН на 1г продукта	8-30	8-30
поставка	ЖД цистерны 50 т , автоцистерны и тара потребителя , допускается разлив продукта в стальные бочки		
Гарантийный срок хранения	1 год со дня изготовления. Ингибитор должен хранится в герметично закрытой емкости.		
Гигиенический сертификат	№ 02.БЦ.01.241.П.00393.М.98 от 14.05.98 по характеру воздействия НЕФТИХИМ относится к малотоксичным веществам 4 класса опасности		

ВИКОР

Описание	Композиция на основе азотсодержщих органических соединений : аликимидазолинов изострония, органической кислоты, неиногенного поверхностно-активного вещества и растворителя		
назначение	*Ингибиторы серии ВИКОР* предназначены для защиты нефтепромыслового оборудования и трубопроводов, работающих в сероводородосодержащих высокоминерализаванных водных средах от коррозии наводораживания		
Рекомендации по применению	*Ингибиторы серии ВИКОР* технологичны, обладают достаточно широким защитным действием. Вводятся в систему утилизации сточных вод, содержащих сероводород или углекислый газ. Особо эффективны при дозировке в систему сбора обводненной нефти в связи с предпочтительным распределением в водной фазе. Рекомендуется использовать метод непрерывного дозирования при концентрации ингибитора в пределах 15-50 ppm. Ингибиторы улучшают деэмульсацию нефти и снижают гидравлические потери. Защитная концентрация ингибиторов зависит от агрессионой среды , скорости потока и определяется на основе стендовых промысловых испытаний.		
Технические требования ТУ 39-1313-88, изм. 1-4		**Викор 1**	**Викор-1А**
	Внешний вид- нерасслаивающаяся однородная жидкость от светлого до темно-коричневого цвета		
	Кислотное число ,мг КОН на 1 г продукта, не более	**10**	**105**
	Аминное число ,мг HCI на 1 г пробы	Н/м 35	Н\б 35
	Массовая доля активной основы,% не менее	33	15
	Плотность при 20^0 С, в пределах	0,85-0,95	
	Водный показатель 1% раствора,рН	8	
	Температура застывания ,^{0}С, не более	-40	
	Защитное действие при концентрации ингибитора 50 мг/ л,%, не менее	90	
поставка	ЖД цистерны до 43 т с нижним сливом , автоцистерны и тара потребителя. Допускается разлив продукта в стальные бочки .		
Гарантийный срок хранения	1 год со дня изготовления. Ингибитор должен храниться в герметично закрытой емкости.		

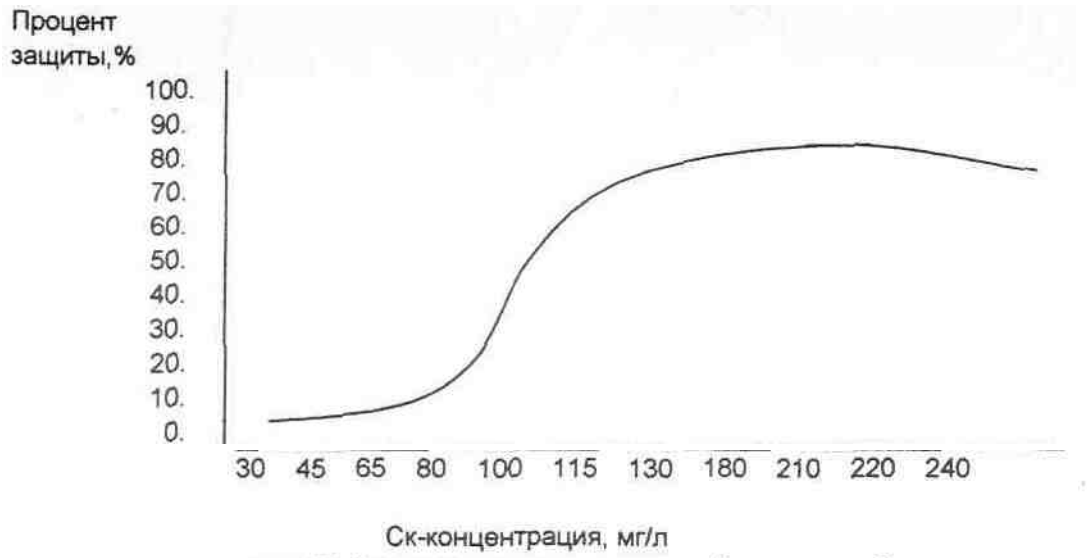


рис.26. Зависимость защитного действия ингибитора коррозии от его концентрации в агрессивной среде.

Из рис.26 видно, что на восходящем участке S-образной кривой защита не стабильна. На этом участке наблюдается наибольший разброс экспериментальных точек. Разброс точек на участке выположивания кривой защитной эффек-фективности после достижения критической концентрации ингибитора снижается (для каждого ингибитора свой гра4тк).

Под «эффективной защитной концентрацией» понимается концентрация, при которой достигается максимальное защитное действие ингибитора коррозии в данной агрессивной среде в данных условиях применения.

Однако корректно определить «эффективную защитную концентрацию» по таким кривым можно только в случае высоко агрессивных сред. Где фоновая скорость коррозии составляет от нескольких десятых до 1.0 мм год и выше. В то время как иследователям-коррозионистам в нефтедобывающей промышленности приходится иметь дело со средами, где исходный фоновый уровень коррозии может быть ниже 0.1мм год. Так, что типичными широко применяемыми методами контроля скорости коррозии, как например, гравиметрический метод, метод измерения поляризационного сопротивления и *т.п.* методами однозначно установить защитную эффективность ингибитора зачастую не удается. Очень часто полученное защитное действие имеет отрицательное значение. Тогда ингибитор выступает как стимулятор коррозии, что связано либо с тем. что в данном случае с погрешность измерения применяемых методов определения скоростей коррозии соизмеримы со значениями регистрируемых скоростей коррозии, чем нивелируется очень малое по абсолютной величине изменения скорости коррозии, обусловленное действием ингибитора, либо с тем. что защитное действие в ингибиторах в

данных конкретных условиях очень и очень незначительно. Поэтому применение метода статистической обработки может в какой-то мере упростить задачу подбора ингибитора для конкретных условий применения в такой непростой ситуации, как за-щита систем ППД или систем сбора нефти.

4.3.4.ингибитор комплексного действия «Азимут -14»

Ингибитор коррозии серии «Азимут-14» представляет собой продукты сложною синтеза па основе жирных азотсодержащих кислот в комплексном растворителе. Они **предназначены** для защиты оборудования и трубопроводов о) сероводородной, **кислотной и** углекислотой **коррозии** (табл. 23).

Защитная эффективность ингибиторов серии «Азимут» в кислотной среде (15% HCI в дистиллированной воде)

Таблица №23

Марка ингибитора	Концентрация ингибитора в мг/л	Защитная эффективность Z, в %
Азимут-14	100	93
Азимут-14Б	100	98
Азимут-14Д	100	97

Как видно,все три испытания ингибиторов показывают высокую защитную эффективность . учитывая то, что применение ингибитора кислотной коррозии при соляно-кислотных обработках скважин должен защищать не только от общей и локальной коррозии, но в первую очередь должен не допускать наводораживания металла внутрискважинного оборудования. Результаты испытаний приведены в таблице 24

Концентрация ингибитора	Защитный эффект	
	Коэффециент торможения, Gн	Степень защиты от наводораживания , в %
100	1,97	97
150	2,08	107
200	2,18	118

Из таблицы следует то, что ингибитор коррозии «Азимут - 14» обладает высокой защитной эффективностью, как и ингибитор наводораживания.

Для проведения испытаний по определению бактерицидных свойств был отобран промышленный образец ингибитора коррозии «Азимут - 14» и для сравнения были взяты ингибиторы : рекорд-608, Нефтихим- 6 и бактерицид СНХЗ-1.

Анализ биозараженности сочных вод ЗАО «Искож» производился в соответствии с методическими рекомендациями «ВНИИСПТнефть » по методике «Методика контроля микробиологической зараженности нефтепромысловых вод и оценка защитного и бактерицидного действия реагентов» (РД 39-3-973-83, Уфа). Результаты исследований представлены в таблице 25.

Таблица № 25

Точки отбора	Дата отбора	Количество клеток , на /мл					
ЗАО «Искож»	24.05.01	10^1	10^2	10^3	10^4	10^5	10^6
		+ +	++	++	++	++	++

Данные в таблице свидетельствуют о высокой бактериальной сраженное m сточно-промысловых вод ЗАО «Искож». Максимальное количество клеток СВБ без обработок достигло 10 кл/ мл.

Известно, что лишь небольшое количество СВБ обычно представлено свобод-ноплаваюищми клетками. Основное количество клеток СВБ ассоциировано с твердой поверхностью в виде биопленки.

Следовательно, высокая степень зараженности воды с объектов ЗАО «Искож» свидетельствует о наличии биослоя на внутренней поверхности водоводов.

Отсутствие мер по борьбе с биозараженностью может привести к дальнейшему росту численности СВБ и со всеми последующими последствиями.

При оценке бактерицидной активности ингибиторов использовались 2-х суточная культура с содержанием СВБ не менее 10^6 кл/мл и активности 100 единиц.

Как следует из анализа «Азимут - 14» при дозировке 50 мг/л. «Рекорд-608», «Нефтехим -6», при 100мг/л, «СНХЗ -1»при 600мг/л полностью подавляют развитие СВБ.

Промышленно применяемые ингибиторы коррозии кроме всего прочего должны быть совместимы с другими наиболее широко применяемыми ингибиторами коррозии, парафина и солеотложениями, а также деэмульгаторами. Ингибитор Азимут –14 совместим с применяемыми в настоящее время ингибиторами коррозии типа Нефтихим – 6, СНПХ- 1004, Рекорд- 608, а также деэмульгаторами.

4.3.5. Расчет экономического эффекта от внедрения ингибитора коррозии « Азимут - 14» в системе ППД.

Исходные данные

показатели	Ед. измерения	Базовый вариант с «Рекорд-608»	Новый вариант с «Азимут –14 »
Израсходовано ингибитора (при удельной норме расхода г/м^3)	т	84.3(27)	68.44(21.9)
Количество порывов	шт	5	3
Стоимость ликвидации одного порыва водовода	руб	2536	2536

Расчет экономического эффекта

затраты на ингибитор	тыс. руб	19.237x84,3=1621.6	19.052x68.44=1303.9
Затраты на ликвидацию порывов водоводов	Тыс.руб	2536x5=12.68	2536x3=7.608
Всего затрат	Тыс.руб	1634.2	1311.2

Экономический эффект от внедрения ингибиторов «Азимут - 14» составляет

322.7 тыс. руб/год.

4.4 Влияние ингибиторов коррозии на технологический процесс добычи, подготовки и переработки нефти и газа.

Одним из осложнений технологического процесса при использовании органических ингибиторов коррозии может быть вспенивание технологических жидкостей при очистке газа с помощью моноэтана димина или при сушки его ди этиленгликголем, а также стабилизация эмульсий, образованных водой и углеводородным конденсатом.

В зависимости от скорости газа, концентрация метанола и диэтиленгликоля, наличия в них углеводородного конденсата и др. факторов ингибитор И-1-А в различной степени стимулирует вспенивание этих жидкостей. Вспенивание метанола и диэтиленгликоля в присутствии И-1-А происходит тем быстрее, чем выше его содержание. При этом пена получается более устойчивой. Присутствие углеводородного конденсата уменьшает стимулирующее влияние ингибитора И-1-А на вспенивание водных растворов метанола и этиленгиколя. Наиболее вероятно возможность вспенивания диэтиленгликоля в генераторах.

По результатам сравнительных испытаний ингибиторов И-1-А, ВИСКО-904 и И-25-Д на установках комплексной подготовки газа Оренбургского газоконденсатного месторождения было выявлено, что И-1-А и ВИСКО-904 в большей степени, чем И-25-Д, способствуют образованию эмульсий метанол-углеводородный конденсат (рис.27). при этом остаточное содержание метанола в газовом конденсате при содержании ингибиторов И-1-А и ВИСКО-904 250 мг/л возрастает соответственно на 0,05 и 0,11% по сравнению с ингибитором И-25-Д при продолжительности разделения смеси 30 мин. Ингибитор И-25-Д в меньшей степени способствует вспениванию водных растворов диэтаноломина, чем ингибиторы И-1-А и ВИСКО-904 (рис.28)

Другой недостаток органических ингибиторов коррозии - это повышенное содержание смол, которые в процессе переработки сырья оседают на внутренних поверхностях аппаратов, ухудшая теплопередачу, а иногда и нарушая работу

контрольно-измерительных приборов. Сравнение результатов использования ингибиторов И-1-А, АНПО, ИКСГ, КО с результатами анализов углеводородных конденсатов, не содержащих ингибиторов, показало, например, что при ингибировании скважин суммарная содержание смол растет с 33 до 68 мг на 10 кг газоконденсата. При близком уровне эффективности защиты от коррозии теплообменных аппаратов ингибиторами И-1-А и АНПО и стоимости ингибитора АНПО, почти в 2 раза превышающей стоимость И-1-А, конечный выбор ингибитора АНПО и рекомендации по его промышленному применению были в значительной мере обусловлены его технологическими свойствами. Применение ингибитора АНПО в меньшей мере сказывается на качестве промышленной продукции газоперерабатывающего завода, в то время как использование в данных условиях ингибитора И-1-А влекло за собой резкое увеличение содержание смол в бензине и другой продукции. Причиной эксплуатационно-технических осложнений могут быть ограничения растворимость ингибиторов в 85- 95 %-ных водных растворах метанола относительно высокая температура застывания реагента определяет текучесть при низких температурах, а низкая вязкость обеспечивает оптимальные скорости потока и необходимую адсорбционную способность ингибитора.

В результате взаимодействия полярных групп неионогенных поверхностно-активных веществ различного технологического назначения с функциональными группами ингибиторов возможно снижение защитного действия ингибиторов, как это видно из таблицы 27.

ингибитор	Защитное действие ингибиторов, %, при содержании дисолвана, кг/м^3					
	0	20	50	100	300	500
ИКБ – 4	90	72	0	0	0	0
И-1-А	77	90	0	0	0	0
ИП-1	93	95	92	50	43	0

Полагая, что это связано с изменением объемно- коллоидных свойств таких ингибиторов вследствие адсорбции ПАВ на межфазовой поверхности раздела мицелл и микрокапелек углеводорода. Таким образом, происходят своеобразная

блокировка адсорбционно-активных групп коллоидного ингибитора и снижение его способности экранировать поверхность металла от агрессивной среды.

Учитывая эти недостатки и некоторые другие особенности, к ингибиторам коррозии для нефтяной и газовой промышленности наряду с общими требованиями: высокой эффективностью защитного действия , экономической целесообразностью применения, не токсичностью, взрыво- и пожаробезопасностью, стабильностью сырьевой базы предъявляют специальные требования, связанные с особенностями технологических процессов добычи, подготовки, транспорта и переработки нефти и газа.

Ингибиторы для защиты о коррозии поземного оборудования добывающих скважин и оборудования систем утилизации нефтегазопромысловых сточных вод должны обладать высокими адсорбционными и десорбционными свойствами и не оказывать отрицательного влияния на продуктивность добывающих и приемистость нагнетательных скважин.

При эксплуатации обводняющихся скважин, наличие в скважине значительного количества пластовых вод ингибиторов должны быть хорошо растворимыми в высокоминерализованных водных растворах. Они не должны нарушать химического равновесия воды, способствовать выпадению солей и развитию сульфатвосстанавливающих бактерий как в защищаемой системе, так и призабойной нагнетательных скважин.

Необходимо, чтобы ингибиторы были совместимы с химическими реагентами, применяемыми в нефте- и газодобыче. Они должны ухудшать свои защитные свойства и действия поверхностно- активных веществ , применяемыми для интенсификации выноса из скважин жидкости и для предотвращения солеотложения. Ингибиторы должны сохранять свое защитное действие при наличии в воде деэмульгаторов, применяемых при подготовке нефти и частично переходящих в водную фазу, не должны повышать устойчивость эмульсий нефть – вода, способствовать образованию вторичных эмульсий, вызвать вспенивание эмульсии нефть- вода.

Ингибиторы для систем сбора и транспортирования сероводородосодеожащего газа должны обеспечивать защиту элементов трубопроводов и оборудования , контактирующих с трехфазной системой углеводороды-вода-газ, обладая для этого способностью испаряться при давлении и температуре перекачки газа.

Ингибиторы не должны вызывать повышение температуры застывания конденсата на установке низкотемпературной сепарации. Температура

застывания ингибиторов, используемых в таких условиях, должна быть не выше 228-233 К.

В условиях дросселирования газа при значительных перепадах давления и температур ингибитор должен сохранять свои защитные качества. Ингибиторы не должны ухудшать антигидратные свойства метанола и осущающие свойства гликолей или тормозить процесс метанола и эмульсий, вспенивания самих эмульсий или отдельно водной и углеводородной фаз после их разделения .

При попадании ингибитора на установки газоперерабатывающего завода он не должен вызывать вспенивание и унос аминов.

Ингибиторы не должны сохранять свои защитные свойства при температуре 373-393 К, не образуя при этом нагара или смолистых отложений на стенках трубопроводов, аппаратов, контрольно-измерительных устройств.

Ингибиторы не должны ухудшать товарные качества нефти , газа и конденсата; сами ингибиторы и продукты их разложения не должны отравлять катализаторы, применяемые при переработке нефти и газа, ухудшать производственные показатели по вупуску продукции, втом числе качество нефтепродуктов и топлив.

По мере разработки и эксплуатации месторождения условия работы одних и тех же элементов оборудования могут изменяться. В связи с этим развитие процесса коррозии непостоянно, что также предопределяет выбор и применение ингибиторов коррозии.

Тема 5
Антикоррозионная защита нефтяных резервуаров
Вводные замечания

Стальные резервуары различной вместимости, предназначенные для сбора и оперативного хранения нефти, являются важным элементом в технологическом процессе ее добычи, подготовки и магистрального транспорта. Вместе с тем, они используются для предварительного обезвоживания нефти, а также как буферные или резервные емкости при магистральном транспорте нефти, для сбора и хранения различных нефтепродуктов.
Нефтяная и другие отрасли промышленности (добывающие, перерабатывающие и использующие нефть и нефтепродукты) нуждаются в резервуарах различной конструкции и технологического назначения (со стационарными кровлями, понтонами и плавающими крышами). Резервуары размещают и эксплуатируют в различных географических районах страны, отличающихся климатическими, грунтовыми и сейсмическими условиями.

Стальной цилиндрический вертикальный резервуар с относительно тонкими стенками - весьма уязвимый в технологическом и экологическом отношении объект, подвергающийся во время эксплуатации различным внутренним и внешним воздействиям, в первую очередь - коррозии, точнее коррозионному утоньшению его стенок под влиянием агрессивной нефти и ее компонентов: воды и различных газообразных примесей. Наиболее опасен сероводород, который в настоящее время содержится в большинстве добываемых нефти Западной Сибири, Урала и Поволжья, Западного Казахстана, Баку и Грозного, Западной Украины и др.

Международной практикой установлено, что на одну тонну добываемой или перерабатываемой нефти в среднем требуется от 0,4 до 0,6 м2 резервуарной емкости, необходимой для обеспечения нормальной эксплуатации промыслов и нефтеперерабатывающих заводов. В свою очередь каждый нефтедобывающий район имеет свою резервуарную обеспеченность, зависящую от многих факторов, в том числе чисто эксплуатационного характера. Однако на многих промыслах России ощущается дефицит резервуарной обеспеченности.

В нефтяной промышленности наибольший вклад в дефицит резервуарной обеспеченности вносит коррозия их внутренних стенок пол действием сероводородосодержащих и сильнообводненных нефтей, что преждевременно выводит резервуары из строя, требует частых ремонтов и замены дорогостоящих резервуаров до истечения амортизационного срока. Так, резервуары для сбора и хранения коррозионно-агрессивной нефти требуют текущего или капитального ремонта уже через 2-5 лет, а полностью списываются из-за негодности после двух-трех капитальных ремонтов через 12-15 лет. При этих ремонтах теряется дополнительно большое количество металла и затрачиваются трудоресурсы, требуемые на обеспечение непосредственно добычи, подготовки и транспорта нефти. Только прямые расходы на ликвидацию аварийной утечки нефти из одного резервуара достигают десятков млн. рублей. Даже при текущих ремонтах теряется значительное количество дефинитного листового металла, поскольку на один куб.м вместимости резервуара расходуется в среднем 25 кг металла. Стоимость одного куб.м резервуарной конструкции составляет в настоящее время 100 тыс. руб. Однако прямые расходы еще не характеризуют всего ущерба из-за выходов резервуаров из строя. Они должны быть увеличены на издержки экологического характера, на срыв нормального технологического процесса добычи, подготовки и магистрального транспорта нефти и т.д.

Защита резервуаров от коррозии, продление их безаварийного периода эксплуатации хотя бы до истечения амортизационного срока является важнейшей технико-экономической задачей в нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и других отраслях промышленности. ГОСТ 1510-84 "Нефть и нефтепродукты..." и существующие правила требуют безоговорочного обеспечения противокоррозионной защиты их внутренних стенок.

Для снижения коррозии стенок резервуаров используют в первую очередь защитные покрытия, затем, в водной фазе,- электрохимическую защиту и в ряде случаев - ингибиторы коррозии. Защитные покрытия являются базовым и вместе с тем универсальным средством защиты от коррозии внутренней и внешней поверхности резервуаров, электрохимическая защита применима лишь в зоне скопления подтоварной воды, ингибиторы наиболее действенны в газовоздушной

зоне резервуара. Однако, без защитных покрытий и электрохимическая защита стенок резервуаров становится мало эффективной и весьма дорогостоящей. Применение защитных покрытий, в том числе и других средств борьбы с коррозией, связано со многими техническими и технологическими трудностями, весьма трудоемко характеризуется неотработанностью процесса нанесения защитных покрытий, подготовки металлической поверхности под окраску, недостаточной информированностью работников нефтяной, газовой, нефтеперерабатывающей и других отраслей промышленности о наличии механизированного инструмента и установок для нанесения защитных покрытий, степени доступности и дефицитности многих марок лакокрасочных материалов. Имеющийся опыт защиты от коррозии резервуаров разбросан по многим, часто недоступным для широкого круга производственников публикациям и инструктивным материалам, что затрудняет широкое применение на практике наиболее прогрессивной и современной технологии противокоррозионной защиты резервуаров.

Вопрос 5.1 НАЗНАЧЕНИЕ И КОНСТРУКТИВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ

Стальные резервуары типа РВС предназначены для сбора и хранения добываемой нефти, а также нефтепродуктов (бензина, керосина, дизельного топлива, мазута), отличающихся друг от друга плотностью, испаряемостью, токсичностью, коррозионной агрессивностью в отношении металлических стенок, а также другими специфическими свойствами.

Стальные вертикальные цилиндрические резервуары являются наиболее распространенным видом хранилищ для нефти и нефтепродуктов: из общего объема резервуаров вертикальные стальные резервуары составляют более 80%.

Резервуары типа РВС в зависимости от их конструкции подразделяют по внутреннему рабочему давлению на следующие типы: работающие при давлении, близком к атмосферному (с понтоном, с плавающей крышей); низкого давления до 2 кПа и под вакуумом до 0,25 кПа; повышенного давления (до 70 кПа) и под вакуумом (до 1 кПа). Для нефти и нефтепродуктов с упругостью насыщенных паров при режиме эксплуатации до 26,6 кПа (нефть, керосин, дизтопливо, масла, мазуты и др.), применяют стальные сварные резервуары, имеющие стационарную крышу. Легковоспламеняющиеся жидкости и легкоиспаряющиеся нефти хранят в резервуарах с плавающей крышей или понтоном.

Стальные вертикальные резервуары эксплуатируют в различных климатических условиях: на Севере, где температура окружающего воздуха в зимнее время может достигнуть минус 60 °С, и в южных районах, где температура окружающего воздуха может подняться до 50 °С.

Резервуары со стационарной крышей предназначены для хранения нефти и нефтепродуктов с плотностью до 0,9 т/м3 и температурой при эксплуатации не выше 70 °С (кратковременно). Наиболее распространены на промыслах и в условиях магистрального транспорта нефти резервуары вместимостью от 1000 до 50 тыс. м3 с высотой стенки корпуса 12-18 м. Резервуар собирают из рулонных заготовок заводского изготовления и состоят они из плоского днища, цилиндрического корпуса и покрытия (крыши). Покрытие опирается, как правило, на стенки корпуса, а в промысловых резервуарах с вместимостью 5000-10000 м3 на дополнительную стойку в центре резервуара.

Корпус резервуара (рулонные полотнища) сваривают автоматической сваркой из отдельных листов и поясов. При заводском изготовлении резервуаров из рулонных заготовок листы свариваются встык, при полистовой сборке корпуса сварка ведется телескопическим расположением поясов. Вертикальные швы корпуса выполняют встык и проваривают с обеих сторон. Кольцевые швы корпуса выполняют встык или внахлестку с двусторонним проваром. Тавровый шов, соединяющий днище с корпусом, накладывают с обеих сторон вертикального листа. Предельные минимальные толщины листов по поясам резервуаров различной вместимости приведены в табл. 28

Таблица 28

Предельная минимальная толщина резервуарных листов по поясам, мм

Вместимость резервуара, м3	Марка стали	Номер пояса							
1000	ВСТ-3	3,5	3,0	2,5	2,0	2,0	2,0		

-
-

09Г2С
3,2
2,4
2,7
2,0
2,0
2,0
-
-

ВСТ-3
5,5
5,0
4.0
3,5
3,0
3,0
2,0
2,0
2000
09Г2С
4,3
4,2
3,8
3,2
2,8
2,0
2,0
2,0
5000
ВСТ-3
7,8
6,8
5,9
4,8
3,8
2,7
2,0
2,0

09Г2С
6.0
5,3
4,5
3,9

3,5
3,0
2,5
2,5

ВСТ-3
10,5
10,0
8,5
7,0
5,5
4,0
3,0
3,0
10000
09Г2С
9,0
8,0
7,0
6,0
4,8
4,0
4,0
4,0
20000
09Г2С
12,0
11,0
10,0
9,0
8,0
7,0
7,0
7,0

Днище - элемент конструкции резервуара, воспринимающий гидростатическое давление основания, на котором покоится резервуар. Толщину днища определяют, руководствуясь предполагаемой скоростью коррозии металла, а также необходимостью создания герметичных сварных швов и прочной конструкции узла сопряжения днища с корпусом (уторный шов). Однако, как показывает практика, при хранении сероводородсодержащей нефти эти добавки на толщину листов днища при хранении агрессивных нефтей сроков их эксплуатации не повышают.

Листы днища, расположенные на периферии, называются окрайками, листы в центральной части днища - полотнищами. Толщина листов днища резервуаров диаметром более 15м составляет 6-8 мм и более.

Покрытие резервуара, рассчитанное на 2 кПа, приваривают к кольцевому угольнику сплошным наружным и прерывистым внутренним швом, а к несущим элементам крыши (к стропилам) - прихватками. При давлении 0,2 кПа листы

кровли прихватывают к обвязочному уголку наружным сплошным швом. Эти детали конструкции кровли, т. е. наличие большого числа щелей и зазоров в местах сопряжения листов со стропилами делают крышу резервуаров, с одной стороны, очень подверженной коррозии, а с другой - весьма затрудняют применение антикоррозионной защиты крыши резервуаров.

Уклон стационарной крыши резервуаров имеет отношение к объему газового пространства: чем оно меньше, тем они более удобны и безопасны в эксплуатации, меньше будут здесь и проявления коррозии. В настоящее время для сбора и хранения нефти широко применяются резервуары с "безмоментной кровлей". Такие конструкции кровли снижают расход металла по сравнению с щитовой кровлей, уменьшают потери нефтепродуктов от малых дыханий, обеспечивают большую коррозионную стойкость кровли, что обусловлено отсутствием металлического каркаса и улучшением условий нанесения антикоррозионного покрытия на внутреннюю поверхность.

Существующие стационарные крыши покоятся на стропильных перекрытиях, либо имеют бесстропильное перекрытие с одной центральной стойкой внутри резервуара.

5.1.1. Материалы элементов конструкции резервуаров

К материалам, применяемым для изготовления резервуаров, предъявляется ряд требований, в основном, конструктивного порядка: сохранение достаточно высоких значений ударной вязкости при низких температурах окружающей среды, высокие пластичность и циклическая прочность против знакопеременных нагрузок при заполнениях и опорожнениях резервуаров. Коррозионная стойкость практически всех применяемых металлов для сооружения резервуаров - низкая.

Выбор классов и марок сталей определяется расчетными температурами и значимостью отдельных элементов конструкции резервуара. Для этого установлены две группы элементов резервуаров: к первой отнесены стенки и окрайки днищ резервуаров и детали фасонного проката для покрытий всех резервуаров; ко второй - стенки и окрайки днищ резервуаров, включая покрытие, понтоны и плавающие крыши резервуаров всех емкостей.

5.1.2. Сырьевые резервуары

Технологическое назначение этих резервуаров - собрать, дать отстояться в них нефти от воды, сбросить при возможности эту воду в систему промканализации, а оттуда - в систему поддержания пластового давления.

Эти резервуары используются в двух режимах. При первом режиме - это процесс обычного заполнения и опорожнения резервуара. Вода сбрасывается в промканализацию, а частично обезвоженная нефть направляется на установки по подготовке нефти. Процесс заполнения и опорожнения этих резервуаров - циклический, а частота цикла в сутки зависит от производительности скважин.

Распределение агрессивных зон здесь обычное: объем подтоварной воды достаточно велик и занимает 2-5 м высоты, затем идет слой нефти, выше - активная газовоздушная зона.

Коррозионные процессы на внутренних стенках резервуаров распределяются пропорционально объему трех фаз, а также с учетом смачивающего и экранирующего действия самой нефти при циклах заполнения и опорожнения. При наличии сероводорода, кислорода, CO_2 а и сульфатвосстанавливающих бактерий сильнокоррозионные условия характерны для всех без исключения зон резервуара, с преобладанием разрушения днища и нижних поясов на высоту

отстаивающейся воды, а также верхних поясов и крыши на объем газовоздушной среды (табл. 29).

При большом объеме добываемой нефти, при сильной ее обводненности и необходимости частого заполнения и опорожнения сырьевых резервуаров, работники промыслов, в соответствии с ВНТ 3-85, используют в этих резервуарах так называемый гидрофильный фильтр.

Таблица 29

Коррозионная агрессивность сероводородсодержащих нефтей, поступающих в резервуары емкостью 1000, 2000, 5000, 10000 м3

Технологические назначение резервуаров со станционной кровлей

ех
нологическ
кое наназначен
не рек-рвуа
ров

со стаци
нарной к
ровлей

Зона агрессивного воздействия среды

сырьевой
резервуар
сырьевой
резервуар
с гидро-
фильным фильтром

техноло-
гический
резервуар
техноло-гический
резервуар
С гидро-фильным фильтром

товарный
резервуар
очистной резервуар
с гидро-
фобным фильтром
резер-вуар

аварий-
ный

Днище в кон-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-агрес-
такте с водной
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
средой
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
Нижние и сред-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
ний пояса в кон-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
такте с под-
сивная
сивная

сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
товарной водой

Средние и
сильно-
сильно-
сильно-
сильно-
средне-
средне-
средне---
верхний пояса
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
в контакте
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
с нефтью

Кровля и верх-
сильно-
сильно-

сильно-
сильно-
средне-
средне-
средне-
ний пояс в кон
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
агрес-
такте с газовоз
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
сивная
душной средой

Примечание: 1.При отсутствии в нефтяных средах сероводорода степень агрессивного воздействия снижается на одну степень.

2. При повышении температуры нефти выше 20°С степень агрессивного воздействия повышается на одну степень.

Технологически это представляется в следующем виде. Стальной резервуар оборудуется системой равномерной по площади подачи сырой обводненной нефти через стабильно поддерживаемый уровень пластовой воды. Стабильность этого уровня поддерживается расчетной (или практически определенной) скоростью удаления из резервуара отстоявшейся от нефти воды. Сырая нефть подается в резервуар через этот водный слой в виде капелек. Благодаря большой площади контакта капелек обводненной нефти с пластовой водой (гидрофильным фильтром) нефть освобождается от части попутной воды и собирается в верхней части резервуара, откуда постоянно откачивается, как и вода, на установки по подготовке нефти. Это мероприятие, при ограниченной производительности установок ППН, хорошо себя оправдывает и снимает перегрузку этих установок. Зато страдает от коррозии тонкостенный резервуар, который никоим образом не планировался для этой цели. Наиболее целесообразно вместо тонкостенных резервуаров использовать для этой цели толстостенные аппараты

горизонтального типа, которые могут служить без капитального ремонта более длительное время.

Оба типа резервуара по всем трем зонам характеризуются по коррозионно-агрессивному воздействию в соответствии со СНиП 2.03.11-85 как сильноагрессивные и требуют полной антикоррозионной защиты по всей внутренней поверхности.

5.1.3. Технологические резервуары

Их назначение - довести до
требуемых кондиций (по обезвоживанию и обессоливанию) нефть, подготовленную на установках ППН.
Для этой цели используются две технологии. Если объем подготавливаемой нефти невелик, то технологические резервуары используются как обычные отстойники, где обезвоженная и обессоленная на установках ППН нефть циклически отстаивается и приобретает качество, соответствующее стандарту на нефть (обводненность не более 1%, содержание солей не более 50 мг/л).

Есть, однако, другой, более эффективный способ доведения нефти до требуемых кондиций. Для этого резервуар оборудуется на днище трубной системой для дробления нефти на капельки. В нижней части резервуара на высоту 5-6 м образуется динамически стабильный слой сточной воды, поступающей с установок по дегидратации нефти и содержащей остаточное количество неиспользованного деэмульгатора (обычно это половина или третья часть идущего на обезвоживание химреагента). Кроме того, вода нагрета до 40-60 °С. Через этот гидрофильный фильтр снизу пропускают обезвоженную нефть. Капельки нефти, контактируя с остаточным количеством деэмульгатора при достаточно высокой температуре, приобретают требуемые качества.

При этом сколько воды поступает с установок и отделяется от нефти, столько же постоянно сбрасывается в канализацию. Подготовленная нефть также постоянно сбрасывается из этого резервуара и направляется в товарный резервуар, откуда сдается предприятиям магистрального транспорта

5.1.4.Товарные резервуары

Эти резервуары используются по своему прямому назначению:
принимают периодически подготовленную нефть, в них она некоторое время выдерживается, благодаря чему в нижней части образуется слой подтоварной воды до 1,5 м. Остальное-нефть. Если нефть имеет повышенную температуру, то в верхней части резервуара образуется коррозионно-агрессивная зона. Согласно ГОСТу 9.908-85 сильноагрессивная среда лишь в нижней части, при контакте с нефтью и газо-воздушной средой условия коррозии - средне агрессивные (табл. 2.1).

5.1.5. Очистные резервуары

Сточные воды перед закачкой их в нефтяной пласт должны пройти соответствующую подготовку: путем отстоя они освобождаются от избыточного

количества взвешенных частиц (норма 5-10 мг/л). Далее, они должны освободиться от взвешенной в них нефти (норма не более 50 мг/л). Для подготовки таких вод используют технологический прием: устройство гидрофобного фильтра.

С этой целью в верхнюю часть резервуара заливают 1-2 м нефти. Неочищенная сточная вода сверху подается через этот слой в резервуар. Благодаря этому в нефти задерживаются взвешенные частички и остатки нефти. После кратковременного отстоя подготовленная вода направляется в систему утилизации сточных вод - для закачки ее в пласт. Достоинство гидрофобного фильтра заключается еще в том, что он предотвращает контакт зеркала воды с атмосферным воздухом, т. е. закачиваемая в пласт вода имеет минимальное, а в некоторых случаях нулевое содержание кислорода, что снижает коррозию внутренних стенок резервуаров, а затем и трубопроводной сети.

5.1.6. Аварийные резервуары

Для нормального функционирования системы добычи, сбора и подготовки нефти, в каждом резервуарном парке имеется несколько резервных емкостей, служащих для аварийного заполнения нефтью в случаях, когда система магистрального транспорта не может принять с ходу промысловую нефть. Эти резервуары, как правило, имеют небольшое количество нефти и воды на дне, часто используются попеременно в качестве технологических или товарных, так что подвергаются заметной внутренней коррозии. Особенность этих резервуаров заключается в том, что при попеременном использовании они накапливают на внутренних стенках сульфиды железа (пирофорные соединения), подвергаются действию окружающей атмосферы, словом, всегда покрыты продуктами коррозии. Можно считать, что лишь нижняя часть аварийных резервуаров имеет сильноагрессивные условия, а вся остальная зона контактирует с газовоздушной средой, и в присутствии сероводорода может считаться среднеагрессивной (табл. 29).

5.1.7. Резервуары магистрального транспорта нефти

При магистральном транспорте нефти используют три типа крупногабаритных резервуаров. Объем резервуаров: 5000, 10000, 20000, 50000 м3. Встречаются резервуары с купольным покрытием, с купольным покрытием и понтоном и резервуары с плавающими крышами наполовину газовоздушной средой, а другая половина резервуара контактирует с обезвоженной нефтью, которая имеет тенденцию к медленному колебанию уровня. Если нефть содержит сероводород, то коррозия верхней части резервуара сопровождается образованием чрезвычайно опасных пирофорных соединений. Корпус резервуара, контактирующий с нефтью, практически не корродирует. Коррозии подвергается лишь днище, нижние пояса и частично внутренняя, обращенная к нефти, поверхность понтонов и плавающих крыш.

Таким образом, все стальные цилиндрические резервуары типа РВС подвергаются зональной коррозии, интенсивность разрушения их внутренних стенок зависит от наличия в среде сероводорода, кислорода, CO2, обводненности нефти и температуры поступающей в резервуары сырой (обводненной или обезвоженной нефти).

Коррозия, в первую очередь, зависит от агрессивности среды, которая, конечно, изменяется с изменением химического состава нефти, воды и газа, но не в такой степени, как тогда, когда в добываемой, обрабатываемой и

транспортируемой нефти есть сероводород, кислород, CO_2, и включена попутно добываемая из пласта вода. В связи с этим частично облегчается (т. е. унифицируется) назначение антикоррозионной защиты для резервуаров различных нефтедобывающих районов, а с другой стороны - требуется строгий учет технологического назначения и надлежащий выбор конструктивного решения резервуаров. Зональный характер распределения коррозии его внутренних стенок открывает определенные возможности для повышения эффективности защиты их внутренней поверхности от коррозии путем выбора соответствующего метода защиты применительно к каждой зоне агрессивного воздействия. Эти методы по технико-экономическим затратам могут существенно отличаться друг от друга.

Вопрос 5.2. МЕТОДЫ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ ВНУТРЕННИХ СТЕНОК СТАЛЬНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ ДЛЯ СБОРА И ХРАНЕНИЯ НЕФТЕЙ И НЕФТЕПРОДУКТОВ [2]

Как уже указывалось, стальные цилиндрические резервуары типа РВС различной вместимости, технологического назначения и конструктивного исполнения разрушаются под воздействием нефти по зонам неравномерно и подвергаются коррозии по разным механизмам. В связи с этим противокоррозионная защита этих зон также должна дифференцироваться с учетом характера и степени разрушения той или иной части резервуара. Важно подчеркнуть, что противокоррозионная защита внутренних стенок стальных резервуаров наиболее эффективна, если она осуществляется комплексно, т.е. одновременным применением различных средств защиты по зонам или сочетанием ряда из них.

Как показывает отечественный и зарубежный опыт противокоррозионной защиты стальных резервуаров наибольшее применение получили коррозионностойкие защитные покрытия (органические, неорганические, металлизационные), затем электрохимическая защита (катодная и протекторная), главным образом в водной фазе среды, частично ингибиторы коррозии (пленкообразующие и летучие), в основном, в зоне кровли и верхних поясов, и наконец, технологические методы снижения агрессивности хранимой в резервуаре нефти, воды и газа.

5.2.2 Применение защитных покрытий

Эти методы противокоррозионной защиты являются универсальными и относятся к основным методам защиты. Сравнительно с другими они наиболее универсальны. Надлежащим применением защитных покрытий можно обеспечить противокоррозионную защиту одновременно всех зон резервуара. Но это довольно сложная и пока трудно реализуемая задача, которая требует

разработки и применения разнообразной технологии и, главное, соблюдения ряда правил и условий, о которых подробно будет описано ниже.

Органические (полимерные) и неорганические (цинк-силикатные) покрытия разных марок, сочетание металлизационных с органическими покрытиями, ингибирующие материалы на сырой нефти - составляют в настоящее время основной арсенал специальных средств антикоррозионной защиты, что позволяет создать барьер на внутренних стенках резервуаров от коррозионно-агрессивного воздействия всех трех агрессивных сред нефти. При этом наиболее перспективными в отношении надежности и долговечности являются металлизационно-полимерные покрытия, срок защитного действия которых в резервуарах увеличивается в несколько раз.

5.2.3. Электрохимическая защита

Эффективно применима лишь в водной фазе (подтоварной воде), отделяющейся от нефти внутри резервуаров, т.е. ее действие ограничено одной коррозионно-агрессивной зоной, контактирующей с водной средой нефти.

Сущность электрохимической защиты заключается в принудительном сдвиге (с помощью подключения к железу или стали металла из цветного сплава или внешнего электрохимического тока) потенциала защищаемой конструкции до величины, когда поверхность металла превращается в катод и перестает разрушаться. Аноды из цветных металлов (при протекторной защите) или из специальных слаборастворимых металлов и сплавов (при катодной защите) становятся так называемыми "жертвенными" компонентами электрохимической защиты. Они разрушаются во времени, но легко заменяются, обеспечивая долговечность защищаемой от коррозии стенки резервуаров.

Как показывает практика применения ЭХЗ для защиты резервуаров, она наиболее эффективна и экономична, если сочетается с нанесением защитных покрытий. Покрытия и ЭХЗ взаимно дополняют друг друга в наиболее агрессивной для резервуара среде - воде, обеспечивая надежность и долговечность такой системы защиты, если бы каждое из них использовалось отдельно. Однако, такая защита весьма дорогостояща и из-за дефицита цветных металлов и взрывоопасности электрической (катодной) защиты применяется все же редко.

5.2.4. Применение ингибиторов коррозии

Применение ингибиторов коррозии для защиты отдельных зон резервуаров имеет пока относительно небольшой объем по сравнению с другими методами противокоррозионной защиты. Учитывая большую оборачиваемость резервуаров, применение ингибиторов коррозии в водной и углеводородной среде экономически не оправдано из-за больших расходов ингибиторов. Исключение можно сделать лишь для так называемых очистных резервуаров, в которые направляется подготовленная сточная вода промыслов, но при условии, что вся направляемая в резервуары вода ингибируется для всей системы утилизации промысловых сточных вод.

Если же защищать ингибиторами резервуары, в которых собирают и оперативно хранят нефти, то наиболее эффективно и экономично с их помощью

можно защитить лишь кровлю и верхние пояса резервуаров. Это осуществляется однократным или периодическим нанесением на резервуарные поверхности пленкообразующих ингибиторов (что очень эффективно, если подобрать специальные, длительно защищающие металл составы на нефтяной основе) или сочетать применение ингибирующих композиций с летучими ингибиторами, которые обеспечивают противокоррозионную защиту металла в газовоздушном пространстве. Летучие ингибиторы эффективны лишь при сочетании с пленкообразующими ингибиторами, особенно в так называемых аварийных резервуарах, которые определенное время стоят не заполненными, и поэтому их стенки покрываются ржавчиной или взрывоопасными пирофорами.

Особая проблема - защита от коррозии днища резервуара. Во-первых - это наиболее уязвимая и ответственная часть резервуара. Появление здесь сквозного отверстия часто не заметно и ведет к неконтролируемой утечке нефти и нефтепродукта. Иногда это происходит внезапно и приводит к аварийной утечке нефти.

Поэтому общим подходом к защите всех четырех зон резервуаров является ее комплексность. Она позволяет обеспечить надежность и долговечность каждого вида защиты в отдельности и заметно повысить их совместный эффект. В некоторых случаях упрощают технологию противокоррозионных работ в резервуарах. Например, используют в газовоздушном пространстве ингибирующие композиции на нефти там, где кровля имеет сложную конструкцию с большим количеством опорных элементов, где качественное нанесение покрытия в резервуаре практически неосуществимо. Периодическое распыление ингибиторов коррозии устраняет необходимость использования на кровле защитных покрытий, что сохраняет время и трудозатраты на защиту этой части резервуаров. В то же время в зимнее и осеннее время ингибирующие РВС композиции - единственное средство противокоррозионной защиты.

5.2.5. ОБЪЕМ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ РЕЗЕРВУАРОВ РАЗЛИЧНОГО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ И КОНСТРУКТИВНОГО ИСПОЛНЕНИЯ

В таблице 30 приведен рекомендуемый объем противокоррозионной защиты стальных вертикальных резервуаров различной вместимости, технологического назначения и конструктивного исполнения, дифференцированный по зонам агрессивного воздействия.

В таблице 31 рассматривается большинство схем защиты различных резервуаров по зонам агрессивного воздействия.

Как следует из них, противокоррозионную защиту, т.е. объем защищаемой внутренней поверхности резервуаров, возможные варианты применения видов защиты по зонам, назначают, исходя из наличия защитных материалов, специалистов, способных реализовать все требования к применению тех или иных средств защиты и технико-экономического обоснования. При назначении одного вида или комплексных методов защиты должны приниматься в расчет

наличие и отсутствие заводского металлизационного слоя, откуда и в каком виде поступил резервуар на монтажную площадку: в рулонном исполнении или в листах. В таблицах приведены не все возможные варианты, поэтому новые варианты и комбинации противокоррозионной защиты должны согласовываться с действующими ГОСТами, ОСТами, СНиПами, руководящими документами и инструкциями по протово-коррозионной защите резервуаров. Основные средства защиты от коррозии (покрытия, ЭХЗ, пленкообразующие и летучие ингибиторы) должны назначаться исходя из указанных требований.

Если имеются в наличии коррозионностойкие защитные лакокрасочные материалы и существуют реальные условия их качественного нанесения в резервуарах, то наиболее агрессивные зоны резервуаров защищаются преимущественно этими покрытиями. В будущем часть резервуарных металлоконструкций, по-видимому, будет поступать с заводов на монтажную площадку частично металлизированной или защищенной от коррозии. Тогда схема и объем антикоррозионной защиты должны быть скорректированы. При этом промысловые (сырьевые, технологические, очистные) резервуары требуют защиты всей внутренней поверхности, подвергающейся коррозии.

Правда, со временем на промыслах будут ликвидированы так называемые технологические резервуары, в которых производят операции предварительного отстоя нефти от воды, иногда частичного обезвоживания и обессоливания нефти. Они, как тонкостенные аппараты, совершенно не предназначены для этих целей и поэтому подвергаются сильнейшей коррозии в предельно агрессивных условиях. В то же время для этих целей более предпочтительны толстостенные технологические емкости горизонтального типа.

Промысловые резервуары, где при отстое образуется 1,5 м подтоварной воды, а обезвоженная нефть еще недостаточно стабилизирована по газу, контактирует с корпусом обечайки резервуара, газовоздушное пространство содержит в присутствии сероводорода весь набор коррозионно-агрессивных агентов. У таких резервуаров следует защищать днище, нижние пояса на высоту воды, кровлю и верхние пояса на расстоянии от кровли 2 м. Остальная часть внутренних стенок может не защищаться от коррозии или изолироваться покрытиями с менее стойкими параметрами (например, поверхности, обработанные преобразователями ржавчины). В этом случае можно также ограничиться металлизированной в заводских условиях поверхностью.

В резервуарах, относящихся к системе магистрального транспорта нефти, хранят подготовленную (стабилизированную и обезвоженную) нефть. Уровень подтоварной воды в резервуарах в среднем составляет 1 м. В резервуарах со станционарной кровлей антикоррозионной защите подлежат днище, нижние пояса на высоту до 2 м, а также кровля и верхние пояса на расстоянии 2 м от верхнего края обечайки.

У резервуаров, имеющих понтоны, защищается лишь днище и нижние пояса на высоту нижнего крайнего положения понтона, т.е. на высоту 2 м. Если в резервуарном понтоне уплотнения герметичны, кровля практически не требует защиты от коррозии. На практике же понтоны редко герметичны, следовательно кровля и верхние пояса также должны защищаться покрытиями или ингибиторами, если хотят добиться их длительной эксплуатации. Если хранимая в резервуарах нефть содержит сероводород и лишь частично стабилизирована, то под понтоном часто скапливается нефтяной газ с сероводородом. В этом случае

нижняя часть понтона должна защищаться коррозионно-стойкой краской, а верхняя часть - атмосферостойкой.

У резервуаров с плавающей крышей от коррозии защищается днище и нижние пояса на высоту 2 м, при необходимости плавающая крыша с помощью стойких к нефти покрытий, а с внешней стороны - атмосферостойкими покрытиями.

Аварийные резервуары (т.е. находящиеся в резерве короткое или длительное время) защищаются от коррозии распылением на их стенки нефти с ингибированными композициями. Если резервуар не имеет даже никакой противокоррозионной защиты, то это мероприятие способствует предотвращению образования пирофорных отложений и ржавчины и постепенного утоньшения стенки РВС.

Наибольшей эффективностью, особенно с учетом природно-климатических условий Западной Сибири и Урало-Поволжья, обладают комплексные методы противокоррозионной защиты.

Для резервуаров нефтепромысловых систем (сырьевые, технологические, товарные, очистные) рекомендуются два вида комплексной защиты: электрохимическая (катодная или протекторная) + защита органическими покрытиями днища и стенок резервуаров в зоне контакта с водой по РД 39-23-1147-84 или РД 39-0147585-006-86. Поэтому во избежание большого расхода цветных металлов в протекторах и необходимости поддержания больших плотностей электрического тока, ЭХЗ без защитных покрытий не следует применять. В верхней части резервуаров рекомендуется использовать ингибированные защитные покрытия, а также технологические приемы, направленные на недопущение попадания сюда атмосферного воздуха.

Наконец, уже сейчас появляются возможности на кровле резервуара, состоящей из отдельных элементов и собираемой при монтаже с помощью сварки, осуществить антикоррозионную защиту этих элементов либо на заводе металлоконструкций металлизацией и органическим покрытием, либо выполнить эти обе операции на месте монтажных работ (под временными навесами). Образующиеся в большом количестве щели между листами кровли и конструктивными элементами резервуара должны после сварки быть заполнены бензо-масловодостойкими замазками или мастиками.

Основным принципом обеспечения надежной и длительной антикоррозионной защиты является обязательное периодическое обследование состояния покрытий и других систем покрытий в равные промежутки времени, установленными нормами профилактического осмотра и проведения текущих ремонтов системы защиты, не дожидаясь полного выхода ее из строя.

Своевременное восстановление принятой для каждого резервуара противокоррозионной защиты на один-два порядка дешевле аварийного восстановления и ремонта резервуаров.

воздействию агрессивных сред.

Тематический план предмета

		Кол – во часов

№ № п/п	Наименование темы	Всего	В том числе: на практические работы
	Введение.		
1.	Система сбора и внутрипромыслового транспорта нефти, газа и воды.	2	-
2.	Измерение количества нефти, газа и пластовой воды по скважинам. Сепарация нефти от газа.	6	4
3.	Промысловые трубопроводы. Подготовка нефти.	8	6
4.	Нефтяные резервуары и насосные станции. Водоснабжение нефтегазодобывающих предприятий.	6	4
5.	Сбор и подготовка нефтяного и природного газа. Основы переработки нефти и газа.	4	2
	Всего по предмету	**26**	**16**

Государственный комитет по науке, высшему и среднему профессиональному образованию Республики Башкортостан

»

Вопрос. 5.3. ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И СИСТЕМА ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ [2]

5.3.1. Лакокрасочные материалы и их характеристика

Современные марки коррозионнно-стойких лакокрасочных материалов (ЛКМ) производятся из нефтехимического сырья и продуктов органического синтеза. Они обладают ценным комплексом противокоррозионных свойств, позволяющих им защищать металлы от агрессивного воздействия различных жидких и газообразных сред.

Основным достоинством защитных покрытий, полученных из органических и неорганических лакокрасочных материалов, является их способность создавать защитный барьер на поверхности металла без изменения его объемных размеров. В результате, металлическая поверхность, ранее коррозионно-нестойкая, в рассматриваемых условиях приобретает длительную стойкость без необходимости значительных затрат, присущих применению других методов противокоррозионной защиты.

Покрытия можно ремонтировать, восстанавливать и наносить многократно на конструкции и сооружения различной конфигурации и площади. Специфика

применения защитных покрытий заключается в возможности выполнения ими нескольких функций одновременно: например, защита от коррозии и предотвращение образования пирофорных отложений сульфидов железа. Эти покрытия позволяют снижать расход дорогостоящих легированных металлов и сплавов, что в резервуаростроении из-за его огромной металлоемкости имеет решающее значение.

В связи с тем, что здесь рассматривается применение лакокрасочных материалов для противокоррозионной защиты стальных резервуаров, имеется возможность ограничиться характеристикой лишь тех их марок, которые относятся к масло-водо-бензиностойким видам и способны образовывать коррозионно-стойкие защитные покрытия в условиях только холодной сушки или отверждения.

Лакокрасочными материалами называют растворы или дисперсии органических и неорганических полимерных соединений в соответствующих растворителях. Как правило, они являются многокомпонентными системами, способными в условиях сушки и (или) химического отверждения образовывать на поверхности металлов твердую пленку определенных свойств, удерживаемую на металле силами физической или химической адгезии.

Наиболее широко на практике используют многослойные системы покрытий из различных по свойствам компонентов, которые придают защитным покрытиям определенные физико-механические и противокоррозионные характеристики. Основными параметрами структуры покрытия является: состав и число грунтовочных и покрывных слоев, толщина каждого слоя после отверждения, число слоев и последовательность их нанесения на поверхности.

Система покрытия на основе одного жидкого материала является однородной, а состоящая из различных полимерных материалов— неоднородной. При сочетании полимерного покрытия с другими видами

покрытий (металлическими, силикатными, фосфатными, оксидными и т. д.) покрытиями называется комбинированным.

К защитным покрытиям, используемым для противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров, предъявляются очень жесткие требования. Они должны эксплуатироваться длительное время без возобновления (от 5 од 15 лет) в различных по коррозионной агрессивности водных, углеводородных и газопаровоздушных средах, находящихся в резервуарах, сохранять во времени свои первоначально заданные защитные свойства, высушиваться или отверждаться при обычных и даже пониженных температурах, быть деформативно-стойкими во время эксплуатации резервуаров (не образовывать трещин), быть технологичными при их нанесении на металлическую поверхность и т. д.

К основным компонентам лакокрасочных материалов относятся, в первую очередь, пленкообразующие вещества, получаемые на основе поликонденсационных, полимеризационных, природных смол, эфиров целлюлозы, растительных масел, жирных и синтетических кислот и др.

В состав лакокрасочных материалов входят пигменты (неорганические и органические), наполнители, пластификаторы, растворители (углеводороды, кетоны, спирты, эфиры и др.), отверждающие добавки (отвердители, ускорители, инициаторы, стабилизаторы, эмульгаторы и др.). От качества и соотношения указанных компонентов зависят технологические и противокоррозионные свойства лакокрасочных материалов и покрытий.

Химическая промышленность России и стран СНГ выпускает обширный ассортимент лакокрасочных материалов (лаки, эмали, грунтовки, шпатлевки, различные вспомогательные материалы). Однако, для противокоррозионной защиты стальных резервуаров, в которых собирают и хранят нефти и нефтепродукты, пригодно весьма ограниченное число марок. То же относится к зарубежным маркам ЛКМ.

Для ориентации в этом ассортименте защитных материалов и марок ЛКМ введен ряд терминов и определений.

Лакокрасочный материал —многокомпонентная смесь веществ, обладающая способностью при нанесении тонким слоем на изделие образовывать на его поверхности жидкую пленку.

Лакокрасочное покрытие —твердый слой барьерного типа, сформировавшийся на поверхности изделия после нанесения на нее одного или нескольких слоев жидкого лакокрасочного материала и обладающий достаточной

адгезией к подложке (металлу).

Лак —раствор пленкообразующих веществ в органических растворителях, образующий после высыхания или отверждения твердую, однородную и прозрачную пленку.

Эмаль — суспензия пигментов или их смесей с наполнителями в лаке, образующая после высыхания (отверждения) непрозрачную твердую пленку.

Краска — суспензия пигментов или их смеси с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая непрозрачную окрашенную однородную пленку.

Полимерная композиция — безрастворительная смесь синтетических органических смол с отвердителями, ускорителями и специальными добавками, отверждающаяся при обычной температуре и дающая на поверхности металла твердые покрытия с заданными свойствами.

Грунтовка — суспензия пигментов или их смесь с наполнителями в пленкообразующем веществе, образующая после высыхания (отверждения) твердую однородную пленку с хорошей адгезией к очищенной поверхности (подложке) и верхним слоям покрытия.

Преобразователь ржавчины — суспензия пигментов или их смесь, включающая химически активные компоненты, образующая, после нанесения на недостаточно очищенную от продуктов коррозии металлическую поверхность, твердый грунтовочный слой, химически «преобразующий» продукты коррозии и обеспечивающий хорошую адгезию к металлу и к лакокрасочному покрытию.

Шпатлевка — вязкая пастообразная масса, состоящая из смеси пигментов, наполнителей и пленкообразующего вещества и предназначенная для заполнения неровностей и углублений и сглаживания окрашиваемой поверхности.

Растворитель — органическая летучая жидкость (углеводород, кетон, спирт, эфир и др.) или смесь подобных жидкостей, применяемая для растворения пленкообразующих веществ и придания необходимой консистенции (вязкости) лакокрасочному материалу.

Разбавитель — органическая летучая жидкость, применяемая для разбавления готовых лакокрасочных материалов заводского изготовления с целью снижения их вязкости и перевода в состояние, пригодное для нанесения на окрашиваемую поверхность.

Пигмент — (органический или неорганический) — природное или синтетическое сухое красящее вещество, нерастворимое в дисперсионных (лакокрасочных) средах и способное образовывать с пленкообразующим

веществом окрашенное покрытие.

Наполнитель — сухое, как правило, неорганическое вещество, нерастворимое в лакокрасочном материале, применяемое в качестве добавки к пигментам для придания покрытию требуемых свойств.

Пластификатор — органический (практически нелетучий) продукт, вводимый в пленкообразующее вещество для придания покрытиям необходимой эластичности.

Отвердитель — химическое органическое вещество, вводимое в состав некоторых полимеров и лакокрасочных материалов для отверждения — процесса самопроизвольного образования поперечных связей (трехмерной сетки) между макромолекулами пленкообразователя.

Ускоритель (инициатор) отверждения — химическое вещество, вводимое в пленкообразователь для повышения скорости отверждения полимера.

Смывка — жидкий состав, созданный специально для снятий (удаления с поверхности) старых лакокрасочных покрытий.

Как указывалось, защитное покрытие состоит из грунтовочных и покрывных слоев. Грунтовки составляют первый слой всякой защитной системы, наносятся непосредственно на защищаемую поверхность, улучшают адгезию и противокоррозионные свойства комплексного покрытия. Свойства грунтовок зависят от состава входящих в них компонентов. Они существуют в виде пассивирующих, фосфатирующих, протекторных, изолирующих грунтовок и преобразователей ржавчины.

Пассивирующие грунтовки содержат ионы хромата, которые переводят поверхностный слой металла в пассивное состояние. Фосфатирующие грунтовки образуют на металле защитные фосфато-железные пленки. Протекторные грунтовки содержат в своем составе порошки цинка или алюминия, которые благодаря своим электроотрицательным свойствам сдвигают потенциал стали к более отрицательным значениям, что переводит сталь в катодное состояние и обеспечивает дополнительно катодную (электрохимическую защиту) находящейся под покрытием металлической поверхности. Изолирующие грунтовки защищают металл

5.3.2 . Основы защитных свойств лакокрасочных и полимерных покрытий

Защитное действие лакокрасочных и полимерных покрытий, нанесенных на металл, формально может быть объяснено экранирующим (барьерным)

эффектом, в результате которого корродирующая поверхность металла механически изолируется от контакта с агрессивной средой. Однако, противокоррозионное действие покрытия не исчерпывается лишь его изоляционными свойствами, поскольку любое отвержденное покрытие в той или иной степени проницаемо для водных электролитов, паров воды, атмосферного кислорода, сероводорода, двуокиси углерода, а также для других органических жидких сред. Проникновение к поверхности металла указанных коррозионных сред и содержащихся в них агрессивных компонентов вполне достаточно для протекания коррозионного процесса металла под покрытием. Однако, как показывает практика, большинство покрытий этому процессу успешно противостоит, что и определяет защитные свойства рекомендованного для данных условий покрытия. Каков же механизм торможения коррозии под защитным покрытием?

Согласно имеющимся представлениям существенное торможение коррозионного процесса металла под защитным покрытием обусловливается двумя взаимозависимыми комплексами факторов: способностью покрытия резко замедлять диффузию и перенос коррозионно-активных сред и компонентов к металлической поверхности, а также, что наиболее важно, взаимодействовать физико-химически с металлом таким образом, что поверхность металла существенно изменяет свои первоначальные физические и даже механические свойства. Благодаря этому проникшая к поверхности металла агрессивная среда не в состоянии (при некоторых условиях) реализовать свои коррозионно-агрессивные свойства. В результате коррозионный процесс на границе раздела фаз металл-покрытие заметно тормозятся, защитное покрытие длительно сохраняет свои первоначальные свойства на границе раздела фаз металл-покрытие заметно тормозится, защитное покрытием не выходит из минимально допустимых значений.

Способность покрытий задерживать проникновение к поверхности металла агрессивных электролитов, паров воды и газов, органических углеводородных сред, иными словами — способность их ослаблять контакт агрессивной среды с металлом и тем самым влиять на кинетику коррозионного процесса, является необходимым, но все же недостаточным условием торможения коррозионного разрушения металла. Достаточным является адгезионное взаимодействие активных групп покрытия с активными центрами на поверхности металла, т.е. перевод металла в так называемое квазипассивное состояние, что не позволяет даже проникшей к металлу агрессивной среде активно с ним взаимодействовать.

Как известно, барьерные свойства защитных покрытий во многом определяются диффузионными характеристиками полимерного слоя. А они во многом зависят от сплошности покрытия, т. е. от отсутствия или наличия в нем пор и дефектов, характера структуры защитного слоя и т.д. Полимерный слой, как правило, является монолитным: он состоит из участков различной плотности и толщины, пронизан многочисленными порами, капиллярными каналами и зазорами, образующимися в результате теплового движения частей макромолекул пленкообразователя как в период высыхания, так и затем—в отвержденном состоянии.

Проникновение жидкой и газообразной среды через полимерный слой покрытия осуществляется несколькими механизмами. Один из них капиллярное проникновение среды к металлу через поры и несплошности покрытия. Другой реализуется через осмотический процесс перемещения электролита с разной концентрацией через полунепроницаемую мембрану — покрытие, отделяющее металл от агрессивной среды. Под воздействием осмотического давления происходит проникновение молекул электролита с меньшей концентрацией ионов солей к поверхности металла, где может искусственно возникнуть значительная концентрация солей в электролите, например, в результате недостаточной очистки металлической поверхности от растворимых в воде компонентов. Молекулы воды, растворяя имеющиеся на металле соли, создают под покрытием микрорастворы с большой концентрацией ионов, куда и направляются через полу непроницаемый полимерный слой ионы агрессивной среды. В результате под покрытием накапливается некоторый объем электролита, в котором возникает повышенное давление. Вследствие этого покрытие частично отрывается от металлической поверхности, и в данном месте покрытия образуется пузырь, наполненный электролитом, который впоследствии лопается. При этом создаются условия для локальной коррозии металла, а затем, по мере роста числа пузырей, происходит полное разрушение защитного слоя и под ним начинается сплошная коррозия металла. Это обычное состояние металла под некачественно нанесенным покрытием.

Существенное влияние на процесс коррозии металла под покрытием оказывает скорость проникновения ионов электролита через пленку полимера, а также то, какие из коррозионных агентов (более или менее агрессивные) достигают металлической поверхности. Большую роль играет скорость отвода продуктов коррозии через эту пленку в обратном диффузии и осмосу направлении и другие более или менее важные факторы. Однако основное

противокоррозионное действие полимерного покрытия на металл в значительной степени определяется их взаимодействием на границе раздела фаз, которое характеризуется таким суммарным понятием как адгезия покрытия с металлом.

В основе адгезии лежит сложный процесс взаимодействия активных функциональных групп пленкообразователя с активными центрами на поверхности металла. В результате между покрытием и металлом образуются прочные и устойчивые во времени физические и химические связи. Вместе с тем происходит изменение энергетического состояния поверхности металла под покрытием, обусловленное адсорбционными и хемосорбционными процессами. Благодаря этому сдвигается в положительную сторону станционарный потенциал металла, затрудняется течение анодной реакции ионизации металла, снижается плотность тока анодной поляризации. В итоге металл переходит в состояние, близкое к пассивности, и становится практически нечувствительным к агрессивным электролитам. Если даже кое-где поверхность металла активируется, то образующиеся продукты коррозии заполняют поровые каналы и тормозят дальнейшее развитие коррозионного процесса.

Таким образом, силы адгезии покрытия с металлом эффективно препятствуют протеканию коррозионного процесса под покрытием до тех пор, пока они сохраняются на большей части защищаемой поверхности. Из этого ясно, какое решающее значение в обеспечении высокой адгезионной связи между покрытием и металлом имеет тщательная очистка (подготовка) металлической поверхности перед нанесением покрытия. При недостаточно тщательной очистке поверхности или недоучете влажности воздуха совершенные коррозионно-стойкие защитные покрытия в данной агрессивной среде, хотя и остаются неразрушенными и сохраняют все свои первоначальные свойства, все же не могут реализовать своих гарантированных противокоррозионных свойств.

Защитная способность покрытия, при наличии высокой степени адгезии, определяется, в первую очередь, толщиной, сплошностью, а также равномерностью толщины полимерного слоя. Поэтому для каждой конкретной системы покрытия существует суммарная критическая толщина (определенное число слоев), при которой сопротивление в порах покрытия становится близким сопротивлению всего покрытия в целом.

Адгезионная прочность покрытия в значительной мере определяется химической природой и физико-химическими свойствами лакокрасочного или полимерного материала, условиями формирования пленки, ее структурой, фазовым состоянием и физико-механическими свойствами. Адгезия возрастает с

увеличением числа полярных функциональных групп в пленкообразователе (например, в лакокрасочных материалах на основе эпоксидных смол). Мономеры и олигомеры, входящие в состав пленкообразователей, способные своими полярными группами хемосорбироваться на металлической поверхности и образовывать при последующей полимеризации (отверждении) прочные связи с металлом, дают наиболее эффективные и долговечные на металле защитные покрытия.

В свою очередь, на способность пленки покрытия тормозить процесс проникновения электролитов агрессивной среды к металлу большое влияние оказывает структура полимерной пленки (одномерная, трехмерная), ее химсостав, полярность, фазовое и физическое состояние отвержденной пленки. Так, наиболее низкой проницаемостью и высокой долговечностью характеризуются полимеры с трехмерной сетчатой структурой.

Исходя из особенностей взимодействия полимерных пленок с металлической поверхностью и учитывая, что оптимально металл под пленкой должен находиться в неактивном (квазипассивном) состоянии, очень большой эффект на защитные свойства покрытий оказывают вводимые в пленкообразователь ингибиторы коррозии. Но их введение в полимерный материал *и защитное* действие в твердой пленке должно быть согласовано, в первую очередь, с адгезионными свойствами покрытий, так как в противном случае эффект ингибирования может оказаться незначительным. В настоящее время в нашей стране и за рубежом проводятся большие исследования по подбору для лакокрасочных материалов ингибиторов коррозии, методам их ввода в лакокрасочные и полимерные композиции, повышению защитных свойств уже известных систем.

5.3.3. Классификация лакокрасочных материалов и покрытий

Все выпускаемые промышленностью лакокрасочные материалы подразделяются на основные (лаки, краски, эмали, грунтовки, шпатлевки), промежуточные (растворители, разбавители), вспомогательные (отвердители, ускорители, мастики, смывки и т. д.).

Основные лакокрасочные материалы классифицировали раньше согласно ГОСТ 9825-73 по трем признакам: химическому составу (типу пленкообразования), преимущественному назначению и условиям эксплуатации. Эта классификация сохранила свое значение и сейчас.

По химическому составу лакокрасочные материалы (лаки, эмали, грунтовки и шпатлевки) разделяются на две группы — на основе поликонденсационных и полимеризационных смол (табл. 32).

На поликонденсационных смолах для целей антикоррозионной защиты резервуаров выпускают: пентафталевые (ПФ), глифталевые (ГФ), полиуретановые (УР), полиэфирные насыщенные (ПЛ) и ненасыщенные (ПЭ), эпоксидные (ЭП).

Из материалов, изготавливаемых из полимеризационных смол, для указанной цели заслуживают внимания:

— перхлорвиниловые (ХВ), поливинилацетальные (ВЛ);

— на основе сополимеров винилхлорида (ХС)

По преимущественному назначению и условиям эксплуатации в резервуарах лакокрасочные материалы подразделяются на атмосферостойкие, водостойкие, маслобензостойкие и химически стойкие. Покрытия их на основе стойки к атмосферным воздействиям в различных климатических условиях; к воздействию пресной и минерализованной вод и их паров; к воздействию нефти и нефтепродуктов, масел и смазок, содержащих не более 20 % ароматических соединений; к воздействию химреагентов и их паров.

По условиям эксплуатации эти среды (применительно к условиям эксплуатации резервуаров) классифицируются от 1 до 7 группы следующим образом (табл. 33)

— водостойкие для морской, пресной вод и их паров — 4; в том числе для пресной воды и ее паров — 4,1; для морской воды — 4,2.

— маслобензостойкие — 6, в том числе минеральные масла и смазки — 6,1, нефть, бензин, керосин и другие нефтепродукты — 6,2.

— химически стойкие — 7, в том числе агрессивные газы, пары и жидкости — 7,1, в т. ч. растворы кислот — 7,2, растворы щелочей —7,3.

Достоинства и недостатки наиболее используемых защитных материалов приведены в табл. 7.3.

Для обозначения марок эмалей и лаков в России используют буквенноцифровую систему, состоящую из пяти групп знаков для эмалей и четырех групп знаков для лаков.

Первая группа. Словом обозначается наименование лакокрасочного материала (грунтовка, шпатлевка, лак, эмаль).

Вторая группа обозначается двумя буквами и определяет тип основного пленкообразователя по химическому составу (ПФ, ГФ, ВЛ, ХС, ФЛ, ЭП и т.д.). Для лакокрасочных материалов, обладающих специфическими свойствами, между первой и второй группой знаков через тире ставят индексы: Б —без активного растворителя, П — порошковые и т.д.

Третья группа представляется только одной цифрой (от 1 до 9) и отделяется от второй тире, что определяет основное назначение лакокрасочного материала.

Четвертая группа знаков идет вслед за цифрой назначения материала и определяет порядковый номер, присвоенный данному лакокрасочному материалу и обозначается одной, двумя или тремя цифрами.

Пятая группа знаков идет отдельно и определяет цвет эмали и обозначается полным словом.

Например: шпатлевка ЭП-00-10. Шпатлевка — вид материала; ЭП — обозначение пленкообразователя по химическому составу.

Таблица 32

Классификация некоторых лакокрасочных материалов по типу пленкообразующей основы

Обозначение	Пленкообразующая основа
АБ	
АУ	Алкидно-уретановые
АЦ	Ацетилцеллюлозные
БТ	Битумные
ВА	Поливинилацетатные
ВЛ	Поливинилацетальные
ВН	Винилацетиленовые
ГФ	Глифталевые
ЭП	Эпоксидные
БЭП	Эпоксидные без
ЭС	Полиэфирно-стирольные
КЧ	Каучуковые
ПС	Полистирольные
ПФ	Пентафталевые
ПЛ	Полиэфиры насыщенные
ПЭ	Полиэфиры
УР	Полиуретановые
ФА	Фенолалкидные
ФЛ	Фенольные
ФП	Фторопластовые
ФР	Фуриловые
ХВ	Перхлорвиниловые
ХК	Хлоркаучуковые
ХС	Сополимеры
ЭФ	Эпоксиэфирные
	Металлнаполненные (порошки алюминия и (или)

(эпоксидная), 00—обозначение шпатлевки; 10—порядковый номер.

Эмаль П Ф-2 41ПМ черная. Эмаль — вид материала;

ПФ — обозначение эмали по химсоставу (пентафталевая); 2 — группа материалов по назначению (ограниченно атмосферостойкая); 41— порядковый номер; ПМ — полуматовая; черная — цвет эмали.

Эмаль Б-ЭП-795. Эмаль — вид материала; Б — безрастворительная; ЭП — пленкообразователь эпоксидный; 7 — химически стойкий; 95 — порядковый номер.

В последнее время в нашей стране часто используются фирменные названия марки того или иного лакокрасочного материала, в том числе и зарубежных стран. Это делается с целью скрыть состав новых марок ЛКМ.

Системы защиты лакокрасочных покрытий для предотвращения коррозии внутренней и верхней поверхности стальных резервуаров типа РВС, предназначенных для сбора и оперативного хранения нефти и нефтепродуктов, должны удовлетворять многим требованиям, но основные среди них: высокая защитная способность в агрессивных средах, контактирующих с резервуаром, способность высушиваться или отверждаться при обычной (а еще лучше — при пониженной) температуре, достаточно высокая деформативность, технологичность при нанесении на защищаемую поверхность существующими механизированными средствами (краскораспылителями), способность наноситься на металлическую поверхность в условиях повышенной влажности атмосферы и недостаточно очищенной поверхности.

Приводимые ниже системы водонефтестойких покрытий рекомендуются для противокоррозионной защиты внутренней поверхности резервуаров, где металл контактирует, как правило, со средне- и высокоагрессивными жидкими и газообразными средствами, а также для защиты внешней поверхности резервуара от атмосферного воздействия среды или периодического облива нефтью и нефтепродуктами. Очевидно, что для внутренней и внешней поверхности резервуаров используются свои системы лакокрасочных покрытий.

Таблица 33.

Классификация лакокрасочных материалов по назначению (условиям эксплуатации)

Материалы	Назначение	Группа

Атмосферостойкие	Для наружной окраски изделий и ций, эксплуатирующихся на открытом возду- хе и различных климатических условиях.	1
Водостойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся в воде (минерализованной, ской, пресной) и в атмосфере их паров.	4
Маслобензостойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся в светлых нефтепродуктах и ти, содержащих не более 20 % соединений, минеральных масел и тентных смазок	6
Химически стойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся в кислотах, щелочах и химических веществах, в атмосфере их	7
Термостойкие	Для окраски изделий и конструкций, тирующихся при повышенных	9
Грунтовки		0
Шпатлевки		00

Таблица 34.

Основные преимущества и недостатки отдельных пленкообразователей, используемых для противокоррозионной защиты резервуаров.

Тип связу- ющего	Преимущества	Недостатки
Виниловые	Хорошие химическая стойкость, высыхание, хорошая к слабым растворителям, шая ремонтопригодность.	Низкое содержание сухого (25—30 %), содержание большого личества органических низкая теплостойкость, рительная смачивающая необходимость тщательной поверхности, соблюдение мер рожности при резке и сварке из-за возможности выделения хлора.
Цинкосили- катные	Хорошая высокая твердость, хорошая стойкость к органическим ворителям, высокая кость.	Только песко- и дробеструйная поверхности, необходимость ной шероховатости под окраску поверхности, нанесения пленки равномерной щины.

Эпоксидны	Хорошая водостойкость и неская стойкость, хорошая адге-зия ко многим подложкам, кая стойкость к истиранию, рошая прочность.	Нестойкость к ультрафиолетовому лучению, неудовлетворительная ремон-тоспособность, способность к зависимость полноты отверждения от температуры нанесения (не ниже 5—10 °*С)*, токсичность.
Полиэфир-ные ционные	Хорошие водо- и нефтестой-кость, хорошая адгезия к таточно качественной ке поверхности, высокая кость к истиранию, хорошая прочность и способность отверждаться низких температурах (до —20 °С).	Ослабление адгезии при обезжиренной поверхности, мость механо-химической поверхности металла под жидким крытием, токсичность, длительный срок полного отверждения.

5.3.4.Ингибированные лакокрасочные покрытия

Введение ингибиторов коррозии (ПАВ) в лакокрасочные покрытия преследуют две основные цели: путем адсорбции поверхностно-активного реагента из лакокрасочного материала на границе раздела фаз изменить физико-химические свойства металлической поверхности, а с другой стороны — придать защитной пленке полимера дополнительные свойства, повышающие ее адгезию с металлической поверхностью. Научно обоснованно подобранные ингибиторы коррозии для лакокрасочных покрытий способствуют длительной пассивации металлической поверхности и, активно взаимодействуя с пленкообразующими Л КМ, изменяют физико-химические свойства защитных пленок (их пористость, паропроницаемость и т.д.). Таким образом, ингибиторы коррозии в лакокрасочных материалах выступают в качестве своеобразных модификаторов металлической поверхности, заметно повышающих защитные свойства полимерных пленок. Этим они отличаются от модификаторов продуктов коррозии, поскольку ими можно пользоваться даже на плохо очищенной поверхности металла.

Для модификации ЛКМ применяют вододиспергируемые и масло-растворимые реагенты. Установлено, что ингибиторы заметно увеличивают защитную способность эпоксидных и полиэфирных покрытий. Разработаны ингибированные эпоксидные лакокрасочные материалы марок ИП-374, ИП-674, ИП-774, предназначенные для защиты черных и цветных металлов от атмосферной коррозии. Ингибиторы марок ИКБ-2, ИКБ-4Н, сульфонат аммония, хлорид АБДМ-аммония повышают защитные свойства покрытий на основе эпоксидно-пековой эмали ЭП-5116 (ТУ 6-10-1369-78).

Ингибитор ИП-1 рекомендовано вводить в грунтовки в количествах (%): ХС-

068—1,2, ФЛ-ОЗК —1,0, пентафталевые эмали —1, шпатлевку ЭП-00-10—1. Ингибитор вводят в лакокрасочный материал в 25%-м растворе сольвента.

На основе латекса ВХВД-65Д (ТУ 6-01-1170-78) и таннина, выполняющего функцию ингибитора, разработан грунтовочный лакокрасочный материал, который образует ингибированное покрытие, защищающее сталь от коррозии в течении 6 мес. По такому покрытию, даже по прошествии этого времени, можно без ущерба для адгезии нанести эпоксидные, эпоксиднополиэфирные, пентафталевые, фенолформальдегидные грунтовки и эмали без ухудшения защитных свойств комплексного покрытия, поскольку данной композицией может быть окрашен металл с ржавчиной толщиной до 100 мкм. При этом грунт не мешает сварке, не оказывает отрицательного влияния на качество сварных соединений.

Очевидно, модифицирование лакокрасочных и полимерных материалов ингибирующими коррозию добавками будет неуклонно расширяться, а преимущество ингибированных материалов перед неингибированными делает эти защитные покрытия предпочтительными, особенно для антикоррозионной защиты таких крупногабаритных сооружений как стальные резервуары. Это подтверждается появлением новых марок ингибированных материалов.

5.3.5. Металлонаполненные защитные покрытия

Противокоррозионные покрытия, содержащие значительное количество металлических пигментов и наполнителей, относятся к металлнаполненным или композиционным.

Эти пигменты и наполнители существенно повышают барьерные свойства различных пленкообразующих материалов, удлиняя путь диффундирующих молекул агрессивной среды через покрытие. Снизить скорость диффузии воды и кислорода через пленки защитных покрытий, и, следовательно, скорость коррозии металла, кроме введения в состав связующих (пленкообразователей) различных наполнителей и пигментов, можно, используя связующие с наиболее высоким ионным сопротивлением, увеличить толщину покрытия, применяя материалы с меньшим количеством растворителей.

За последнее время в нашей стране и за рубежом большой интерес в качестве масловодобензостойких лакокрасочных материалов привлекают

цинкнаполненные или протекторные покрытия. Для изготовления цинкнаполненных лакокрасочных материалов используют различные связующие на основе водных растворов силикатов щелочных металлов, кремнийорганических силикатов, эпоксидных, эпоксикаменноугольных, эпоксиэфирных и полиуретановых смол. Материалы на основе силикатов и порошкообразного цинка называются цинк-силикатными.

Как все высокопигментированные композиционные покрытия, цинкнаполненное покрытие до некоторой степени пористо. Мера участия разных частиц цинка в поддержании электрического контакта между порошком цинка и металлической подложкой различна (от максимальной до нуля) и обусловлена высоким содержанием металлического цинка в композиции, а также уменьшением объема покрытия при его высыхании. Основное действие частиц цинка в покрытии связано с его электрохимическим воздействием на поверхность защищаемого металла.

Вопрос. 5.7. Защита от коррозии резервуаров на нефтепромыслах республики Башкортостан [2]

С проблемой коррозионного разрушения стальных резервуаров нефтяники Башкирии столкнулись в пятидесятых годах на Ишимбайских месторождениях при добыче угленосной нефти, содержащей сероводород. Проблема углублялась вводом в эксплуатацию новых месторождений, содержащих сероводород, и вступлением в позднюю стадию разработки старых. Появление сероводорода в добываемой продукции Туймазинского, Арланского, Шкаповского и других месторождений Башкирии связано с заражением пластов сульфатвосстанавливающими бактериями, которые в процессе жизнедеятельности выделяют сероводород и сами участвуют в процессе коррозии, ускоряя его.

Коррозионное разрушение резервуаров и отсутствие эффективной защиты привело к технологически необоснованному росту их количества, т.к. срок между

капитальным ремонтом резервуаров без защиты составлял 2-5 лет. Это потребовало строительства резервных емкостей с тем, чтобы успевать капитально ремонтировать вышедшие из строя резервуары и иметь резерв на случай аварийного выхода. Таким образом, количество их в АНК «Башнефть» было доведено до 420 шт., что на 25-30% больше, чем требуется по технологии и технологическим нормам.

Положение с резервуарным парком осложнилось еще и тем, что в период 1985-1993 гг. на нефтепромыслы Башкирии в массовом количестве поступали резервуары, предназначенные для эксплуатации в холодных районах Западной и Восточной Сибири. Они были изготовлены из хладостойкой стали 092ГС. Эта сталь характеризуется повышенной хрупкостью, потерей под влиянием сероводорода и пониженной по сравнению со Ст-3 коррозионной стойкостью в агрессивных средах.

В настоящее время парк резервуаров, выполненных из стали 09Г2С, составляет около 25%. С появлением возможности выбора, с 1993 года в АНК «Башнефть» приобретаются резервуары, изготовленные только из Ст-3. Это позволит несколько увеличить межремонтный срок их службы, избежать внезапного разрушения в нижних поясах и зоне сварных стыков. Но данное мероприятие не решает проблемы эксплуатационной надежности, т.к. средняя скорость коррозии СТ-3, в сложившихся условиях составляет, 1,0-2,5 мм/год.

Характерным для резервуаров парка АНК «Башнефть» является анализ, проведенный в период с 1986 по 1992 год по пятидесяти резервуарам различного назначения (табл.36).

Таблица 36

Средний межремонтный период РВС
по НГДУ «Южарланнефть»

Месторасположение РВС, технологическое назначение	Количество РВС, шт.	Средний межремонтный период, г.
1. НСП «Кереметово»	**31**	**-**
1.1.РВС сброса попутной воды	**8**	**2,0**
1.2.РВС товарной нефти	**11**	**4,1**
1.3.РВС подготовки сточной воды	**12**	**3,2**
	13	**-**
	3	**3,2**
2. НПС «Русский Ангасяк»	**4**	**2,0**
2.1.РВС сброса попутной воды	**6**	**2,6**
2.2.РВС товарной нефти	**4**	**2,3**
2.3.РВС подготовки сточной воды	**2**	**2,5**
3. СУН «Юсупово»		
4. СУН «Шарипово»		

Следует отметить, что часть из указанных резервуаров имела ту или иную противокороззионную защиту. Но несмотря на это их межремонтный период не увеличился и составил всего от 2-х до 4-х лет.

По группе резервуаров этого НГДУ был сделан анализ остановки по причине потери герметичности в той или иной части (табл. 37)

Таблица 37

Потеря герметичности различных частей РВС
в НГДУ «Южарланнефть»

Место коррозионного повреждения	Потери герметичности РВС	
	Количество случаев	Проценты

Кровля	**10**	**8,4**
3-4 пояс РВС	**5**	**4,2**
Нижний пояс и днище РВС	**104**	**87,4**
в т.ч.		
Уторная часть РВС	**84**	**70,6**

Из этих данных видно, что наиболее уязвимое место в резервуарах-уторная часть, где днище сваривается с цилиндрической частью (70,6%). Нижний пояс и днище выходит из строя в 16,8% случаев. Выход из строя кровли резервуара в 8,4% случаев, на наш взгляд, занижен, т.к. частичная потеря герметичности резервуара из-за коррозии металла крыши происходит раньше и не ведет к его остановке.

Таким образом, статистические данные показывают, что эксплуатация резервуаров без противокоррозионной защиты не представляется возможной.

В АНК «Башнефть» в последние годы, наряду с традиционной изоляцией внутренних стенок лакокрасочными покрытиями холодной сушки, велись испытания и работы по защите резервуаров от коррозии следующими методами:

__ предотвращение или замедление коррозии кровли и верхних поясов резервуаров с помощью нефтяных растворов ингибиторов коррозии методом периодического разбрызгивания нефти через стационарные системы ее распыления внутри резервуара;

__ с помощью применения летучих ингибиторов коррозии;

__ электрохимической (протекторной) защитной днища и нижних поясов в водной среде установкой протекторов из цветных металлов, которые выступают в качестве жертвенных (растворяющихся) анодов и тем самым защищают от коррозии стенки резервуара, а также наложением внешнего электрического тока (катодная поляризация) на систему днище-стенка резервуара (катод) и специального нерастворяющего анода.

В конце 70-х годов в НГДУ «Южарланнефть» и НГДУ «Арланнефть» испытывались коррозии для защиты кровли и верхних поясов типа Д-1 и Д-2, разработанные институтом ЮжНИИгипрогаз. Ингибиторы в контейнерах помещались внутри резервуара в газовой фазе. За счет летучести ингибитор адсорбировался на кровле резервуара и тем самым создавал защитную пленку. Контроль за эффективностью ингибитора велся по образцам-свидетелям, установленным в специальной плате, которая крепилась в смотровом люке резервуара. Образцы полностью имитировали условия работы металла кровли резервуара. При заливке «свежей» порции ингибитора степень защиты составляла более 80%, однако со временем показатель эффективности

уменьшался. При обследовании выяснилось, что ингибитор в контейнере разбавлялся за счет конденсации паров воды и углеводородов и тем самым его эффективность резко падала. Из-за невозможности устранения этого явления работы по защите кровли резервуара летучими ингибиторами были прекращены.

Согласно рекомендациям институтов ВНИИСПТнефть и ТатНИПИнефть в НГДУ «Южарланнефть», НГДУ «Аксаковнефть» проводились испытания технологии нанесения распылением на металл крыши резервуара ингибированной нефти. Эта технология оказалась недостаточно эффективной по следующим причинам: непродолжительный (около 1 месяца) срок действия ингибитора; относительно большой расход ингибитора (более 1 тонны на одну обработку); несовершенство системы распыления ингибированной нефти-громоздкость конструкции и отсутствие контроля за сплошностью нанесенного слоя.

В настоящее время в НГДУ «Аксаковнефть» ведутся испытания новой ингибирующей композиции с более длительным сроком последствия и требующей поэтому более редких обработок.

Очевидно, ингибирующие композиции для защиты крыш и верхних поясов резервуаров следует рассматривать как временную защиту, когда более эффективные методы невозможно применить по тем или иным причинам.

В разные годы в объединении «Башнефть» проводились работы по восстановлению герметичности крыш резервуаров за счет формирования на прокорродировавшем металле стеклопластиковых оболочек. Стеклопластиковые покрытия состояло из нескольких слоев стеклоткани и связующей композиции на основе эпоксидных и полиэфирных смол. Сцепление стеклопластика с металлом крыши обеспечивалось за счет адгезии смолы и механического крепления скобами. Результаты были положительными и поставленная задача герметизации резервуара решалась, но металл крыши и фермы резервуара продолжал корродировать. Это приводило к провалу всей конструкции крыши во внутрь резервуара. Эта технология может быть применена для отдельных участков крыши резервуара в качестве временных мероприятий для герметизации резервуара.

Интерес представляют работы, проведенные в НГДУ «Арланнефть» по монтажу крыши из алюминиевого сплава АМГ-3, который был прдварительно испытан и показал хорошие результаты в сероводородсодержащих средах. Сплав и конструкция крыши были разработаны сотрудниками ВНИИТнефть под руководством доктора технических наук Кагана Л. С. Сам резервуар (объемом 5 тыс. м3) изготовлен из Ст-3 по рулонной технологии. После монтажа днища и

корпуса была проведена сборка конструкции крыши, изготовленной в заводских условиях. Настил крыши был осуществлен на месте с помощью сварки. Соединение крыши с опорным кольцом проведено с помощью кадмированных болтов. Во избежании образования электрохимической пары сталь-алюминий, на место соединения крыши с опорным кольцом нанесен кремнеорганический изоляционный слой. Алюминиевая крыша снимает проблемы, связанные с отложением пирофорных соединений, снижает общую коррозию днища резервуара, которая из-за сульфидных осадков, падающих с крыш стальных резервуаров. Удорожание резервуара с крышей из алюминиевого сплава составило около 40%. Эксплуатация данного резервуара покажет целесообразность применения сплава алюминия для крыш по сравнению с существующими методами защиты.

Широкое применение на нефтепромыслах Башкирии нашла электрохимическая защита (ЭХЗ) внутренней поверхности резервуаров с использованием внешнего электрического тока (катодная) или тока, возникающего при взаимодействии защищаемой поверхности металла с цветным-анодом (протекторная защита).

У этого способа защиты есть свои преимущества и недостатки. Во-первых, необходимо чтобы ЭХЗ обеспечивала непрерывно защитным током и потенциалом поверхность металла, подвергаемую коррозией. При отсутствии или перерывах в подаче тока катодная защита не только не действует, но усиливает разрушение.

Во-вторых, необходимо, чтобы на поверхности металла потенциал поддерживался не ниже защитного.

Далее, нужно чтобы анодные устройства эксплуатировались без осадкообразования, поскольку существующие аноды быстро зарастают осадками, препятствующими их работе, а система защиты становится неэффективной.

Наконец, катодная и протекторная защита эффективны лишь при наличии на корродируемой поверхности металла изоляционных лакокрасочных покрытий. В их отсутствии ЭХЗ становится очень дорогой и неэкономичной, а выделяющийся при этом кислород, водород и, возможно, хлор могут сильно повысить коррозионную агрессивность хранимой в резервуарах пластовой (сточной) воды.

Из действующих на сегодня 41 РВС в НГДУ «Краснохолмскнефть» оборудовано катодной и протекторной защитой 30 РВС (73%), в том числе протекторной-9, катодной-21.

В монтажных работах инструктивную помощь оказали представители ТатНИПИнефть.

За прошедшие 5 лет аварийных утечек в резервуарах из-за коррозии не было.

Осмотр системы ЭХЗ через 3 года показал наличие хорошей защиты стенок РВС от коррозии. Расход анодов из цветных сплавов составил около 60% от первоначального веса. Так как саморастворение алюминий-цинк-магниевых

сплавов составляет значительную величину в минерализованных водных средах промыслов, то количество протекторного сплава, затраченного на собственно ЭХЗ еще не определено и требует оценки, чтобы рассчитать, насколько эта система защиты от коррозии эффективна. При осмотре РВС №3 УПС-34 через 2,5 года после ввода в действие катодной защиты коррозии не обнаружено. Для сравнения, в РВС №1 и №2, работавших без катодной защиты, через 2 года произошли аварийные утечки, а днище и нижние пояса имели многочисленные язвы.

Первые РВС с протекторной защитой в НГДУ «Краснохолмскнефть» пущены в эксплуатацию в январе 1993 года. В августе 1995 года осмотрели один из резервуаров. Признаков коррозии не обнаружено, но протекторы полностью растворились. Они были изготовлены из очень активного сплава АЦБ-МГ5.

Опыт эксплуатации катодной защиты в НГДУ «Краснохолмскнефть» при положительных результатах выявил следующие недостатки:

__ расположение анодов в полиэтиленовых трубах приводит к быстрому забиванию их грязью и выходу из строя системы защиты. Наряду с этим происходит неравномерный расход анода (против отверстий в трубе);

__ расположение анодов в одну линию по диаметру днища вызывает появление трещин в графитовых анодах и отказ системы ЭХЗ. По этой причине было 15 отказов.

В НГДУ применялись различные схемы расположения графитовых анодов: лучевое, по диаметру РВС. Но наиболее удачной оказалась система монтажа анодов по методу АНК «Башнефть», где расположение анодов применялось открытое, по периметру днища, с отдельным соединением каждого анода. Это резко повышает надежность работы системы ЭХЗ.

В целом работники НГДУ «Краснохолмскнефть» считают ЭХЗ достаточно эффективной при условии обязательного нанесения защитных покрытий.

При обнаружении падения защитного потенциала необходимо немедленно вскрыть резервуар для выявления и устранения причин, чтобы предотвратить последующее коррозионное разрушение резервуара. Поэтому эксплуатация катодной ЭХЗ требует к себе большого внимания, поскольку ее устройство еще очень сложное и не всегда гарантирована эффективная защита от коррозии.

В 1989 году работниками «Южарланнефть» был предложен и внедрен способ защиты днищ резервуаров путем заливки композиций, приготовленных из бентонитовой глины с добавками. В результате между водной агрессивной подтоварной водой и металлической поверхностью днища формируется разделительный барьер. Этот тип защиты позволил увеличить средний межремонтный период РВС в 2-2,5 раза.

Перед применением противокоррозионной защиты этого вида в резервуаре проводится большой объем ремонтных работ: замена больших участков днищ, корпуса и кровли, коррозионный износ которых достиг установленных пределов.

Для защиты днища туда заливается глинистая композиция (таб.37), содержащая барит, который в нижнем слое глины. Кроме того, глинистый слой затем покрывается порошком полиакриламида (ПАА), который в виде студенистой массы предотвращает размыв глинистого слоя.

В мае 1989 года в РВС-5000 №6 НСП «Кереметово» было залито 100 м глинистой композиции толщиной не менее 5 см. Через два года резервуар осмотрели. Коррозии металла под глиной не обнаружено. Однако, глинистый слой в местах поступления в резервуаре нефти и работы пробоотборников разрушился, что вызвало локальную коррозию в месте отсутствия защиты. Для устранения выявившихся недостатков были внедрены мероприятия с установлением защитных металлических колец. В РВС-5000 №9 также получены неплохие результаты по защите от коррозии. Предложенный способ защиты нашел в НГДУ «Южарланнефть» широкое распространение, что видно в нижеследующей таблице.

В результате освоения этого вида защиты число ремонтов РВС сократилось в 2-2,5 раза.

Вместе с тем следует указать, что испытания показали ряд недостатков: композиция находится в жидком состоянии: трудно обеспечить с ее помощью надежную защиту днища.

Таблица 37

Применение для защиты РВС глинистой композиции

№ РВС	Место нахождения	Дата заливки	Объем глинистой композиции, $м^3$
6	НПС «Кереметово»	06.89	100
2	СУН «Шарипово»	09.90	60
1	НСП «Кереметово»	01.91	60
4	Очистные сооружения НСП «Кереметово»	05.91	100
9	НСП «Кереметово»	11.91	100
3	НСП «Кереметово»	05.92	100
8	НСП «Кереметово»	08.92	100
2	НСП «Кереметово»	11.92	20

Кроме того, металл днища под глинистой композицией не приведен в предварительно защищенное состояние, что делает его чувствительным к проникновению к нему даже следов коррозионной среды и, возможно, сульфатвосстанавли-вающих бактерий. И, наконец, в составе глинистой композиции отсутствует бактерицид. Поэтому подобная защита требует дальнейшего совершенствования.

Эти вопросы были учтены при разработке метода применения глинистых

покрытий для днища резервуаров. В НГДУ «Аксаков-нефть» защищен этим способом РВС № 1 в НСП «Раевка» в 1994 году.

Перечисленные выше защитные мероприятия не требуют больших капитальных вложений и могут быть рекомендованы в качестве временных, недолгосрочных методов защиты резервуаров от коррозии. Они позволяют продлить межремонтный период РВС в 2—2,5 раза, но не позволяют вывести срок службы резервуаров на нормативный (15—20 лет).

Стало очевидным, что решающим фактором и действенным мероприятием по защите внутренних стенок стальных резервуаров от коррозии является качественное нанесение защитных покрытий на их внутреннюю поверхность, учитывающее зональный характер их коррозии. И одновременно, повышение эффективности (т. е. подстраховка) нанесенных покрытий электрохимической (проектной или катодной) защитой, т. к. любое покрытие через некоторое время становится пористым и проницаемым для коррозионной среды.

Защитные покрытия на полимерной основе для предотвращения коррозии внутренней поверхности резервуаров сейчас применяют все НГДУ АНК «Башнефть». Эти работы выполнялись собственными силами и с привлечением сторонних организаций. Суть технологии сводится к механической (абразивной) или химической обработке металлической поверхности, обезжириванию тех или иных лакокрасочных материалов, устойчивых к агрессивным средам, хранящимся в резервуарах. В технологическом процессе окраски важнейшей и решающей операцией является очистка поверхности металла. Эта операция в общем объеме затрат составляет около 70% и от качества очистки зависит срок службы покрытия в целом, при условии правильного подбора системы покрытия.

В нефтяной компании в разные годы были испытаны и применялись различные способы подготовки и очистки поверхности металла под окраску (механическими скребками и щетками). Далее, испробовали очистку поверхности от ржавчины травлением кислотами (ортофосфорной), применялись химические преобразователи ржавчины типа ПРЛ на лигниновой основе и песко-дробеструйную очистку. Практика показала, что только абразивная дробью или песком дает необходимую степень очистки поверхности металла. Например, подготовка под кремнийорганическую эмаль марки КО-2 ортофосфорной кислотой привела к тому, что эта краска вся кусками отошла от поверхности металла стенки резервуара.

В настоящее время все НГДУ обеспечены высокопроизводительными дробеструйными установками отечественного производства, закуплены для испытаний дробеструйные беспылевые установки фирмы «Гидрофлекс» (Голландия). В дальнейшем в АНК «Башнефть» будет применяться только абразивная очистка поверхности резервуаров под покрытие.

Следующим важным этапом обеспечения качественной защиты резервуаров от коррозии является правильный подбор лакокрасочных материалов. На предприятиях нефтяной компании были испытаны и применены десятки марок отечественных и зарубежных материалов. Из отечественных наиболее

эффективными являются ЭП-00-10, ХС-5132, ЭП-5116, ФЛ-62. Из импортных систем покрытий наиболее стойкой оказались праймер-Инерта-3НВ, эмали Инерта-150 и Инерта-160 производства фирмы «Текнос-Винтер» (Финляндия). Срок службы этих покрытий не менее 10 лет.

Учитывая необходимость качественного нанесения защитных покрытий, следует обучить персонал, выполняющий эти работы, тщательному соблюдению технологии работы на всех без исключения стадиях нанесения изоляции: подготовительных работах, предварительной подготовке поверхности металла перед очисткой, самого процесса очистки металла от загрязнений, обезжирования и обеспыливания очищеннойповерхности металла, контроль за степенью чистоты поверхности металла, нанесении и осушке последовательных слоев покрытия, тщательный контроль за качеством защитных покрытий, немедленное исправление некачественных мест в покрытии, противокоррозионная защита и заделка сварных швов и поверхности металла в монтажных проемах или технологических отверстиях. Следует обратить особое внимание на подбор защитных материалов, соответствующих климатическим условиям Башкирии, шире использовать современные материалы холодной сушки, нечувствительные к влажности окружающего воздуха. Надежная защита резервуаров от коррозии позволит продлить срок их службы до нормативной, избежать неоправданных затрат на капитальный ремонт и оптимизировать количество резервуаров, предназначенных для технологических целей.

Вопрос 5.7.1. Алюминиевая крыша для резервуаров

Проблема защиты от коррозии крыш стальных вертикальных резервуаров (РВС), используемых для хранения сероводородсодержащих нефтей, остается актуальной из-за их органического (не более 2-х лет) срока службы [1,2].

Сложность конструкции крыши, имеющий большое количество опорных элементов и зазоров, и негативное влияние атомарного водорода не позволяют эффективно использовать такие средства борьбы с коррозией, как защитные лакокрасочные покрытия и пленкообразующие ингибиторы в сочетании с летучими ингибиторами. При таких видах защиты не удается достигнуть нормативного (15…20 лет) срока службы крыши [1].

Учитывая вышеизложенное, в 1994 г. институтом ОАО «ВНИИТнефть» совместно с АНК «Башнефть» был выбран принципиально новый подход к решению этой проблемы путем изготовления крыши из материала, обеспечивающего значительное повышение коррозионной стойкости крыши.

Общепризнанна для такой среды перспективность алюминиевых сплавов, которые не подвержены коррозии под воздействием углекислого газа, а кислород и сероводород для них являются ингибиторами [2,3,4]. К преимуществам алюминиевых сплавов, по сравнению со сталью, относятся также малый вес, хладостойкость, отсутствие склонности к парафиноотложению и искрообразованию. Алюминиевые сплавы более 50 лет успешно применяются в резервуаростроении за рубежом. Срок службы алюминиевых крыш превышает 20 лет [4]. Задержка внедрения алюминиевых крыш в бывшем СССР была обусловлена дефицитом и фондовым распределением алюминиевых сплавов. После отмены фондового распределения алюминия появилась возможность его использования в резервуаростроении.

Комплексные исследования, выполненные ОАО «ВНИИТнефть» на собственной базе, а также с привлечением специализированных лабораторий ВИЛС и ГАНГ им. Губкина, позволили выбрать отечественные марки алюминиевых сплавов наиболее стойкие к средам сероводородсодержащих нефтяных месторождений [3,5,6].

В ноябре 1995 г. резервуар с алюминиевой крышей был смонтирован в НГДУ «Арланнефть» в НСП «Ашит». Решение разработанного институтом ОАО «ВНИИТнефть» технического проекта РВС-5000 м3 диаметром 22,8м, высотой 12м с избыточным давлением 200мм. вод. ст. аналогично типовым проектам стальных резервуаров. При проектировании, изготовлении и монтаже резервуара с алюминиевой крышей были учтены основные положения американского стандарта APJ-650, приложения G и отечественный опыт изготовления и сварки алюминиевых конструкций. Масса алюминиевой крыши 9 т. Толщина листов кровли –4 мм. Несущие конструкции крыши (каркас) выполнены из сплава АМг6, а кровля из плакированного сплава АМгЗАМ.

После выполнения в июне 1996 г. работ по антикоррозионной защите внутренней поверхности РВС лакокрасочными материалами на полиуретановой основе (Steelpaint-PU-Zipk-2 слоя на 8 поясов и днище и Steelpaint-PU-Tar в 2 слоя на 1,2-й пояса и днище) с целью увеличения срока их службы, резервуар с алюминиевой крышей был сдан в эксплуатацию. Резервуар с момента его пуска 27.07.96 г. в эксплуатацию используется как товарно-буферный для обезвоженной и обессоленной на установках ППН нефти. Температура нефти при заполнении резервуара 30…350С, уровень нефти 8…10м. Режим работы резервуара-проточный. За ним осуществляется повседневный контроль. Оценка коррозионной стойкости наружной поверзности кровли производится визуально, а внутренней - по образцам-свидетелям. Разработанный способ испытания образцов-свидетелей позволяет наиболее приблизить условия их испытания к фактическим условиям контакта кровли крыши с наружной атмосферой и газовоздушной средой, реально существующей внутри резервуара.

Через 20 месяцев эксплуатации была проведена плановая остановка резервуара для контроля состояния наружной и внутренней поверхности кровли, элементов каркаса крыши, узлов крепления, а также состояния лакокрасочного покрытия. Оценка производилась экспертной комиссией АНК «Башнефть» с участием специалистов ИПТЭР и ОАО «ВНИИТнефть».

В процессе обследования покрытия были замерены параметры: толщины - прибором константа-К5, пористости - прибором ЛКД –3м, адгезии - по ГОСТ 15140-82 методом решетчатых надрезов. Качество покрытия удовлетворяет требованиям, предъявляемым к защитным покрытиям.

Блестящая наружная поверхность всей кровли и образцов-свидетелей подтвердили высокую коррозионную стойкость сплава АМгЗАМ к воздействию влаги и характерных для наружных атмосферных условий нефтепромыслов таких газов, как сероводород и углекислый газ. На всех внутренних элементах крыши наблюдалось очаговое изменение цвета поверхности - потускнение. Кроме того, на нижней поверхности несущих радиальных балок двутаврового сечения из сплава Амг6 на длине, равной около 4 м и расположенного ближе к поверхности нефти, обнаружили пятна белого, серого и темно-серого налета, идентичные пятнам на поверхности образцов-свидетелей. После удаления темно-серого налета с поверхности образцов-свидетелей обнаружены единичные очаги поверхностной коррозии глубиной 10...50 мкм (0,01...0,05мм).

Для сравнения следует отметить, что на стальных, неокрашенных лакокрасочными материалами крышах в аналогичных условиях эксплуатации имеются сквозные коррозионные поражения, ускорению появления которых способствует наличие легко отслаиваю- щихся скоплений (в виде осадка) сернистого железа.

На плоских стальных образцах образовался толстый слой (до *2,5* мм) продуктов коррозии буро-черного цвета. После удаления

продуктов коррозии обнаружена сильно прокорродированная поверхность, образцы к дальнейшему использованию непригодны. На таких же алюминиевых образцах продукты коррозии практически отсутствовали. Результаты определения скоростей коррозии плоских образцов-свидетелей, определенных гравиметрическим методом, приведены в таблице.

№ образца, материал	Дата установки, снятия образца	Скорость коррозии, г/м^2*час
1.2 алюминий	20.12.96-06.12.99	0,00014
1.3 алюминии	20.12.96-06.12.99	0,00031
5.1 алюминий	20.12.96-06.12.99	0,00062
3.1 алюминий	30.11.98-30.08.99	0,00015
103 сталь	20.12.98-06.12.99	0,9132
34 сталь	20.12.98-06.12.99	1,1097
1 9 сталь	20.12.98-06.12.99	1,1961
32 сталь	30.11.98-30.08.99	0,9534

Таким образом, в результате исследований установлена высокая коррозионная стойкость алюминиевой крыши к воздействию атмосферных условий и находящейся внутри резервуара газопаровой фазы, содержащей пары углеводородов и воды, а также кислород, сероводород и углекислый газ.

ВЫВОДЫ

1. Промышленное испытание экспериментального товарно-буферного резервуара РВС-5000м^3, находящегося на территории НСП Ашит КГДУ «Арланнефть» в АНК «Башнефть» показало, что разработанная алюминиевая крыша удовлетворяет предъявляемым к ней требованиям по коррозионной стойкости. После 20 месяцев эксплуатации в агрессивной сероводородсодержащей среде на наружной и внутренней поверхности настила крыши, изготовленного из сплава АМгЗАМ, очаги коррозии отсутствуют. В аналогичных условиях эксплуатации на стальных крышах появляются сквозные коррозионные поражения, что приводит к значительным экономическим потерям и усилению экологической напряженности.

2. Впервые в мировой практике для настила крыши использован лист из плакированного в процессе горячей прокатки сплава АМгЗ-Ацпл. (АМгЗАМ). Наличие плакирующего слоя позволяет обеспечить эффективную защиту не только основного металла (АМгЗ), но и сварного шва и около шовной зоны.

3. Алюминиевая крыша снимает проблемы, связанные с отложением пирофорных соединений и снижает общую коррозию днища резервуара, которая протекает из-за сульфидных осадков, падающих со стальных крыш.

4. Прогнозируемый срок службы алюминиевой крыши достигает 20 лет и

удовлетворяет нормативным требованиям. Это позволяет исключить затраты на ремонт стальных крыш и ежегодно экономить не менее 150 тыс.руб. Срок окупаемости дополнительных капитальных затрат на сооружение алюминиевой крыши составляет около 3,5 лет.

Вопрос. 5.8. Ущерб от коррозии и экономические оценки эффективности противокоррозионной защиты стальных резервуаров РВС [2]

Несмотря на большой опыт эксплуатации в нефтяной промышленности стальных резервуаров типа РВС, в настоящее время отсутствуют исчерпывающие данные, которые бы могли всесторонне охарактеризовать ущерб, который наносится производству из-за коррозионного разрушения внутренней поверхности резервуаров. Этот ущерб различается от одного резервуара к другому, зависит от нефтяного месторождения, свойств добываемой нефти, состава коррозионно-агрессивной среды, технологического назначения резервуара, а также природно-климатических условий эксплуатации резервуарных парков. Большое влияние на межремонтный период эксплуатации резервуаров оказывает стадия разработки нефтяных месторождений. Так, на большинстве месторождений Урала и Поволжья межремонтный период резервуаров заметно снижен по сравнению с безаварийным периодом эксплуатации резервуаров в Западной Сибири или недавно эксплуатирующихся нефтяных месторождений.

Ущерб, причиняемый внутренней коррозией резервуаров складывается из многих факторов, среди которых важнейшую роль играют назначение конкретных резервуаров в системе нефтедобычи и магистрального транспорта нефти; стоимость текущих и капитальных ремонтов резервуара в данном нефтедобывающем районе; стоимость строительства резервных и дополнительных емкостей, необходимых для нормального функционирования системы нефтедобычи и магистрального транспорта нефти; стоимость ущерба природе от экологического загрязнения окружающей среды при негерметичности кровли резервуаров и потерях легких фракций нефти, при аварийном изливе

нефти и сточных вод, а также затрат, необходимых на создание надежной системы противокоррозионной защиты резервуаров с целью поддержания их длительной работоспособности в течение амортизационного срока.

По имеющимся данным, средний межремонтный период эксплуатации резервуаров колеблется для разных нефтедобывающих районов в значительных пределах. Так, при сборе и хранении высокоагессивных нефтей месторождений Урала и Поволжья первые отказы из-за коррозии начинаются через 3-5 лет эксплуатации. Менее агрессивные нефти, не содержащие сероводород вызывают коррозию днищ и корпуса резервуара через 5-8 лет, хотя кровля выходит из строя даже раньше. На месторождениях Западной Сибири межремонтный период еще достаточно высокий, но уже имеются данные о сокращении срока безаварийной службы резервуаров из-за роста обводненности нефти и повышения содержания в ней сероводорода.

Наибольший срок службы имеют резервуары и резервуарные парки системы магистрального транспорта подготовленной нефти, порядка 15-20 лет. Однако, в последнее время в связи с сокращением объема перекачки нефти, повышением времени нахождения нефти в резервуарах в них начали выходить из стоя днища, кровля и даже понтоны и плавающие крыши.

Колебания данных по межремонтному периоду объясняются еще и зональным характером распределения коррозионного разрушения днища, стенок и кровли от воздействия различных по агрессивности сред (нефти, подтоварной воды, газовоздушной фазы). Из-за этого различные конструктивные элементы резервуара (днища, нижние, средние и верхние пояса, кровля) не являются равноустойчивыми к коррозионному воздействию нефтепромысловых сред, поскольку их коррозионная активность изменяется от одной нефти к другой, то состава отдельных компонентов среды, температуры напраляемой в резервуар добываемой и подготовленной нефти, состава сточных вод, режима эксплуатации резервуаров и, наконец, от технологического назначения резервуара (для предварительного отстоя, нефтяной товарный или водяной).

Продление периода нормальной (безаварийной) эксплуатации резервуаров ведется на нефтепромысловых двумя неравноценными путями: учащением по сравнению с нормами текущих и капитальных ремонтов в период амортизационного срока, что часто экономически неэффективно, а также созданием на внутренних стенках резервуаров системы противокоррозионной защиты, что экономически более оправдано.

Практика свидетельствует, что осредненная стоимость ремонта резервуара в

расчете на 100м3 емкости равна, стоимости 4,7-5,0 т металла или 30-40% от суммарной стоимости расхода металла на тот же показатель нового резервуара РВС-5000. Иными словами, каждые 15-20 лет на промыслах расходуется столько металла и строительно-монтажных работ, сколько их требуется для сооружения новых резервуаров. По данным эксплуатации резервуаров различной вместимости на нефтепромыслах Западной Сибири стоимость текущего или капитального ремонта составляет в среднем 30-40% от первоначальной стоимости нового резервуара.

Очевидно, продление безаварийной эксплуатации резервуаров путем создания в них надежной противокоррозионной защиты требует немалых единовременных затрат, причем на практике установлено, что стоимость качественно выполненной защиты от коррозии одного резервуара не выше средней стоимости одного его ремонта, и для резервуара РВС-5000 окупается за несколько лет при условии, что противокоррозионная защита отвечает своему назначению, т.е. она стойка в резервуаре не менее 5 лет.

При наличии эффективно функционирующей системы противокоррозионной защиты резко уменьшаются эксплуатационные затраты в резервуарах, которые включают в себя следующие дорогостоящие операции в ходе текущих и капитальных ремонтов: пропарка и дегазация их внутренней полости; удаление с внутренней поверхности резервуаров продуктов коррозии, которые при хранении сероводородсодержащей нефти являются пирофорными, т.е. при контакте с кислородом воздуха самовоспламеняются и при горении выделяют едкий и токсичный для людей дым-двуокись серы; удаление и очистка днища от шлама, нефтяных остатков и тех же пирофорных отложений.

На производство этих, в сущности, подготовительных перед ремонтом операций уходит много времени, труда и средств. Следует иметь в виду, что для проведения огневых работ в этом резервуаре необходимо остановить и опорожнить от нефти соседние резервуары, которые вынуждены простаивать во время ремонтных работ. Если принимается решение о производстве противокоррозионной защиты (а это сейчас введено в законодательном порядке), то нужно провести большой объем вспомогательных работ: установить стоечные леса или подъемники, вентиляцию, освещение и т.д. И на эти работы затрачивается не менее 15-20 дней.

Таким образом, в течении этого времени плюс время, которое затрачивается на сам ремонт, резервуар 1-2 месяца не эксплуатируется. С другой стороны, согласно действующим нормам, которые, как правило, не соблюдается, каждый

резервуар без изоляционных покрытий должен очищаться от продуктов коррозии, нефтяных отложений раз в два года. Но зачистка, особенно при наличии пирофорных отложений, процесс небезопасный, очень трудоемкий и вредный для здоровья работников промыслов.

В то же время наличие на днище, стенках и кровле резервуара защитных покрытий, стойких в течение нормативного времени эксплуатации (5-10 лет), позволяет предотвратить образование продуктов коррозии, сократить и упростить очистку резервуара от нефтяных отложений и увеличить нормативный период его очистки. Защита от коррозии днища, нижних поясов и кровли резервуара, при условии качественного нанесения защитных покрытий на металл и периодического их обновления, дают огромный технико- экономический эффект.

Тема 6

Защита нефтепроводов, водоводов и подземного оборудования скважин от коррозии.

Вопрос 6.1. СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ ПОДЗЕМНОГО ОБОРУДОВАНИЯ И ВЫКИДНЫХ ЛИНИЙ СКВАЖИН ОТ КОРРОЗИИ [18]

Актуальной проблемой на нефтепромыслах является защита оборудования добывающих скважин от коррозии. Коррозионное разрушение оборудования скважин связано со многими причинами, среди которых основную роль играют физико-химические свойства среды, характер распределения отдельных фаз системы типа нефть -вода - газ друг в друге, явления смачивания на различных границах раздела, влияние основных деполяризаторов - сероводорода н кислорода. Хотя коррозионные свойства лобызаемых нефти, газа и воды определяются физико-химическими свойствами этих трех составляющих и, в первую очередь, очевидно свойствами водной фазы, однако результирующая агрессивность этой сложной смеси во многом зависит от ряда внешних и

внутренних факторов, связанных с конкретными условиями разработки и эксплуатации Арланского нефтяного месторождения (последствия применения химически активных технологических жидкостей, воздействие термобарических условий, состав и влажность грунтов, качество стали и другие).

Процесс коррозии прослеживается на всем пути движения добываемой продукции скважины от призабойной зоны до автоматизированной групповой замерной установки (АГЗУ) по схеме:

перфорированная эксплуатационная колонна - насосное оборудование - насосно-компрессорные трубы (Р1КТ) с устьевой арматурой - выкидная линия (индивидуальный нефтесборный трубопровод от устья скважины до АГЗУ). В коррозионном отношении указанные участки схемы неравнопрочны. Наиболее подвержены коррозионному разрушению выкидные линии добывающих скважин. Без надлежащей защиты коррозионное разрушение выкидных линий приводит к образованию свищей, коррозионному растрескиванию и другим видам отказов, а иногда и к загрязнению окружающей среды. Ликвидация отказов выкидных линий требует больших материальных и трудовых затрат, сопряжена с простоями добывающих скважин. Поэтому основой борьбы с является система профилактических мероприятий по противокоррозионной защите выкидных линий и обеспечению экологической безопасности их эксплуатации.

Расследование отказов нефтепроводов различного диаметра и назначения, например, проводимое регулярно с 1995 г. в НГДУ "Арланнефть", показывает, что из-за внутренней коррозии в год происходит 65-85% отказов. Из-за наружной коррозии труб происходит 10-30% отказов, а вследствие разрушения сварных швов 5-10% отказов. Установлено, что наружная коррозия, в основном, зависит от срока эксплуатации трубопровода. Менее предсказуемо коррозионное разрушение труб по сварным швам (стыкам), поскольку на их целостность дополнительно влияют качество сварки и свойства перекачиваемой жидкости. Интенсивность внутренней коррозии изменяется в очень широком диапазоне (от 0,007 до 2,5 мм/год, а иногда и более) и, при прочих равных условиях, зависит от физико-химических свойств добываемой продукции. На отдельных площадях Арланского месторождения выявлены крупные зоны и небольшие очаги с наиболее интенсивной коррозией выкидных линий добывающих скважин. Анализ имеющихся данных, полученных при эксплуатации скважин, находящихся в таких зонах, показал, что повышенная коррозия выкидных линий связана с геолого-промысловыми особенностями разработки залежей (наличие в

составе продуктивных пород пирита, закачивание для поддержания пластового давления пресной воды из поверхностных водоемов, развитие на этих участках процесса сульфат редукции). В пределах этих зон и очагов имеется около 250 скважин с высокой частотой отказов выкидных линий, причем на выкидных линиях некоторых скважинах приходится ликвидировать по 2-3 и более отказов в год.

В НГДУ "Арланнефть" используется два основных направления предотвращения отказов выкидных линий — замена труб выкидных линий с коррозионным износом на новые и ингибиторная защита оборудования с помощью химических обработок скважин.

Для оценки эффективности предупреждения отказов выкидных линий путем замены труб на новые (в планово-предупредительном порядке или при ликвидации отказов) проведен анализ объемов работ по замене труб и динамике отказов выкидных линий. Для этого на нефтепромысле №5 была выбрана группа из 27 скважин с высокой кратностью отказов выкидных линий (средняя кратность отказов по группе определялась отношением суммарного количества отказов за год к числу скважин в выбранной группе). Трубы выкидных линий заменялись частично или полностью, причем на анализируемых скважинах химические обработки ингибиторами коррозии в 1995-1998 гг. не проводились.

В табл.38.приведены сведения о кратности отказов выкидных линий и степени замены трубопроводов в процентном отношении к общей длине выкидных линий.

Первоначально средняя кратность отказов выкидных линий была очень высокой и в 1995г. составляла 1,48. К этому времени вследствие интенсивной внутренней и внешней коррозии, требовалось провести ремонтные работы по замене более 50% протяженности выкидных линий скважин. Однако из-за сложного финансового положения за 1995 г. было заменено лишь 12% от общей протяженности выкидных линий. Этого количества оказалось совершенно недостаточно, что отразилось увеличением в 1996 г. количества отказов на 42,5% по сравнению с предыдущим, а средняя кратность отказов составила 2,11. В 1996 г. проведены большие работы по замене почти половины (48%) протяженности выкидных линий скважин с наибольшим количеством отказов. Замена за 1995-1996 гг. выкидных линий в объеме 60% их протяженности позволила лишь приостановить рост количества отказов. Снижение кратности отказов начало проявляться в последующие 2 года. После проведения замены выкидных коммуникаций в 1997 г. (17%) и в 1998 г. (21%) кратность отказов составила 0,78 и уменьшилась, по сравнению с 3 996 г. в 2,7 раза.

Таблица 38

Среднее количество отказов и степень замены труб. выкидных линяй скважин

Год	Средняя кратность отказов выкидных	Замены выкидных	Средний возраст замененных
1995	1,48	12	15,2
1996	2,11	48	17,1
1997	1,44	17	9,2

1998	0,78	21	9,9

В общей сложности за 1995-1998 гг. было заменено 98% выкидных линий по протяженности. Однако количество отказов выкидных линий оказалось больше ожидаемого и радикального снижения числа отказов не произошло. Причины отказов на ранее замененных линиях за 1998-1999 гг. в основном не связаны с коррозией (несоблюдение технологии прокладки линий, несоответствие металла труб, порывы по некачественным сварным швам). Эффект от замены труб выкидных линий по рассматриваемой группе скважин сохранится и в ближайшие годы, однако для стабильной работы выкидных линий необходимо применение ингибнторной зашиты для предотвращения их коррозии. Участки выкидных линий с наибольшей частотой отказов необходимо заменять на трубы из коррозионностойких материалов.

Поскольку наибольшее количество отказов выкидных линий связано с внутренней коррозией труб, то в НГДУ "Арланнефть" были испытаны многочисленные способы защиты внутренней поверхности труб путем применения ингибиторов коррозии. При этом одновременно решались дополнительно вопросы защиты от коррозионного разрушения обсадной колонны, НКТ и насосного оборудования. По способу дозирования в различные годы использовались следующие технологии применения ингибиторов коррозии:

1. Периодическая закачка ингибитора в призабойную зону пласта.
2. Непрерывная подача ингибитора в затрубное пространство скважины дозировочным насосом.
3. Периодическое закачивание в затрубное пространство композиции из ингибитора коррозии с растворителем малой плотности.
4. Подача ингибитора коррозии в затрубное пространство скважины с последующей циркуляцией (или без циркуляции) ингибитора и добываемой продукции скважинным насосом.

Проведение периодического закачивания ингибитора коррозии в ПЗП осуществляется насосным агрегатом типа ЦА-320. Для перевозки ингибитора и продавочной жидкости к скважине используется 2-3 автоцистерны. Зашита оборудования от коррозии обеспечивается выносящимся вместе с добываемой жидкостью ингибитором после пуска скважины в работу. Опыт проведения подобных обработок скважин на Арланском месторождении позволил выявить незначительную продолжительность защитного эффекта из-за быстрого и непроизводительного выкоса ингибитора коррозии (до минимально необходимой для ингибирования концентрации) и значительных потерь его из-за адсорбции в пласте. Стоимость обработки скважины высокая и поэтому способ в настоящее время не применяется.

В НГДУ "Арланнефть" проводились испытания индивидуальных дозировочных насосов для непрерывной подачи ингибитора коррозии Б затрубное пространство. В результате испытаний выявлено, что при непрерывной подаче

ингибитора коррозии в затрубное пространство скважины дозировочным насосом обеспечивается оптимальный расход реагента при высоком (85% и более) постоянном уровне защиты оборудования от коррозии. Вместе с этим проявились и недостатки метода. Так, временное прекращение подачи ингибитора из-за поломки дозировочного насоса быстро приводило к возобновлению коррозионного разрушения оборудования скважины. Проявлялась уязвимость дозировочных насосов от окружающей температуры в зимнее время. Массовое применение этого способа требует большого количества дорогостоящих дозировочных насосов и значительного персонала, а также затрат для их обслуживания, поэтому индивидуальные дозировочные установки применяются в настоящее время на единичных скважинах.

Технология закачивания в затрубное пространство композиции из ингибитора коррозии и углеводородного растворителя малой плотности заключается в приготовлении ингибирующей композиции с заранее заданной плотностью и концентрацией ингибитора коррозии, и закачиванием раствора в затрубное пространство. Для химической обработки скважины плотность ингибирующей композиции должна незначительно превышать плотность пластовой жидкости в затрубном пространстве. В процессе очень медленного оседания из-за малого различия в плотности и диффузии ингибитора коррозии в затрубную жидкость на прием насоса поступает продукция, обогащенная ингибитором коррозии. При этом, чем медленнее происходит вынос ингибитора, тем продолжительнее эффект защиты оборудования скважины от коррозии. Первые промышленные испытания были проведены в 1984-1986 гг. В качестве ингибиторов коррозии в композиции использовались Корек-сит-7798, 7755, АНП-2М, ИКНС-АзНИПИнефть. В качестве растворителя использовался нестабильный бензин Кармановского НПЗ плотностью 720 кг/м^3. Соотношение ингибитора и растворителя, как правило, выбиралось 1:1 или 2:1, так, чтобы плотность ингибирующей композиции была не более 850 кг/м".

В качестве примера, на *рис.20,* показана эффективность защиты оборудования скважины от коррозии после закачивания ингибирующей композиции в затрубное пространство. Вынос ингибитора высокий в первые 3-4 сут., затем концентрация ингибитора снижается, что ведет к снижению эффективности защиты оборудования скважины от коррозии. Опыт проведения закачки ингибирующих композиций пониженной плотности в затрубное пространство скважины показал, что стабильная защита от коррозии этим способом обеспечивается только при строгом соблюдении периодичности обработок скважин. Для условий Арланского месторождения этот способ перспективен, но широкое его внедрение сдерживается отсутствием вышеуказанных дорогостоящих ингибиторов коррозии и, главным образом, растворителя.

В связи с разработкой новых отечественных ингибиторов коррозии в лабораторных условиях испытано несколько реагентов и выявлены наиболее

эффективные ингибиторы коррозии - серии Нефтехим и СНПХ-6014МС и предложены технологии их применения. Промысловые испытания технологий проводятся с 1995 г. на группе из 32 скважин нефтепромысла -N"7 (Акинеевский участок Николо-Березовской площади). До проведения испытаний эксплуатация выбранных скважин характеризовалась высокой частотой отказов выкидных линий. Средняя кратность отказов составила 1,44 в 1995 г. Большое количество отказов выкидных линий объясняется высокой коррозионной агрессивностью попутно добываемых вод. поскольку на Акинеевском участке для ППД длительное время использовалась пресная вода из поверхностных водоемов. Положение усугубляется развитием на участке процесса сульфатредукцин в ПЗП скважин, который сопровождается увеличением содержания сероводорода и ростом количества сульфат-восстанавливаюших бактерий (СВБ), содержание которых достигает 10^3 - 10^5 клеток в 1см^3 добываемой жидкости.

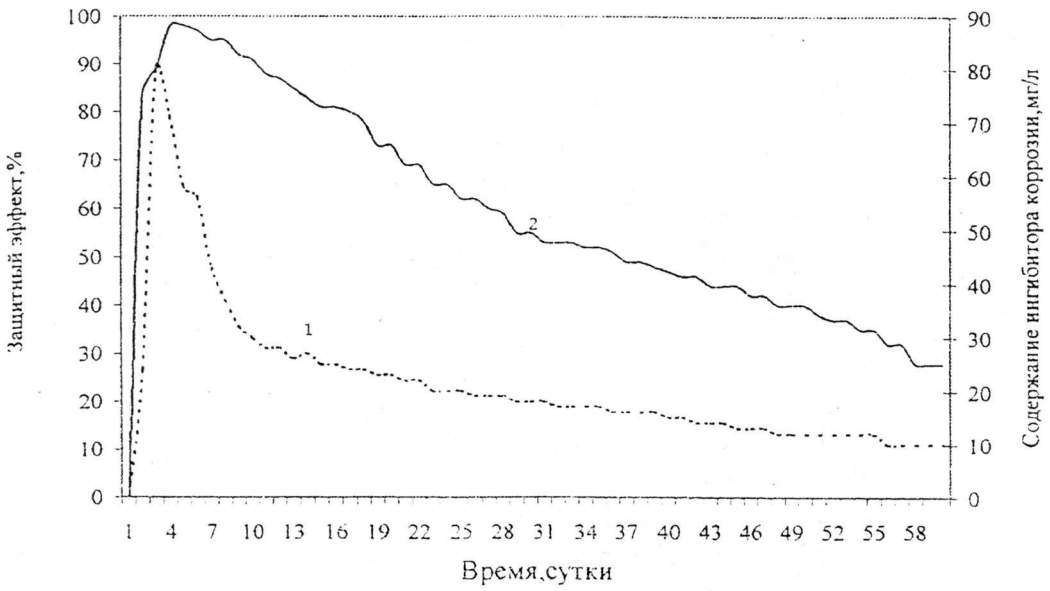


Рис. 1 - Эффективность защиты оборудования от коррозии скважин Арланского месторождения после залива ингибирующей композиции пониженной плотности в затрубное пространство

1 - содержание ингибитора коррозии в лобызаемой жидкости; *2* - защитный эффект от коррозии

Результаты химических обработок ингибитором коррозии по опытной группе скважин Акннеевского участка за 1995-1998 гг. приведены в табл.39 -

Таблица 39

Влияние химических обработок на частоту отказов выкидных линий скважин

Годы	Кратность отказов	Среднее количество	Средний расход
199	1,44	0,03	98,1

199	1.53	0.53	100.6
199	0.56	1.16 (	151.2
199	0.19	1,91	132.4

Из приведенных результатов видно, что за 1995-1996 гг. кратность отказов постепенно увеличивалась и составляла 1,44-1,53 отказа в год. На некоторых скважинах выкидные линии ремонтировались 2-3 раза, при этом замена изношенных труб на новые проводилась только на отдельных участках. Первая обработка скважины ингибитором коррозии проведена в конце 1995 г., а широкое их использование пришлось на 1997-1998 гг. Положительное влияние химических обработок быстро проявилось в уменьшении числа отказов выкидных линий. Кратность отказов выкидных линий в 1998 г. снизилась в 8 раз по сравнению с 1996 г, а средний период между обработками составил 3,3 мес.

В процессе отработки технологий проведения химических обработок скважин были выявлены оптимальные расходы ингибитора. Средний расход ингибитора коррозии на одну обработку менялся в широких пределах от 98,1 в 1995 г. до 151,2 кг в 1997 г. Оптимальная дозировка составляет для ингибиторов коррозии Нефтехим 20-30 г/м^3 добываемой жидкости. Обобщение опыта проведения химических обработок скважин позволило выявить наиболее приемлемые технологии обработки скважин в зависимости от их дебита, динамического уровня и способа эксплуатации.

В скважинах, оборудованных скважинными штанговыми насосными установками (СШНУ) с дебитом менее 50 м^3/сут., допустимо проведение обработки по упрощенной технологии путем закачивания ингибитора коррозии в затрубное пространство (при динамическом уровне 300-600 м и более). Если объем затрубного пространства незначительный (при динамическом уровне 100-300 м), то рекомендуется закачанный ингибитор продавить до приема насоса. Наиболее эффективна химическая обработка, когда после закачивания ингибитора в затрубное пространство скважины создается циркуляция штанговым насосом. В период циркуляции в течение 4-24 часов происходит равномерное перемешивание реагента в добываемой жидкости, на поверхности оборудования формируются прочные адсорбционные слои ингибитора коррозии, а после пуска скважины в работу ингибитор коррозии медленно поступает на прием насоса вместе с нефтью из затрубного пространства.

Для скважин, оборудованных УЭЦН, рекомендуются периодические химические обработки путем закачивания в затрубное пространство ударной дозы ингибитора коррозии в состоянии поставки. Этот способ возможно применять при динамических уровнях 100-300 м, однако продавливание закачанного ингибитора до приема насоса позволяет повысить эффективность обработки. При динамических уровнях 300-600 м продавливание ингибитора коррозии до приема насоса проводить нежелательно, поскольку обычное

закачивание ингибитора в затрубное пространство эффективнее. Недопустимо продавливать ингибитор коррозии до приема насоса, если динамический уровень в скважине ниже 600 м из-за быстрого поступления его в насос. В подобных случаях допустимо использование обычной закачки в затрубное пространство скважины, если ее дебит менее 100 т/сут. Для замедления расхода ингибитора в высокодебитных скважинах (более 100 $м^3$/сут.) рекомендуется перепуск 2 $м^3$ жидкости через перепускной клапан из НКТ в затрубное пространство.

В НГДУ "Арланнефть" за 1995 г. произошло 667 отказов выкидных линий на 285 скважинах (*рис.* 29). За счет активного проведения химических обработок скважин ингибиторами коррозии различными методами и путем замены изношенных труб на новые, количество отказов выкидных линий удалось снизить в 1998 г. в 1,3 раза, при этом количество скважин с высокой частотой отказов уменьшилось в 1,2 раза.

С ростом обводненности добываемой продукции, увеличением в ней сероводорода и СВБ происходит образование отложений солей сложного состава, развиваются процессы коррозии на поверхности насосного оборудования, штангах, НКТ, что приводит к преждевременным отказам и снижению межремонтного периода работы скважин (МРП). Особенно резко в подобных случаях снижается МРП скважин, оборудованных УЭЦН. Анализ выхода из строя 46 установок ЭЦН на 13-ти многоремонтных скважинах Акинеевского участка за 1992-1998 гг. показал, что 13-28% ремонтов приходится на снижение дебита из-за сквозной язвенной коррозии НКТ: 9-19% ремонтов составляет коррозионное разрушение насоса, электродвигателя, гидрозашиты и кабеля; 17-25% отказов связано с закупоркой проходных каналов фильтра и рабочих органов насоса отложениями, содержащими гипс, сульфид железа, продукты коррозии, твердые углеводороды, песок и глинистые частицы; 20-33% ремонтов УЭЦН непосредственно не связаны с коррозией оборудования (выход из строя электрической части установки, механические повреждения кабеля или крепежа, некачественная сборка установки во время ремонта, нарушение технологического режима эксплуатации). Снижение МРП из-за коррозионного разрушения оборудования скважин с СШНУ также значительное, но оно существенно меньше, чем в скважинах, оборудованных УЭЦН.

С конца 1995г. были повышены требования к своевременной замене коррелированных труб, качеству обработки НКТ при подземном ремонте, соблюдению технологии спускоподъемных операций. Однако основным резервом повышения работоспособности НКТ явилось проведение периодических химических обработок скважин ингибитором коррозии для снижения отказов выкидных линий скважин. При таких обработках осуществляется защита оборудования на всем пути движения ингибитора от затрубного пространства до АГЗУ. Анализ результатов проведения обработок на 32 скважинах Акинеевского участка показал, что число отказов НКТ

уменьшилось в 2,15 раза.

Химические обработки скважин позволяют также предотвращать полностью или значительно замедлять образование в насосе плотных отложении солей сложного состава, приводящих к преждевременному износу рабочих органов насоса и отказам. Исследования состава и структуры отложений из скважин показало что в пластовых условиях формируются сульфидо-гипсовые, сульфидо-карбонатные или сульфидо-песчанные осадки. Основой формирования всех видов осадков является образование слоя сульфида, железа на поверхности оборудования в виде налета, под которым начинает интенсивно развиваться коррозия. На поверхность слоя из сульфида железа прилипают кристаллы гипса, кальцита, песок. Особенно опасно образование сульфидо-песчаных отложений, вызывающих повышенный абразивный износ рабочих органов насоса.

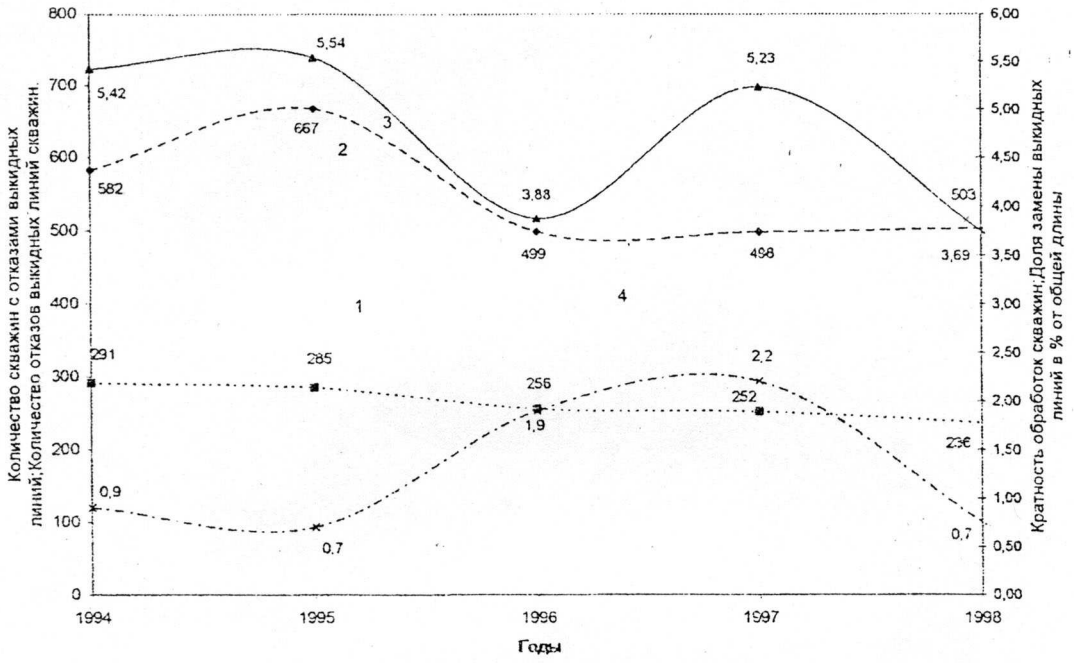


Рис29: Результаты химических обработок по снижению отказов выкидных линий скважин. 1 - количество скважин с отказами выкидных липни: 2 - количество отказов выкидных линий скважин, 3 - среднее количество (кратность) обработок на одну скважину с отказами выкидных линий, 4 - доля замены выкидных линий от общей протяженности

Поступление ингибитора коррозии из затрубного пространства после химической обработки скважины разрушает образующийся на поверхности рабочих органов насоса слой сульфида железа и предотвращает формирование плотных отложений сложного состава. В этих условиях песок и глинистые частицы будут выноситься с потоком добываемой жидкости не прилипая к стенкам оборудования. В случае выпадения из попутно добываемой воды кристаллов гипса или кальцита к ингибитору коррозии следует добавлять ингибитор солеотложения (типа Инкредол или Дифонат).

Опыт эксплуатации УЭЦН Акинеевского участка в условиях интенсивной коррозии, образования песчано-сульфидных отложений в насосе показал, что МРП УЭЦЫ без применения химических обработок изменялся в 1995 г. от 166 до 812 сут. и составлял в среднем по наблюдаемым скважинам 753 сут. Проведение 2-4 кратных обработок скважин в год позволило увеличить МРП этих скважин с УЭЦН до 1114 сут. или в 1,48 раза в 1998 г.

Поступление в скважину агрессивных и биозараженных вод вызывает коррозию эксплуатационной колонны. Коррозионное разрушение эксплуатационной колонны приводит к потере герметичности скважины, притоку в нее чуждых высокоминерализованных вод. Эксплуатация скважины в таких условиях становится невозможной. На Акинеевском участке (зоне самого активного проявления последствий закачки пресных вод из поверхностных водоемов и развития СВБ на Арланском месторождении) в 1981 г. было выявлено шесть скважин с негерметичными обсадными колоннами. Плотность попутно добываемой воды в этих скважинах увеличилась с 1010-1040 до 1090-1120 кг/м^3 после потери герметичности эксплуатационных колонн. Дополнительные исследования показали, что срок эксплуатации скважин до проявления негерметичности колонн равен 11-15 лет и составляет в среднем 12,5 лет. Интервал нарушения герметичности обсадных колонн находится обычно на глубине 1100-1400 м, т.е. на уровне подвески насоса или ниже его до 240 м. В последующие годы эти показатели по Арланскому участку полностью подтвердились при обследовании вновь появляющихся 2-3 скважин в год с негерметичной эксплуатационной колонной. Негерметичность эксплуатационных колонн из-за коррозионного разрушения ликвидируется путем проведения дорогостоящих капитальных ремонтов скважин (КРС). На нескольких скважинах за 1991-1996 гг. проведено по 2-3 КРС по ликвидации негерметичности эксплуатационных колонн. Поэтому стопка на проведение многократных КРС для поддержания эксплутационных колонн в работоспособном состоянии крайне не эффективна. В подобных условиях проявления коррозии целесообразно проводить защиту эксплуатационных колонн ингибиторами коррозии.

Проводимые периодические химические обработки для защиты от коррозии выкидной линии и насосного оборудования скважины обеспечивают защиту и обсадной колонны в интервале межтрубного пространства от уровня жидкости до приема насоса. Для увеличения интервала защиты обсадной колонны было рекомендовано увеличить глубину подвески ЭЦН (на 50 - 200м), а в скважинах, оборудованных СШНУ, спускать поднасосные хвостовики до нижних перфорационных отверстий. Анализ результатов химических обработок скважин ингибиторами коррозии показывает, что проведение обработок позволило эффективно предотвращать коррозию эксплуатационных колонн и значительно снизить количество КРС и радикально уменьшить их многократное проведение.

Таким образом, борьба с коррозией при эксплуатации скважин может быть

эффективна не только путем исключения основных причин, ее вызывающих (подбор совместимых с пластовыми вод для ППД, подавление процесса сульфатредукции, использование оборудования из коррозионно-стойких материалов), но и путем защиты ингибиторами коррозии уже эксплуатирующегося оборудования скважин в условиях его интенсивного коррозионного разрушения. Проведение периодических обработок скважин по разработанной в НГДУ "Арланнефть" технологии обеспечивает надежную защиту выкидных линий скважин от коррозионного разрушения и аварий. Проведение этих обработок позволяет в значительной степени предотвратить коррозионное разрушение НКТ и эксплуатационных колонн. Эффект безаварийной работы повышается при своевременной замене изношенных труб выкидных линий скважины и НКТ насосных установок. Поступление ингибитора коррозии в глубинный насос позволяет обеспечить защиту рабочих органов от преждевременной коррозии и предотвращает формирование плотных осадков неорганических солей, основой которых является сульфид железа.

Вопрос 6.2. ЭКСПЛУАТАЦИЯ ТРУБОПРОВОДОВ В КОРРОЗИОННОСТОЙКОМ ИСПОЛНЕНИЙ НА ПРОМЫСЛАХ АНК БАШНЕФТЬ

На сегодняшний день в АНК Башнефть эксплуатируется 24026 км промысловых трубопроводов. Причем 30 % от их числа составляют так называемую группу риска, т.к. работают свыше 15 лет, и именно на них наблюдается наибольшее число аварий и отказов. В среднем, каждый год на нефтепроводах и водоводах АНК Башнефть случается более четырех тысяч аварий, несущих огромный ущерб экономике предприятия и окружающей природной среде.

В целях обеспечения потребности в строительстве новых и замене изношенных трубопроводов на предприятиях АНК Башнефть построены: в НГДУ Туймазанефть - цех по производству гибких полимерно-металлических труб, диаметром *60мм,* производительностью *200км/год;* в НГДУ Чекмагушнефть - цех по производству металлопластовых труб, диаметром *95мм,* производительностью *200км/год,* в НГДУ Октябрьскнефть - цех по футерованию труб, диаметром *114мм,* производительностью *150км/год;* на Нефтекамском заводе нефтепромыслового оборудования - цех по футерованию труб, диаметрами *89 - 219мм,* производительностью *3ООкм/год*.

Важным преимуществом цеховой технологии является возможность получения качественного изоляционного покрытия с полным пооперационным контролем и приемкой готовой продукции. В применяемых конструкциях коррозионно-стойких труб сочетаются необходимые прочностные свойства наружной силовой оболочки с высокой химической стойкостью внутренней оболочки к агрессивным средам нефтепромыслов. Трубы полностью готовы к монтажу в трассовых условиях и эксплуатации. Срок безаварийной работы трубопроводов из коррозионно-стойких труб гарантирован в течение 15 - 20 лет.

В период с 1993 по 1999 годы в АНК Башнефть проложено 3000 км трубопроводов в коррозионно-стойком исполнении, что составляет порядка 10 % от действующего парка трубопроводов.

Коррозионно-стойкие трубы используются, в основном, для строительства трубопроводов на наиболее коррозионно-опасных участках: для системы нефтесбора и выкидных линий гибкие полимерно-металлические трубы, футерованные секции, металлопластовые трубы; для подводящих высоконапорных трубопроводов системы ППД футерованные секции (таблица).

За период эксплуатации коррозионно-стойких трубопроводов количество аварий, регистрируемых на трубопроводах систем нефтесбора и ППД, снизилось практически в два раза. По данным НГДУ, экономический эффект от применения коррозионно-стойких трубопроводов составляет от 1700 до 3400 руб/км ежегодно.

Учитывая все положительные стороны применения коррозионно-стойких трубопроводов, нельзя не сказать об аварийных ситуациях, возникающих при их эксплуатации. Причина тому, как правило, заводской брак или нарушение правил эксплуатации. При этом отмечены случаи отсутствия входного контроля, нарушения правил транспортирования и хранения труб, нарушения технологии сборки в процессе монтажа и правил эксплуатации коррозионно-стойких трубопроводов. Отсутствует надлежащий контроль за качеством и

использованием коррозионно-стойких труб, в т.ч. статистика и анализ повреждений.

Высокая аварийность ГПМТ связана как с конструкторскими недостатками, так и с применением полиэтилена низкой плотности ПВД. Применение ПВД на нефтепромысловых коммуникациях за пять лет эксплуатации приводит к структурным изменениям полиэтилена со снижением его прочностных характеристик и, как следствие, к порыву трубопровода. Более 70% отказов ГПМТ связано с этим фактором. Причиной остальных 30% отказов является заводской брак, механические повреждения и неправильная эксплуатация (превышение давления). Нужно отметить, что в цехе по производству ГПМТ ведется непрерывная работа по выявлению и устранению недостатков этих труб. В 1997 г. в цехе разработана новая конструкция концевого соединения - наиболее уязвимой детали ГПМТ. С апреля 1998 г. цех перешел на выпуск ГПМТ с внутренней камерой из ПНД, и с тех пор не отмечено ни одного порыва труб этого выпуска. Для контроля перепадов рабочего давления рекомендуется устанавливать на устьях скважин контрольную аппаратуру (электроконтактные манометры). Все перечисленные меры призваны значительно снизить аварийность трубопроводов из ГПМТ.

Аварийность МПТ в три раза ниже, чем у ГПМТ, т.к. здесь применяется полиэтилен высокой плотности ПНД, который по своим механическим показателям и нефтестойкости превышает аналогичные показатели ПВД. Причинами отказов МПТ были длительное и несоответствующее правилам хранение, отработка технологии монтажа (при этом нередко нарушались требования монтажа и эксплуатации). В основном, причиной аварий является первоначальное использование труб производства АО «Стройпластполимер». Ввиду отсутствия в НГДУ входного контроля, брак этих труб составлял около 40%. С введением цеха МПТ в НГДУ Чекмагушнефть и отладкой технологии производства и приемки МПТ аварийность снизилась в два раза.

Футерованные полиэтиленом стальные трубопроводы за счет наружной стальной силовой оболочки обладают пока достаточными прочностными свойствами, хотя и здесь применяют полиэтилен низкой плотности ПВД. До настоящего времени отказов футерованных трубопроводов практически не было. Футерованные трубопроводы находятся в эксплуатации сравнительно недавно, а т.к. толщина полиэтиленовой оболочки составляет 4 - *5мм,* требуется достаточно большой период времени для диффузионного насыщения полиэтилена нефтепродуктами. Но уже в этом году изготовители столкнулись с фактами деформации в виде «вздутия» полиэтиленовой футеровки. Эта проблема требует пристального изучения в области возможных недостатков конструкции труб, а также подбора более подходящего материала для футеровки.

В 1998 - 1999 гг. Башнипинефтью по совместным с НГДУ Арланнефть и Южарланнефть программам проводились промысловые испытания трубопроводов, футерованных полипропиленом.

Три опытных трубопровода 89х5 и контрольные катушки были смонтированы на участках нефтесбора с максимальным газовым фактором. Для сравнения были установлены также контрольные катушки, футерованные полиэтиленом. Испытания опытных трубопроводов проводились по разработанной Башнипинефтью «Методике обследования эксплуатируемых трубопроводов в коррозионно-стойком исполнении».

Контрольные катушки в соответствии с программами испытаний снимались и подвергались лабораторному анализу последовательно через три, шесть и двенадцать месяцев эксплуатации.

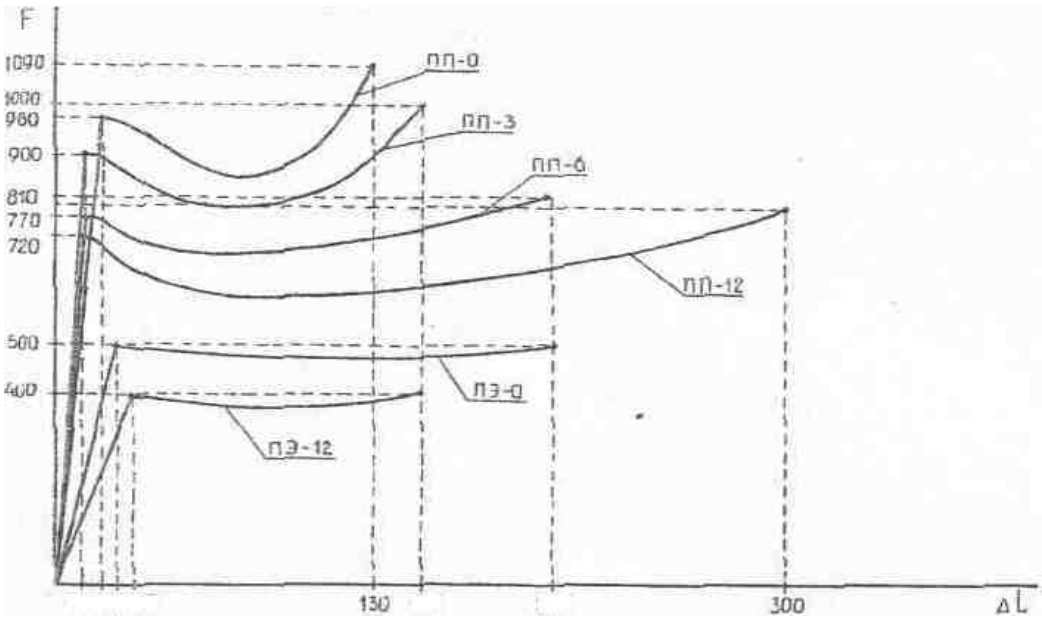
Контрольные катушки подвергались визуальному осмотру на предмет видимых изменений материала футеровки и стальной трубы, наличие отложений на полимерной трубе, попадание жидкости в межтрубное пространство, качества концевых защемлений. Затем материал футеровки испытывался на растяжение.

По результатам испытаний материалов на растяжение были построены сравнительные графики изменения физико-механических свойств. Построенные кривые свидетельствуют о заметной тенденции к ухудшению физико-механических свойств как полиэтилена, так и полипропилена в процессе экспозиции этих материалов в агрессивной среде.

Таблица 40

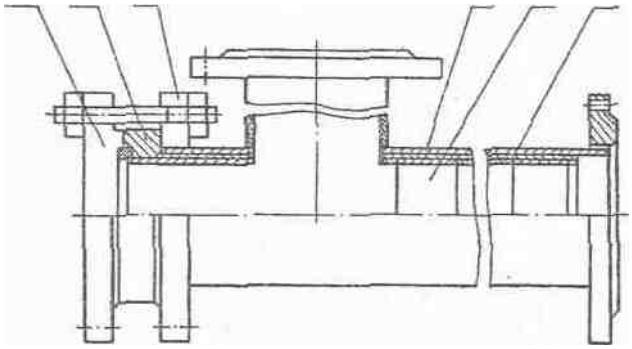
Область эффективного применения коррозионно-стойких трубопроводов в системах сбора, подготовки нефти и утилизации сточных вод

Защищаемая система	Тип агрессивной	Степень ного	Условия эксплуатаци	Рекомендуемый
1 Система добычи газоконденсата				
1.1 Нефтесборные сети новые 0114 г	Нефть, минерализованные	Сильноагрессивная	Р,,,, до 4 МПа Тр«б	Трубы, футерованные
	Высокообводненна нефтяных скважин	Сильноагресси	К,ахДо4М	Гибкие полимерно-
	Нефть и ные воды	Средне-и агрессивная	Ртм до 2,5 МПа Трав до	Металлопластовые бы
1.2 Нефтесборные 0219-325	Нефть и	Средне-и	Рма,До4М	Трубы,
"2 Система пластового давления				
2.1 Подводящие порные водоводы зания сточных вод) 325	Высокоминерализо сточные воды	Сильноагресси ная	Рня до4М Триб до	Трубы полиэтиленом
2.2 Разводящие высоконапорные водоводы 0114- 159,089	Высокоминерализо ванные сточные воды	Сильноагрессивная	&11. до 20 Т..,до40°С	Трубы, футерованные полиэтиленом (ПВД)



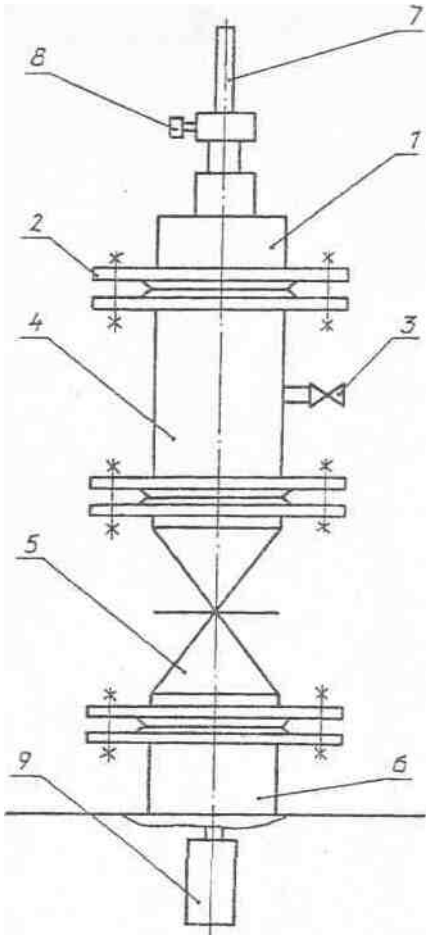
15202935 1М 150 205 • ПП-0 - исходные образцы полипропилена; ПП-3 - полипропилен после трех месяцев экспозиции; ПП-6 - полипро-пилен после шести месяцев экспозиции; ПП-12 - полипропилен после двенадцати месяцев экспозиции; ПЭ-0 - исходные образцы полиэтилена; ПЭ-12 - полиэтилен после двенадцати месяцев экспозиции.

***Рис.* 30. Изменение физико-механаических свойств полиэтилена и полипро-; пилена в процессе экспдзиздни в коррозиоиво-агрессивной среде**



1-труба, 2-обойма, 3-кожух, 4-фланец, 5-заглушка, 6-кольцевой образец

Рис. 31. Катушка с кольцевыми образцами



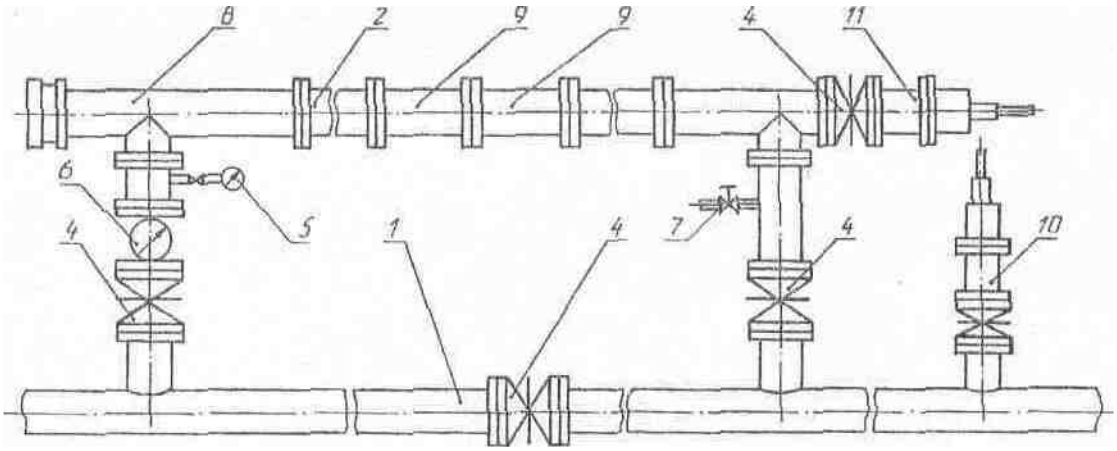
1-камера, 2-фданцевое соединение, 3-вентидь, 4-камера сливная, 5-задвижка, 6-камера ввода,

7-шток, 8-болг зажимной, 9-кассета с образцами

***Рис.32.* Лубрикатор для установки кассет с плоскими образцами**

Причем процессы изменения свойств полиэтилена и полипропилена протекают по-разному: если со временем у полиэтилена понижаются как прочностные характеристики, так и показатель относительного удлинения при разрыве, то у полипропилена при понижении прочностных свойств показатель относительного удлинения при разрыве увеличился. Вероятно, это связано с тем, что жесткая структура полипропилена при контакте с нефтяной средой насыщается нефтью и пластифицируется.

Результаты сравнительных испытаний полиэтилена и полипропилена в одинаковой коррозионно-агрессивной среде доказывают, что полипропилен гораздо предпочтительнее полиэтилена для футерования трубопроводов.



1-действующий провод, 2-байпасная линия, 3-фданцевое соединение, 4-задвижка, 5-манометр, 6-расходомер, 7-пробоотборник, 8- катушка с кольцевыми образцами, 9-образец-катушка, 10-лубрикатор, установленный на трубопроводе, 11- лубрикатор, установленный на байпасной ***линии***

***Рис.* 33. Схема установки байпасной линии**

На основании опыта работы коррозионно-стойких трубопроводов разработаны пакет документов на изготовление и применение гибких полимерно-металлических труб (технические условия, программа и методика испытаний, инструкция по монтажу и эксплуатации), руководящие документы «Практическое руководство по эксплуатации, ревизии, ремонту и отбраковке нефтепромысловых трубопроводов в коррозионно-стойком исполнении в АНК «Башнефть», «Инструкция по монтажу и эксплуатации металлопластовых труб», «Методика обследования эксплуатируемых трубопроводов в коррозионно-стойком исполнении».

В последнем документе разработаны методы непрерывного мониторинга за работой действующих коррозионно-стойких трубопроводов, описаны необходимые технические средства, приборы и материалы, а также контрольные устройства для проведения натурных испытаний *(рис. 2, 3, 4)* - контрольные катушки, лубрикаторы, кассеты с плоскими образцами. Все контрольные устройства с образцами устанавливаются в действующий трубопровод, где подвергаются экспозиции в коррозионно-агрессивной среде с целью исследования изменений физико-механических свойств полимерных материалов, из которых изготовлены коррозионно-стойкие трубы.

ВЫВОДЫ

Для избежания аварийности промысловых трубопроводов, необходимо увеличить темпы замены изношенных стальных труб на коррозионно-стойкие. Для этого, в первую очередь, требуется повысить производственную мощность цехов, которые ежегодно выпускают около 6ООкм коррозионно-стойких труб, что явно недостаточно для нужд нефтепромыслов.

Все цеха и производственные службы, выпускающие и эксплуатирующие коррозионно-стойкие трубы, должны быть обеспечены необходимой технической документацией, инструкциями по изготовлению и применению коррозионно-стойких труб, а также средствами и приборами контроля. Кроме того, антикоррозионные службы НГДУ должны наладить пооперационный контроль над транспортированием, хранением, монтажом и эксплуатацией коррозионно-стойких трубопроводов, вести учет и анализ отказов.

Необходимо вести централизованный сбор и анализ информации об эксплуатации и аварийности коррозионно-стойких трубопроводов, проводить лабораторные исследования и стендовые испытания, чтобы в итоге иметь целостное представление о причинах аварийности и выдавать рекомендации по их устранению.

Комплекс мер, предлагаемый для предотвращения отказов коррозионно-стойких трубопроводов, позволит наладить бесперебойную работу всего трубопроводного парка и значительно снизить эксплуатационные затраты.

под покрытием за счет высоких диффузионных ограничений этого слоя. Грунтовки-преобразователи ржавчины содержат химически активные вещества, которые, вступая во взаимодействие с продуктами коррозии, превращают их в слой нерастворимых соединений, прочно удерживающихся на поверхности металла. Эти грунтовки тормозят процесс коррозии под покрытием и не препятствуют адгезии (сцеплению) покрывных слоев с загрунтованной поверхностью.

Серьезным недостатком многих лакокрасочных материалов является наличие в них летучих растворителей. Испаряясь, они способствуют образованию пор в высушиваемом покрытии. После каждого слоя необходима сушка для испарения растворителя и отверждения покрытия. Испаряющийся растворитель создает сложные санитарно-гигиенические и пожароопасные условия при нанесении покрытий в замкнутом пространстве резервуара. При испарении растворителей из лакокрасочных материалов получаются очень тонкие слои покрытия, что требует их многослойного нанесения.

В последние годы в нашей стране и за рубежом для защиты от коррозии резервуаров начинают применяться полимерные материалы на основе жидких пленкообразователей, не содержащих летучие растворители. Поэтому

отверждение покрытия идет без сушки лакокрасочного материала, что позволяет сократить технологический цикл формирования покрытия за счет нанесения меньшего числа слоев и получить защитные покрытия с высокими физико-механическими и антикоррозионными свойствами

Тема 4: Нефтяные резервуары и насосные станции. Водоснабжение нефтегазодобывающих предприятий.

Назначение резервуаров. Виды резервуаров. Стальные вертикальные резервуары, их конструкция и монтаж, основания и фундаменты под резервуары. Железобетонные резервуары, их типы, конструкция и область применения. Оборудование резервуаров: дыхательный клапан, предохранительный (гидравлический) клапан, огневой предохранитель, хлопушка, подъёмная труба, замерный люк, световой люк, люк – лаз, сифонный кран и другое. Резервуарные парки. Размещение и обваловывание резервуаров, грозозащита и противопожарные мероприятия.

Предотвращение потерь нефти при хранении её в резервуарах. Расчёт потерь лёгких фракций нефти в резервуарах. Измерение количества и качества нефти в резервуарах. Автоматизация измерения количества и качества товарной нефти. Безрезервуарная сдача нефти в магистральный трубопровод. Чистка и ремонт резервуаров. Механический расчёт стальных вертикальных резервуаров. Нефтяные насосные станции, их назначение, устройство, освещение, вентиляция. Блочные нефтяные насосные станции типа БННС производительностью 5000, 10000, 20000 куб.метров/ сутки, их назначение, устройство и техническая характеристика. Унифицированные блоки дожимных насосных станций типа УБСН, их устройство и техническая характеристика. Эксплуатация насосных станций. Техника безопасности при эксплуатации насосных станций.

Водопотребители нефтегазодобывающих предприятий. Нормы водопотребления. Расчет потребного количества воды для предприятий. Количество воды. Источники водоснабжения. Сточные воды нефтяных месторождений, пластовые сточные воды, производственно-дождевые

сточные воды. Способы очистки и подготовки сточных вод, отстаивание и сооружение для отстаивания воды (песколовки, нефтеловушки, пруды-отстойники, резервуары-отстойники, напорные горизонтальные отстойники и др.); фильтрование; новые методы подготовки сточных вод. Характеристика действующих систем очистки сточных вод. Схема открытой установки очистки сточных вод. Установки очистки сточных вод закрытого типа. Блочное оборудование для подготовки сточных вод. Мероприятия по снижению коррозии труб и оборудования сточными водами.

Блочные установки для дозирования реагентов коррозии. Закачка сточных вод в поглощающие горизонты. Основные требования к качеству очистки пластовых вод в системе поддержания пластового давления. Охрана окружающей среды при очистке и утилизации пластовых вод. Использование пресной воды. Водозаборы, их устройство и обслуживание. Типовая схема водоочистки станции пресной воды. Технологический процесс водоподготовки. Характеристика объектов водоподготовки.

Системы и сооружения для нагнетания воды в пласт, насосные станции, магистральные водопроводы, кустовые насосные станции, водораспределитель-

ные будки, водоводы высокого давления от КНС до нагнетательных скважин, нагнетательные скважины. Блочные кустовые насосные станции. Насосы, их типы и характеристика. Хозяйственно-питьевое водоснабжение.

Методические указания

При изучении материала этой темы нужно в первую очередь рассмотреть назначение резервуаров. Студенты должны знать, что при широком внедрении герметизированной напорной системы на площадях месторождений, роль нефтяных резервуаров как ёмкостей для хранения «сырой» и товарной нефти будет постоянно сводиться к нулю. Раньше, например, при герметизированных системах сбора резервуарные парки строились на групповых, участковых и центральных пунктах сбора нефти, на что требовались большие затраты металла, длительный срок строительства и, самое главное, в этих резервуарах потери лёгких фракций нефти от больших и малых

дыханий доходили до 3% от добываемой нефти.

Однако на старых месторождениях нефтяные резервуары ещё имеются и их довольно много.

По геометрической форме различают резервуары цилиндрические, вертикальные или горизонтальные, прямоугольные, сферические, каплевидные. По положению наивысшего взлива жидкости относительно поверхности земли различают резервуары наземные, полуподземные и подземные. Для сокращения потерь нефти от испарения на промыслах применяют специальные резервуары с плавающими крышами.

Для осуществления операции по приему, замеру, зачистке, отпуску нефти, а также защиты резервуаров от повышения внутреннего давления против допускаемого, их оборудуют специальной арматурой.

Прежде чем приступить к монтажу резервуара, необходимо для него, как и для другого сооружения, сделать фундамент. Конструкция фундамента под резервуар отличается от всех прочих фундаментов специфичностью работы самого резервуара.

Далее необходимо рассмотреть виды резервуаров, применяемых на промыслах, их конструкции, способы сооружения и их оборудования. При этом необходимо изучить методы расчёта стальных резервуаров на прочность. Рассматривая конструкции железобетонных резервуаров, нужно обратить внимание на их преимущества и недостатки в сравнении со стальными вертикальными резервуарами, которые в настоящее время наиболее широко применяются на промыслах.

При изучении вопроса сооружения стальных резервуаров нужно обратить внимание на изготовление фундаментов под резервуары, способы монтажа резервуаров: из отдельных листов и из рулонной заготовки. Борьба с потерями

лёгких фракций нефти на промыслах при её хранении имеет весьма актуальное значение, поэтому данному вопросу необходимо также уделить достаточно внимания. К генеральным планам нефтесборных пунктов, товарных парков предъявляется целый ряд требований в отношении размещения зданий и сооружений на площадке с учётом обеспечения противопожарных разрывов между ними, технологической связи между ними, сокращение протяжённости трубопроводов и других инженерных коммуникаций, направления господствующих ветров, устройства пожарных проездов и внутриплощадочных дорог. Нормами проектирования также предъявляются ряд требований в отношении устройства освещения, молниезащиты, обваловывания площадок резервуаров и других мероприятий противопожарного характера на указанных выше объектах. На нефтяных промыслах насосные установки применяются для перекачки

нефти от групповых и индивидуальных сборных установок, от участковых сепарационных установок, для перекачки при её деэмульсации, для перекачки нефти в пункты её сдачи, а также в системе водоснабжения и канализации.

Насосные станции всех вышеуказанных пунктов и установок отличаются друг от друга производительностью, количеством насосов, развиваемыми ими давлениями, размерами зданий.

Наиболее просты и компактны насосные сборных пунктов. В условиях тёплого климата для них даже не сооружают специальные здания, а монтируют на металлических рамах и защищают от атмосферных осадков лёгкими укрытиями. Подобного же типа насосные установки обслуживают промежуточные (участковые) нефтесборные пункты. Разница между ними и насосными групповых и индивидуальных сборных установок состоит, в основном, в производительности и напоре насосов.

Кроме того, если на групповых и индивидуальных сборных установках монтируется по одному насосу, то на участковых насосных установках устанавливают не менее двух насосных агрегатов, из которых один является резервным. Насосные станции общепромысловых сборных пунктов и товарных парков гораздо сложнее. Для насосных строят специальные капитальные здания и устанавливают мощные насосные агрегаты. Выбор производительности, типа и качества насосов, рода приводного двигателя зависит от целого ряда факторов, таких как: количества, вязкость перекачиваемой жидкости, расстояние перекачки, вид энергии.

При изучении материала данного раздела темы необходимо обратить внимание на основные требования, которые предъявляются зданиям насосных станций, к расположению насосных агрегатов, особенности монтажа агрегатов при использовании для привода насосов двигателей внутреннего сгорания и электродвигателей в обычном исполнении.

Приступая к изучению вопроса «Водоснабжение нефтегазодобывающих предприятий» очередь рассмотреть на какие цели, нужды расходуется вода на промысле, какие требования предъявляются к её качеству, на нормы и расходы по отдельным потребителям.

Следующим вопросом является выбор источников водоснабжения. Выбор источников водоснабжения зависит от необходимого количества воды и требований, предъявляемых к её качеству различными объектами.

В качестве источников снабжения водой промысловых потребителей могут служить реки, моря, водоёмы, пластовые, грунтовые и

промысловые сточные воды. Необходимо обратить внимание на требования, которым должны удовлетворять эти источники водоснабжения. Необходимо особенно обратить внимание на сточные воды месторождений: пластовые сточные воды и производственно-дождевые сточные воды.

Промысловые сточные воды, содержащие примеси нефти, механические примеси и различные минеральные соли, попадая в водоёмы, загрязняют их и наносят вред рыбному и сельскому хозяйству. В то же время пластовые воды при надлежащей их очистке могут являться источником промышленного водоснабжения промыслов.

Нужно хорошо уяснить, что борьба с загрязнением промыслов и водоёмов является весьма актуальной проблемой, а рациональная система сбора, очистки и использование сточных вод- важнейшим звеном этой проблемы.Прорабатывая материал данной темы нужно иметь ввиду, что при разработке нефтяных месторождений из недр Земли вместе с нефтью добывается значительное количество пластовых вод, объём которых непрерывно увеличивается. В связи с этим, на промыслах возникает серъёзная проблема в части ликвидации вод как отходов добычи нефти. Наиболее рациональным решением этой проблемы является утилизация пластовых вод путём использования их для поддержания пластовых давлений месторождений. Это исключает загрязнение поверхностных водоёмов и позволяет значительно сократить расход пресных речных и грунтовых вод, закачиваемых в продуктивные горизонты. Необходимо иметь ввиду, что по сравнению с пресными водами сточные пластовые воды являются лучшим рабочим агентом при заводнении, так как они обладают лучшей нефтевымывающей способностью (при наличии в них ПАВ), не вызывают разбухания глинистых частиц пласта и за счёт большого удельного веса обеспечивают повышение приёмистости нагнетательных скважин.

В настоящее время научно-исследовательскими и проектными институтами ведутся работы по разработке новых методов очистки промысловых сточных вод, схем сбора сточных вод и установок по их подготовке. Например, институтами «Гипровостокнефть», «Башнефтепроект» разработаны типовые проекты очистки сточных вод по закрытым схемам на различную производительность. С вопросами подготовки сточных вод и закачки в продуктивные горизонты можно ознакомиться по книге Е.А.Миронова «Закачка

сточных вод нефтяных месторождений в продуктивные горизонты». М., «Недра», 1976г.

Студентам необходимо изучить способы подготовки сточных вод, сооружения для отстаивания сточных вод, характеристику действующих систем очистки и новые методы подготовки сточных вод. Изучить работу, недостатки и достоинства открытых и закрытых схем водоочистных сооружений, блока с оборудованием.

Если сточные воды не используются в системах заводнения нефтяных месторождений и для других целей, их закачивают в поглощающие горизонты. Сточные воды вызывают коррозию труб и оборудования, поэтому следует изучить мероприятия по снижению коррозии. Далее необходимо ознакомиться со схемами водоснабжения нефтедобывающих предприятий, устройством водозаборов, насосных станций, водопроводов, их обслуживанием и производством ремонтных работ. Рассматривая схемы промыслового водоснабжения, нужно иметь ввиду, что водопроводные сети должны обеспечивать подачу воды в необходимом количестве ко всем промысловым потребителям. Поэтому система водоснабжения должна иметь надёжные водоисточники, надёжное энергоснабжение насосных станций и кольцевую разводящую цепь или два водовода к объектам, прекращение подачи воды к которым может вызвать остановки производства или аварию, а также к объектам особо опасным в пожарном отношении.

Промысловые объекты могут снабжаться водой путём строительства объединенного водопровода, обеспечивающего все нужды из одной водопроводной сети с одним или несколькими источниками водоснабжения, или строительства нескольких систем с различными источниками водоснабжения, обеспечивающих промысловые объекты водой различного качества, соответствующего технологическим процессам.

Студенты должны подробно усвоить методы освоения и эксплуатации нагнетательных скважин и систем заводнения, требования к качеству воды, нагнетаемой в пласт, технологию водоподготовки, водопроводы, кустовые насосные станции, новые

блочные кустовые насосные станции, оборудование.

Вопросы для самопроверки

1. Как классифицируются резервуары, применяемые на промыслах для хранения нефти, по их форме, материала для их изготовления, конструкции?
2. Какие требования предъявляются к резервуарам для хранения нефти?
3. Какие преимущества имеют железобетонные резервуары перед стальными?
4. Какие требования предъявляются к конструкциям железобетонных резервуаров нормального ряда?
5. В каком случае вертикальный, стальной резервуар имеет наивыгоднейший размер?
6. Какие напряжения испытывает резервуар при загрузке его жидкостью?
7. Какие нагрузки учитывают при расчёте кровли стального резервуара?
8. Какими методами сооружают стальные резервуары?
9. Какая арматура и оборудование устанавливаются на резервуарах, каково их назначение, принципы действия и конструкции?
10. Какие мероприятия проводят для сокращения потерь лёгких фракций нефти при её хранении?
11. Как защищают стальные резервуары от коррозии?
12. Как производится очистка резервуаров от донных осадков и какие механизмы применяют для этой цели?

13. Какие основные требования предъявляются к генеральным планам резервуарных парков?
14. Какими способами замеряют количество продукции в резервуарах?
15. Какими приборами автоматизации и для выполнения каких операций оснащаются промысловые резервуары?
16. Какие насосные станции сооружают на промыслах и для каких целей?
17. Какие типы насосов устанавливаются в насосных для внутрипромысловой перекачки?
18. Какими достоинствами и недостатками обладают насосы различных типов?
19. Какие условия влияют на выбор насоса того или иного типа?
20. Какое оборудование входит в состав насосной станции?
21. Какие двигатели применяют для привода насосов и в каких случаях?
22. Какие основные требования предъявляются к зданиям насосных станций?
23. Какие требования предъявляются к размещению оборудования в насосной станции и обвязочным трубопроводам?
24. Каким требованиям должно отвечать электрооборудование нефтенасосных станций?
25. Какие операции на перекачивающих станциях подлежат контролю, автоматическому регулированию, дистанционному управлению и какие приборы контроля и автоматизации применяют для этих целей?
26. Из каких блоков состоит насосная станция БННС?
27. Какое необходимо оборудование для безрезервуарной сдачи нефти в магистральный нефтепровод?
28. На какие нужды расходуется вода на нефтепромысле?
29. Каким образом определяется расход воды для заводнения нефтяных пластов?
30. Какие требования предъявляются к воде, используемой промысловыми потребителями?
31. Какие источники используются для водоснабжения промыслов?
32. Какие воды на нефтяных месторождениях называются сточными?
33. Из каких составных частей образуются сточные воды нефтяных месторождений?

34. Как устанавливают нормы на качество сточных вод для закачки их в продуктивные пласты?

.

Тема 3
Неметаллические покрытия

Защитные неметаллические покрытия успешно применяют для защиты газонефтепромыслового и добывающего оборудования, бурильных и насосно-компрессорных труб, магистральных и промысловых газопроводов, резервуаров и различных технологических емкостей, деталей насосов и др. Нанесение полимерных покрытий на дешевые и недефицитные стали дает значительную экономию средств при сооружении и эксплуатации различных объектов нефтяной промышленности.

К неметаллическим покрытиям, применяемым для повышения долговечности нефтегазопромыслового и добывающего оборудования, предъявляется комплекс общих требований, таких, как высокая химическая стойкость, эластичность, термостойкость, прочность сцепления с основой, отсутствие отрицательного влияния покрытия на материал основы. В зависимости от условий эксплуатации покрытие выполняет определенные специфические функции: защищает от механического и гидроабразивного износа, обеспечивает термоизоляцию системы, препятствует отложению солей и парафина, создает защиту в условиях различных видов силовых нагружений и при коррозионно-механическом воздействии в наводороживающих средах,

По данным различных зарубежных фирм, полимерные покрытия увеличивают срок службы труб, применяемых в бурении, в 2—4 раза, а применяемых в добыче — в 10—12 раз. Так, на нефтегазовых разработках Западного Техаса (США) срок службы насосно-компрессорных труб, используемых для нагнетания в пласт воды с углекислым газом при температуре до 323 К, увеличился с 3 мес (без покрытия) до 6 лет (трубы с полимерным покрытием).

Вопрос 3.1 Механизм защитного действия неметаллических покрытий от коррозии [1]

Согласно современным представлениям, механизм защитного действия неметаллических покрытий связан как с изолирующим действием, так и с влиянием на электрохимические процессы, протекающие под

неметаллической пленкой. Экранирующее действие неметаллических покрытий обусловлено их способностью замедлять диффузию и перенос через покрытие компонентов коррозионно-активной среды к поверхности металла и определяется в значительной степени пористости покрытий. Проникновение электролита через поры покрытия или через межмолекулярные несовершенства пленкообразующего вещества (в процессе теплового движения) происходит под действием капиллярных сил. Осмотическое давление, возникающее вследствие перепада концентрации электролита на поверхности капиллярной пленки, контактирующей с внешней средой, прилегающей к защищаемому металлу, способствует диффузии среды через покрытие. При осмотическом перемещении влаги через пленку давление может быть больше, чем сила адгезии пленки к металлу, в результате чего происходит локальный отрыв пленки от поверхности металла, что приводит к образованию вздутий и пузырей, являющихся первоначальным очагом коррозионного поражения металлической основы.

На скорость и направление электроосмотического переноса влаги через мембрану (покрытие) оказывает влияние знак электрического заряда на стенках капилляра пленки. Электроосмотическая активность пленки снижается с уменьшением величины заряда. На защитное действие покрытия оказывает влияние ионная проводимость полимерной пленки, которая зависит от свойства и структуры полимера. Наличии преимущественно катионной проводимости свидетельствует об отрицательном заряде, а анионной проводимости — о положительном заряде пленки.

На диффузионные свойства полимерных покрытий оказывает влияние структура пленки, которая зависит от природы полимера и способа его нанесения.

Покрытия на основе линейных полимеров с волокнистой структурой имеют более высокую проницаемость, чем на основе полимеров с трехмерной сетчатой структурой. Покрытия, сформированные из полимеров, образующих кристаллическую структуру, имеют низкий коэффициент диффузии.

Покрытие	Эпоксидная шпатлевка ЭН-0010	Эпоксидная порошковая краска П-ЭП-117	Полиэтилен высокого давления	Пенопласт
Коэффициент проницаемости (г • см) / (см^2 • с)	$9{,}98 \cdot 10^{12}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6{,}2 \cdot 10^{-13}$	$1{,}42 \cdot 10^{-13}$

Эти данные показывают, что время диффузии воды через пленку незначительно по сравнению со сроком службы полимерных покрытий, поэтому решающая роль принадлежит не экранирующей функции пленки, а

электрохимическому поведению металла под покрытием.

В зависимости от природы вводимых компонентов механизм защитного действия неметаллических покрытий связывают с влиянием их на протекание электрохимических реакций: с пассивирующим действием на покрываемый металл, обеспечением за счет вводимых компонентов катодной защиты, образованием труднорастворимых продуктов коррозии, которые снижают скорость диффузии агрессивного агента к металлу.

Введение в покрытие ингибирующих добавок, растворимых в воде; приводит к их адсорбции на активных центрах металла под пленкой покрытия. Однако в этом случае снижаются барьерные функции пленки за счет вымывания водой добавок, происходит усиление осмотического явления, а также может снижаться адгезионная связь пленок с металлом в результате конкурентной адсорбции ингибитора и функциональных групп полимерной пленки.

Повышение адгезионной связи покрытия с основой является более эффективным методом улучшения защитной способности неметаллических покрытий. Высокая прочность сцепления покрытия с металлом обеспечивается за счет хемосорбционной связи при взаимодействии активных функциональных групп как самих пленкообразующих, так и отвердителей, вулканизаторов, модифицирующих добавок с активными центрами поверхности металла. ПАВ могут служить также применяемые органические растворители: толуол, гептан и др.

При этом снижается вероятность адсорбции ионов электролита, проникающего через поры к поверхности металла, затрудняется реакция ионизации металла, хемосорбционная пленка препятствует образованию продуктов коррозии, приводящих к снижению адсорбционной связи.

Величина адгезионной связи покрытия с металлом зависит прежде всего от наличия полярных функциональных групп (табл. 17). Покрытия на основе фенолформальдегидных, алкидных, эпоксидных смол имеют активные функциональные группы и обладают более значительной прочностью сцепления, чем покрытия на основе полиэтилена, пентапласта, фторопласта, в то время как их сопротивление потоку электролита и водопоглощению незначительно. Защитный эффект усиливается ингибирующим действием компонентов, приводящих поверхность металла в адсорбционно-пассивное состояние.

Для покрытий, характеризующихся отсутствием явно выраженных функциональных групп (полиэтилен, пентопласт, фторопласт), образование хемосорбированной адгезионной связи полимера с металлом может достигаться оптимальным режимом термической обработки, а также за счет химического модифицирования поверхности, приводящего к повышению стабильности адгезии в воде и электролитах. Например, термообработка фторлонового покрытия на основе сополимера 32Л приводит к деструкции полимера с образованием реакционноспособных

центров, взаимодействующих с активными центрами металла: прочность сцепления покрытия с основой достигает 12—20 МПа .

Совмещение полимерных материалов различных классов и

Таблица 17

Основные функциональные группы, осуществляющие адсорбционную связь с металлом, и прототипы ингибиторов

Типы смол и отвердители	Близкое по структуре соединение	Функциональные группы
Дивинилацеткленовый этиноль	Производные вого спирта	Ненасыщенная ацетиленовая связь
Поливинилпиридиновые смолы	Винилпиридин	Атом азота в гетероцикле
Эпоксидные смолы	Окись этилена,	Гетероатом кислорода в эпокси-группах
Каменноугольные смолы	Производные хинолина	Атомы азота в гетероциклах компонентов каменноугольной смолы
Сополимеры алифатических соединений с карбоновыми кислотами (стирол с малеиковым ангидридом)	Малеиновая кислота	Карбоксильные группы
Отвердители	Гетероциклические ны: пиридины, пиперидин, морфолин, анабазин производные	Гетероатом азота в цикле
Отвердитель,	Мочевина, меламин, дазол, нитрозамины	Гетероатомы азота, аминогруппы
Вулканизирующие агенты	Тизалин, меркаптоимидазалин	Гетероатомы азота и серы

создание многослойных систем позволяют обеспечить долговременную защиту оборудования. Наиболее перспективное направление повышения эффективности антикоррозионных полимерных покрытий — это разра-

ботка полимерных композиций адгезионно-ингибирующего действия, компоненты которой обеспечивают прочную хемосорбционную адгезионную связь с поверхностью металла в процессе формирования полимерного слоя и ингибирующее действие в процессе эксплуатации покрытия.

3.2.ПРИМЕНЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ [1]

В настоящее время наиболее широко используют покрытия на основе фенолформальдегидных, фуриловых, эпоксидных, полиэфирных смол, а также на основе различных полимерных композиций. Для изоляции наружной и внутренней поверхностей трубопроводов используют полимерные материалы на основе термопластов.

Для формирования фенолформальдегидных покрытий применяют бакелитовые краски ФЛ-723, ФЛ-724-1, ФЛ-724-2, представляющие собой суспензию цинка и алюминия в бакелитовом лаке. Эти краски поставляются в виде трех полуфабрикатов: бакелитового лака марки А, спиртовой пасты цинкового крона и алюминиевой пудры.

Покрытия на основе фенолформальдегидной смолы используют для защиты от коррозии внутренних поверхностей нефтепромысловых резервуаров и емкостей всех типов и назначений для слабоагрессивных условий эксплуатации, когда содержание кислорода не превышает 0,2 мг/л, а скорость коррозионного разрушения металла в среде находится в пределах 0,02-0,05 г/ ($м^2$ • ч).

Модификация таких покрытий различными компонентами позволяет улучшить технологические и эксплуатационные свойства. Например, хорошие эксплуатационные характеристики для защиты от коррозии труб и водоводов показало покрытие на основе бакелитового и эпоксидного лака с добавлением титанового порошка и уротропина. Преимущество покрытия — его способность к самоотверждению. Введение уротропина — активатора сушки, обладающего ингибирующим действием, обеспечивает снижение времени сушки изделия с покрытием и увеличивает коррозионно-защитные свойства покрытия. В качестве наполнителя применяют сферический порошок титана с химической активностью 88—90 %. Введение порошка титана увеличивает коррозионную стойкость покрытия.

В качестве грунтовки под покрытия применяют состав ФЛ-ОЗК коричневый представляющий собой суспензию пиментов и наполнителей в лаках на основе синтетических фенолформальдегидных солей, в которую перед применением добавляют 5 % сиккатива НФ-1, растворителем служит ксилол или сольвент каменноугольный. Время сушки при температуре 291-294 К не более 12 ч, при 373-383 К - 35 мин.

Грунтовки на основе фенольных смол улучшают адгезию и

противокоррозионные свойства системы покрытий. В США широко используют опыт нанесения грунтовки на основе фенольных смол на поверхность бурильных труб, на которые напыляют эпоксидно-фенольные полимерные материалы.

Повышение защитных свойств полимерных покрытий на основе эпоксидно-фенольных композиций, эксплуатирующихся при перепаде температур 233-333 К в кислых и щелочных средах, достигается введением в качестве наполнителя графита.

Наиболее широкое промышленное использование имеют эпоксидные покрытия, которые могут быть получены на основе немодифицированных эпоксидных смол.

Для защиты от коррозии в морской и пресной воде металлических поверхностей гидротехнических сооружений успешно применяют эмали ЭП-419 (на основе смолы ЭД-14, ЭД-16) и ЭП-420 (на основе смолы ЭД-20), представляющие собой суспензию пигментов и наполнителей в растворе эпоксидной смолы с добавлением пластификатора—сланцепиролизного ЛСП-1. Для эксплуатации изделий в условиях повышенной влажности применяют эмали ЭП-969, ЭП-793 (на основе смолы ЭД-20), которые сохраняют длительное время свои защитные свойства при значительном перепаде температур (213-423 К).

Покрытия на основе эпоксидных смол обладают высокими защитными свойствами в сероводородсодержащих средах.

В табл. 18 приведены да1шые о скорости коррозии стали с полимерными покрытиями в 3 %-ном растворе NaC1, насыщенном сероводородом | до 2,1-2,2 г/л.

Барьерный эффект для эпоксидных покрытий выражен менее значительно и на порядок ниже, чем для полиэтилена, пентапласта.

Защитный эффект композиций на основе эпоксидных смол к наводороживанию связан в основном с высокой адгезионной способностью этой группы полимеров к стали. Прочная хемосорбционная связь покрытия со сталью происходит за счет гетероатома кислорода в эпокси-группах и гетероатома азота в отвердителе.

Таблица 18. Скорость коррозии стали 20 мм/год

Полимерное покрытие	Время испытаний, сут			
	50	100	150	200
Без покрытия	0,28	0,149	0,125	0,134
Эпоксирдный компаунд П-ЭП-177	0	0	0,0043	0,0062
ЭП-00-10	0	0,0084	0,0326	0,0368

Пентапласт	0	0	0	0

В условиях статической водородной усталости применение эпоксидных покрытий так же эффективно.

Влияние величины растягивающих напряжений на наводороживание стали и на изменение ее пластичности видно из табл. 19

Повышение пластичности полимерных пленок способствует сохранению защитных свойств покрытий в условиях знакопеременных и растягивающих нагрузок в коррозионно-активных средах, в том числе при наводороживании, при этом важна способность покрытий сохранять свою эластичность в процессе длительной эксплуатации и при изменении температур. В качестве пластификаторов, обеспечивающих сохранение эластичности эпоксидных покрытий, применяют дибутилфталат, маслоэфир ЛЭ-5 (на базе синтетических кислот фракции C_5 - C_6 и диэтиленгликоля), П-3 - сложный эфир пентаэритрита и синтетических жирных фракций C_5-C_9 и др. Высокими пластифицирующими свойствами обладает маслоэфир ЛЭ-5, введение которого в эпоксидную композицию обеспечивает эластичность покрытия на длительное время, в том числе при низких температурах. Эпоксидные компаунды, пластифицированные маслоэфиром ЛЭ-5, применяют для защиты от коррозии внутренней поверхности насосно-компрессорных труб, которые эксплуатируют на сероводородсодержащих нефтяных месторождениях.

Для обеспечения долговечности стали с полимерным покрытием при циклических и растягивающих нагрузках в сероводородсодержащих средах необходимо понизить проницаемость пленки. Поэтому используют многослойные системы покрытий, в том числе на основе различных материалов. Для защиты от коррозии оборудования в жестких условиях, содержащих сероводород и кислород, используют систему покрытий, состоящую из 5 слоев шпатлевки ЭП-0010 и 5 слоев эмали ЭП-773 при общей толщине слоя 190 мкм.

Эпоксидно-каменнугольные и эпоксифенольно-каменноугольные композиции обладают высокой коррозионной стойкостью, которая обеспечивается высокой адгезионной прочностью покрытия к металлу, а также ингибирующим действием входящих в них ароматических и

Таблица19. Количество адсорбированного сталью водорода, $см^3$/100 г

Растягивающее напряжение О	Без покрытия	С покрытием	
		эпоксидная грунт-шпатлевка ЭП-0010	эпоксидная порош-ковая краска П-ЭП-177 (серая)
0	1,36	0,13	0,05
0,5 O_t	2,11	0,31	0,25
0,7 O_t	2,76	0,54	0,42
0,9 O_t	3,55	0,71	0,53

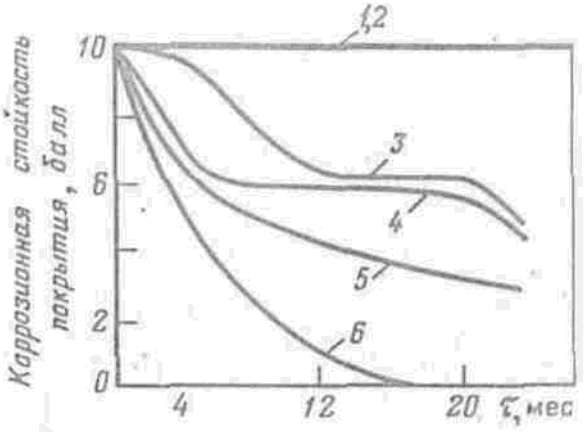


Рис. 25. Зависимость стойкости покрытия от времени испытаний в минерализованной (2,7 г/л) артезианской воде. Покрытия:
1 - эпоксидно-каменноугольное; 2 - дивинилацетиленовое; 3 - перхлорви-ниловое; 4 - эпоксидное; 5 - поливинилбутиральное; 6 - алкидностирольное

Эпоксидно-лаковую композицию типа эмали СП-ЭК-4 на основе эпоксидной ЭД-16 и каменноугольной смол успешно используют для защиты водоводов, морских трубопроводов.

Для повышения износостойкости покрытий на основе эпоксидных смол в них вводят различные наполнители. Введение железного порошка в эпоксидную композицию состава, мас.ч: 100 — смолы ЭД-5 или ЭД-6;
10-15 дибутилфталата (ДБФ); 10-15 отвердителя полиэтиленполиамин позволило в 3—5 раз повысить износостойкость поверхности по сравнению с покрытием без наполнителя. Покрытие используют для защиты от коррозии и износа внутренней поверхности насосных труб, применяемых при насосном способе добычи нефти.

В отечественной практике широко применяют кремнийорганические лакокрасочные материалы, такие, как КО-08, КО-835, КО-831, КО- 075,
КО-85, обладающие морозоустойчивостью, атмосферостойкостью при наличии высокого содержания O_2 и H_2 8.

Эмаль КО-198, изготовленная с использованием лака КО-831 и ингибирующего пигмента, показала высокие противокоррозионные свойства при защите стальных поверхностей резервуаров. Для работы оборудования при перепаде температур 233—303 К рекомендуются эмали КО-811 и-КО-334.

Защита от коррозии крупногабаритных изделий, например труб, может быть достигнута применением полиэтиленовой пленки.

С начала 70-х годов в качестве изолирующего покрытия для защиты внешней поверхности труб от коррозии (особенно труб большого диаметра) вместо применяемых покрытий на битумной основе используют покрытие на основе полиэтилена, наносимое различными способами. Полиэтиленовые покрытия имеют преимущества по сравнению с покрытиями на битумной основе. Они хорошо сохраняются в условиях значительного перепада температур, обладают высокой механической прочностью, стойкостью при воздействиях агрессивных компонентов почвенной коррозии и микроорганизмов, а также стойки в

атмосферных условиях нефтяных и газовых сред. Преимущество этого типа покрытия - возможность значительного уменьшения тока катодной защиты (0,001-0,007 А/м^2) по сравнению с битумными покрытиями (0,01-0,025 А/м^2).

Одно из основных направлений в отечественной и зарубежной практике строительства трубопроводов большого диаметра — нанесение противокоррозионных покрытий на трубы непосредственно на металлургических заводах и изоляционно-сварочных базах. Это позволяет повысить качество защитных покрытий, исключить влияние погодных условий на выполнение изоляционных работ, снизить трудоемкость трассовых работ при изоляции труб. Основные изолирующие материалы - это полиэтиленовые и поливинилхлоридные; по стабильности механических, химических и защитных свойств предпочтение отдается полиэтиленовым покрытиям, которые при толщине 100 мкм способны обеспечить защиту трубопроводов от коррозии в условиях подземной прокладки на срок эксплуатации не менее 20 лет.

Для нанесения полиэтиленовых покрытий на трубы в заводских условиях широко применяют напыление порошков, экструзию, намотку лент с подклеивающим слоем.

Промышленность выпускает пленку на клеевой основе и без клея. Клейкая пленка наносится на трубы, подвергнутые дробеструйной обработке, и обезжиренные. В зависимости от условий эксплуатации пленка может наноситься в один и несколько слоев.

В современных полимерных изоляционных лентах в качестве липкового подклеивающего слоя обычно применяют бутилкаучук (БК), который характеризуется высокой теплостойкостью, морозостойкостью и химической стабильностью, а также низкой влагокислородпроницаемостью. Введение в БК серы и тиурама повышает теплостойкость подслоя.

Фирмы ФРГ и Японии используют подклеивающий слой на основе полиолефинов или их сополимеров, а также смесь битума с каучуком и синтетическими смолами.

Пленка без клейкой основы также наносится на трубы, предварительно подготовленные под покрытие. Для сцепления пленочного покрытия с основой трубы нагревают токами высокой частоты. Пленка при соприкосновении с горячей поверхностью оплавляется, что позволяет получить требуемое сцепление покрытия с основой.

Хорошие результаты дает комбинированное покрытие. На трубу наносят слой полиэтилена газопламенным методом и тут же на растекающееся покрытие наматывают пленку. В результате получается герметичное покрытие высокого качества с высокой адгезией к металлической основе.

Нанесение полиэтиленовых покрытий неизбежно связано с окислением полимера и его термической деструкцией. Эти факторы существенно снижают эффективность покрытий, сокращают срок их службы. Явный признак окисления полимера и его термодеструкции — образование на поверхности покрытия сетки трещин, часто это микротрещины, постепенно разрастающиеся и приводящие к разрушению покрытия.

Полиэтиленовые покрытия могут быть стабилизированы модификацией соединениями, снижающими интенсивность процессов окисления и термической деструкции как при формировании покрытия, так и в процессе эксплуатации.

В качестве модифицирующих добавок, препятствующих интенсивной окислительной и термической деструкции, предложены неорганические соединения $NaN0_2$, CdO, V_2O_5, TiO_2, $Сг_2Оз$, Мп02, $Fc_2Оз$. Эти вещества не только выполняют роль стабилизаторов, но и оказывают ингибирующее действие на материал основы. Кроме того, они повышают температуру начала и максимума окисления расплава полимера в среднем на 10—20 %, что важно при нанесении покрытий, где строгий контроль и соблюдение температуры затруднительны.

Эффективно использование хлорсульфированного полиэтилена, отверждаемого кремпийорганическими агентами, такими, как циклосиламин, силамин и др. Использование хлорсульфированного полиэтилена с кремнийорганическими отвердителями повышает стойкость материала покрытия в минерализованных и сероводородсодержащих средах. Недостатки: необходимость соблюдения строгого температурного режима нанесения (543—593 К), малый температурный диапазон применения, склонность к растрескиванию, слабая адгезия к металлу. Покрытие наносят по грунту, в качестве которого используют фенольную смолу.

В нашей стране эксплуатируются месторождения природного газа с температурой на выходе 373—393 К. В связи с этим повышаются требования к теплостойкости покрытий.

Для расширения температурного диапазона ПЭ-пленки проводят ее радиационное облучение, которое позволяет изменить физико-механические и защитные свойства ПЭ за счет образования в аморфной части полимера пространственно-сшитой структуры (табл. 20).

Для термостабилизации пленки, подвергающейся радиационному окислению, в йее вводят специальные антиокислители и стабилизирующие добавки. В качестве клейкого подслоя используют бутилкаучук, модифицированный серой и тиураном, что приводит к структурированию и снижению текучести БК-подслоя. Натурные испытания дублированных радиационно-модифицированных ПЭ-лент на шлейфовом трубопроводе Шатлыкского газопровода при температуре 363—368 К показали, что нестабилизированная лента значительно утрачивает свои прочностные и эластичные свойства за первый год испытания, в то время как физико-механические и защитные свойства стабилизированных лент после 2,5 лет испытания практически не изменились.

Для защиты трубопроводов от коррозии широко применяют также многослойные покрытия. Для защиты сварных стыков трубопроводов от доступа воздух и коррозии английская фирма "Кануза Шоу" применяет специальные стягивают муфты из полиэтилена, которые монтируют

Таблица 20. Физико-механические и защитные характеристики ПЭ-пленки, облученной различными дозами

Показатели	Доза облучения, МГр				
	0	0,1	0,2	0,3	0,5
Содержание					

римой гель-фракции,	—	35	70	75	80
Температура, К:					
теплостойкости	383	423	463	493	503
хрупкости	200	173	163	152	152
Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	14,5	18	15,5	13,5	13
Относительное ние при разрыве, %	320	360	340	265	220
Модуль упругости,	200	210	220	225	10
Ударная вязкость, Лж/см^2	0,6-0,7	0,8-1,0	1,0-1,2	1,2-1,4	1,0-1,2
Стойкость к ванию, ч	2-3	500	1000	1000	1000
Коэффициент нцаемости кг/(м.с.Па)	1 0,79 х 10^{-15}	0,45х 10^{-15}	0.41Х	10^{-15}	

в горячем состоянии, а также термоусадочные муфты из радиационно-сшитого полиэтилена, выпускаемые в виде рукавов и в разъемном состоянии.

Для изоляции наружной поверхности труб как в России, так и за рубежом наряду с битумными и полиэтиленовыми покрытиями широко используют покрытия на основе поливинилхлорида.

В России для антикоррозионной защиты выпускаются поливинилхлоридные изоляционные ленты марок ПИЛ (летние), ПВХ-СЛ и М ИЛ (морозостойкие). Для изоляции газонефтепродуктопроводов применяют ленты ПВХБК с температурным интервалом эксплуатации 228—313 К. Основные физико-механические и электрические свойства поливинилхлоридный лент, предназначенных для антикоррозионной защиты подземных нефтегазопроводов, должны быть не менее:

Прочность при растяжении, МПа .....……. 20
Относительное удлинение при разрыве, %.....…..... 200
Липкость, с ..... ……...20
Прилипаем ость к премированной стальной поверхности, кг/см ширины 0,15
Удельное объемное сопротивление, Ом см ..... $1\text{-}10^{11}$
Температура хрупкости, К .....……..... 233

Ленту ПИЛ-251 широко используют для защиты трубопроводов от коррозии. Ее изготовляют из поливинилхлоридного пластика с нанесением перхлорвинилового клеевого слоя. Однако перхлорвиниловая смола полярна, обладает высокой степенью набухания и вымывания. Наличие в клее пластификаторов приводит к ужесточению клеевого слоя, а отсутствие стабилизатора ускоряет деструкцию перхлорвинилевой ленты.

Нанесение на трубопроводы допускается только при положительных температурах не ниже 278 К.

Модификацией ленты ПВХ-СЛ создана лента ПВХ-Л, в которой сланцевый пластификатор заменен сложноэфирным и фосфатным, что позволяет повысить адгезию и защитные свойства пленки.

Данные по диффузионной, сорбционной и защитной способности поливинилхлоридных пленок в атмосферных условиях приведены ниже (в числителе при температуре 293 К, в знаменателе — при 333 К).

Марка материала.....	ПИЛ-251	ПВХ СТИЛ-1	ПВХ СТИЛ-2
Толщина слоя, мм	0,033	0,038	0,038
Коэффициент:			
влагопроницаемости, кг/ (м • с • Па)	$0.26 \cdot 10^{-15}$ / $1.8 \cdot 10^{-14}$	$7.1 \cdot 10^{-15}$ / $1.04 \cdot 10^{-14}$	$1.56 \cdot 10^{-15}$ / $1.19 \cdot 10^{-14}$
диффузии, $см^2$ /ч.....	$4 \cdot 10^{-5}$ / $12,1 \cdot 10^{-5}$	$1,05 \cdot 10^{-5}$ / $1,28 \cdot 10^{-5}$ 5	$1,88 \cdot 10^{-5}$ / $5,35 \cdot 10^{-5}$
Скорость коррозии стали под пленкой	0,12	0,077	0,036

В качестве праймеров для улучшения термостойкости пленки ПВХ-СТИЛ берут битумно-полимерную грунтовку ГТ-754, ГТ-752. Адгезионная прочность покрытий на основе ПВХ-СТИЛ, определенная по критерию стойкости к катодному отслаиванию, находится на уровне одного из лучших зарубежных образцов Плайкофлекс-340-20.

Изоляционн материал	..ПИЛ-251	Плайкофлекс-340-20	ПВХ	ПВХ
Адгезионны праймер	Битумный	Плайкофлекс-105	ГТ-752	ГТ-752
Площадь отслаивания,	Полная за 7 сут	4,74	4,8	4,8

Перспективно применение покрытий на основе полиуретана, которые обладают высокой адгезией к металлу, упругостью, абразивостойкостью, устойчивостью к минеральным кислотам и углеводородным растворителям широком диапазоне температур (233 — 323 К). На основе полиуретана созданы различные защитные композиции, такие, как УР-930, УР-19, УЛ-1, эмаль 2Р-176 и др., среди которых наиболее широкое промышленное применение для защиты от коррозии хранилищ нефтепродуктов, труб получил лак УР-930 с диэтиленгликольуретаном (ДГУ).

Высокая защитная способность ДГУ в условиях электрохимической коррозии в двухфазных средах электролит—углеводород связана с наличием в композиции изоционата, который реагирует с водой на поверхности металла, снижает скорость коррозионного разрушения, увеличивая адгезию с подложкой. По данным нефтяных фирм США, покрытия на основе полиуретанов с толщиной

слоя 250 мкм, применяемые для защиты трубопроводов различного диаметра, обеспечивают защитное действие в течение 20 лег. Сообщается также об эффективности защиты насосно-компрессорных труб в условиях гидроабразивного потока, содержащего агрессивные хлор- и сероводородсодержащие компоненты.

Согласно данным фирмы "Брайер", для антикоррозионной защиты сооружений, эксплуатируемых в атмосферах с повышенной влажностью, применяется новый эффективный однослойный праймер, состоящий из полиуретана с добавлением цинкового порошка Десмодур типа Е, толщиной пленки 120 мкм. К достоинствам пленки относятся быстрое высыхание, возможность нанесения при любых метеорологических условиях, стойкость к механическим нагрузкам и химическому воздействию агрессивных сред.

. Поскольку нефть не стабилизирована, то при этой температуре происходит довольно сильное газовыделение. Образуется высокоагрессивная газовоздушная зона.

Очевидно, все зоны внутри резервуара контактируют с очень сильно агрессивной средой, которая по ГОСТу 9.908-85 характеризуется как сильноагрессивная (табл. 29).

Все три зоны требуют антикоррозионной защиты.

5.1.1. Технологические методы снижения корроз ионной агрессивности хранимой в резервуарах нефти

Наиболее рационально реализацию программы противокоррозионной защиты всех типов резервуаров (промысловых, магистрального транспорта и других емкостей) начинать с применения технологических методов снижения коррозии.

Важнейшим эффективным технологическим мероприятием является предотвращение, по возможности, смешения разных типов нефтей, особенно сероводородсодержащих и без сероводорода, которое часто игнорируют нефтяники в процессе добычи и транспорта нефти.

Далее, с помощью теплообменников, воздушных холодильников и других технологических аппаратов следует добиться поступления в резервуары возможно низкой температуры сырой (подготовленной и неподготовленной) нефти, так как с одной стороны - такая технология ведет к утилизации тепла и является поэтому ресурсосберегающей, а с другой - уменьшает вероятность в последующем конденсации на холодных стенках резервуара (в нефти и газопаровой зоне) мелких капелек воды, что заметно снизит степень разрушения поверхности металла корпуса и кровли резервуаров.

Наиболее же действенным мероприятием по снижению коррозионной агрессивности газовоздушного пространства всех резервуаров (кроме имеющих понтоны и плавающие крыши)-является герметизация резервуаров с помощью обычных газоуравнительных систем, в том числе, по методу ТатНИПИнефти (РД 39-1-1095-84)- с помощью так называемой технологии улавливания легких фракций из резервуаров и аппаратов низкого и атмосферного давлений.

Технологическая схема улавливания легких фракций из нефти (УЛФ) связана с герметизацией резервуарных парков. Достоинство этой технологии (с коррозионнойточки зрения) заключается в предотвращении попадания в

газовоздушное пространство кислорода воздуха при опорожнении резервуара. Кроме этого, технология УЛФ позволяет сократить потери углеводородов из РВС, улучшить условия охраны окружающей среды путем предотвращения потерь из резервуаров легких фракций нефти, повысить пожаро- и взрывобезопасность резервуарных парков, и, одновременно, снизить коррозию верхних поясов и стационарной кровли резервуаров. Применение технологии УЛФ является обязательным при проектировании, строительстве и эксплуатации концевых промысловых сепарационных установок и резервуарных парков в нефтегазодобывающих предприятиях и предприятий магистрального трубопроводного транспорта нефти.

Технология улавливания легких фракций предусматривает герметичную обвязку резервуарного парка и обустройство его комплексом оборудования трубопроводами, компрессорами, средствами автоматики, позволяющими отобрать от нефти избыточное количество легких фракций из газового пространства резервуаров низкого и атмосферного давлений с помощью газодувки (компрессоров), отделение конденсата из газа и подачу компримированного газа в напорный газопровод.

Применительно к условиям газонефтедобывающего предприятия (центрального пункта сбора нефти) или магистрального транспорта нефти технологическая схема процесса состоит в следующем. Нефти после второй ступени сепарации поступает в резервуары. В целях обеспечения отбора свободного газа, выделяющегося в приемник нефтепроводов, перед резервуарами устанавливаются газоотделители. Резервуары оборудуются газоуравнительной обвязкой, с помощью которой легкие фракции углеводородов перераспределяются между ними, а излишки поступают на прием газодувки (компрессора) и далее в напорный газопровод. Подготовка газа к транспорту осуществляется применительно к конкретным условиям резервуарного парка.

Для нефтяных месторождений Урало-Поволжья, рекомендуется использование технологии промысловой подготовки газа, обогащенного тяжелыми углеводородами (РД 39-1-1011-84). Для месторождений Западной Сибири подготовка продуктов УЛФ осуществляется по технологии разгазирования нефти с рециркуляцией газа концевой ступени сепарации (РД 39-1-847-82). Для предприятий магистрального транспорта используется упрощенная схема улавливания УЛФ.

В целях предотвращения образования вакуума в резервуарах при их опорожнении и исключения попадания в них воздуха (против коррозии) на резервуарах установлены сигнализаторы напора СНСВ-1, подающие электрический сигнал на отключение компрессора при достижении минимально допустимого давления в резервуарах.

Согласование производительности компрессоров с расходом газа из резервуаров осуществляется с помощью системы регулирования давления в конденсатосборнике, газопроводах, резервуарах, включающей тягонапоромеры ТАСП-1, регулирующие клапаны, газопроводы и запорную арматуру.

Важно при этом отметить, что при сборе и оперативном хранении сероводородсодержащей нефти в резервуарах, предотвращение попадания туда атмосферного воздуха не только решает проблему коррозии, но и самовозгорания пирофорных отложений (т.е. активных сульфидов железа) и позволяет избежать

взрывов и пожаров в нефтепарках по причине наличия на стенках резервуаров пирофорных продуктов коррозии.
Даже снижение процентного содержания в поступающем в резервуар воздухе кислорода может предотвратить самовозгорание отложений при очистке и разгерметизации резервуаров.