

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ВОДНОСОЛЕВОГО РАСТВОРА НА РАЗВИТИЕ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ

INFLUENCE OF WATER-SALT SOLUTION TEMPERATURE ON THE DEVELOPMENT OF PITTING CORROSION

Д. Р. Латыпова
Dina R. Latypova

Уфимский государственный
нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация

Ufa State Petroleum
Technological University,
Ufa, Russian Federation

Установка первичной переработки нефти применяется для получения прямогонного бензина, дизельных автомобильных и судовых топлив, топочного мазута. Колонна отбензинивания нефти является главной частью установки первичной переработки нефти. Поступающая на переработку нефть может включать в себя остатки пластовой воды, минеральные соли (в основном хлориды), сернистые соединения, а также в незначительных количествах механические примеси. Наличие этих компонентов способствует интенсивной коррозии как самой колонны, так и последующего оборудования. В целях обеспечения необходимого срока эксплуатации детали установок первичной переработки нефти изготавливают из коррозионностойких материалов. Несмотря на это оборудование не подвергается коррозионному разрушению. Наличие паров воды приводит к появлению пленки конденсированного электролита, что способствует появлению локальных коррозионных элементов и развитию электрохимической коррозии, в первую очередь, питтинговой. Главным источником развития питтинговой коррозии на поверхности оборудования могут служить ионы Cl^- , которые могут образовываться за счет термодеструктивных процессов разложения хлоридов и хлорорганических соединений. Появление хлорорганических соединений в нефти вызвано применением способов интенсификации нефтеотдачи пластов путем добавления реагентов. Присутствие питтингообразующих элементов (ионов Cl^-) провоцирует пробой пассивной пленки коррозионностойких материалов, а оборудование подвергается питтинговой (точечной) коррозии, которая протекает с достаточно высокой скоростью. На скорость развития питтинговой коррозии оказывают существенное влияние внешние факторы: температура, влажность, pH и т.п. Поэтому анализ действия основных факторов развития питтингов позволит избежать дальнейшего развития коррозионных язв и ускоренного растворения корпуса нефтеперерабатывающего оборудования.

Primary oil refining installation is used to obtain straight-run gasoline, diesel automobile and marine fuels, fuel oil. The oil topping column is primary oil refining plant main part. Received for refining oil may include residual formation water, mineral salts (mainly chlorides), sulfur compounds, as well as mechanical impurities in insignificant amounts. These components presence of contributes to the intense corrosion of both the column itself and the subsequent equipment. In order to ensure the required service life, primary oil refining plants parts are made of corrosion-resistant materials. However, this does not mean that the equipment is not subject to corrosion destruction. The water vapor presence leads to the appearance of condensed electrolyte film, which

Ключевые слова

питтинговая коррозия;
температура; установка первичной
переработки нефти;
глубина язвы;
коррозионно-стойкая сталь

Key words

pitting corrosion; temperature;
primary oil refining unit;
ulcer depth;
corrosion-resistant steel

contributes to the appearance of local corrosive elements and the development of electrochemical corrosion, primarily pitting. The development main source of pitting corrosion on the equipment surface can be Cl-ions, which can be formed due to thermo-destructive processes of decomposition of chlorides and organochlorine compounds. The organochlorine compounds appearance in oil is caused by the use of enhanced oil recovery methods by adding reagents. The presence of pitting-forming elements (Cl-ions) provokes breakdown of the corrosion-resistant materials passive film, and the equipment undergoes pitting corrosion, which proceeds at a rather high rate. The pitting corrosion development is significantly affected by external factors: temperature, humidity, pH, etc. Therefore, an analysis of the pitting development main factors action will make it possible to avoid the further development of corrosive ulcers and accelerated dissolution of oil refining equipment.

На поздних этапах разработки нефтяных месторождений используют различные технологии, способствующие увеличению нефтеотдачи пласта. При этом в технологических системах нефтепромыслов скапливается огромное количество коррозионно-активных компонентов, которые способствуют развитию ряда серьезных осложнений, как при добыче нефти, так и при усиленной коррозии оборудования переработки нефти [1–3]. Присутствие в водно-нефтегазовой эмульсии ионов солей (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), растворенных в ней газов (H_2S и CO_2), механических примесей, водорастворимых кислот и оснований, а также микроорганизмов, существенно повышают ее коррозионную агрессивность [2, 4–7]. Однако современные способы подготовки нефти не позволяют полностью исключить участие этих компонентов в коррозии установок переработки нефти. Продукты коррозии, образующиеся при разрушении нефтеперерабатывающего оборудования, могут способствовать загрязнению получаемой продукции, а также значительно усложняют дальнейшую «глубокую» переработку [8].

Основной вклад в разрушение установок первичной переработки нефти вносит питтинговая коррозия, которая приводит к появлению отверстий в пассивной пленке коррозионностойкого материала. Дефицит кислорода на поверхности металла, а затем и в образующейся коррозионной язве, способствует ее развитию [9, 10]. При этом происходит локальный коррозионный процесс, способствующий развитию гальванического элемента. Область металла, находящаяся рядом с питтингом, постоянно контактирует с избытком кислорода, что усиливает процесс катодной деполяризации. В глубине питтинга, наоборот, дефицит кислорода провоцирует появление анодного участка [11, 12]. Температура

нефти и нефтепродукта играет решающую роль в развитии процессов коррозии [13–15]. Особенно остро возникает вопрос коррозии верхней части колонны, где температуры технологического процесса минимальны и способствуют появлению пленки конденсата на поверхности металла.

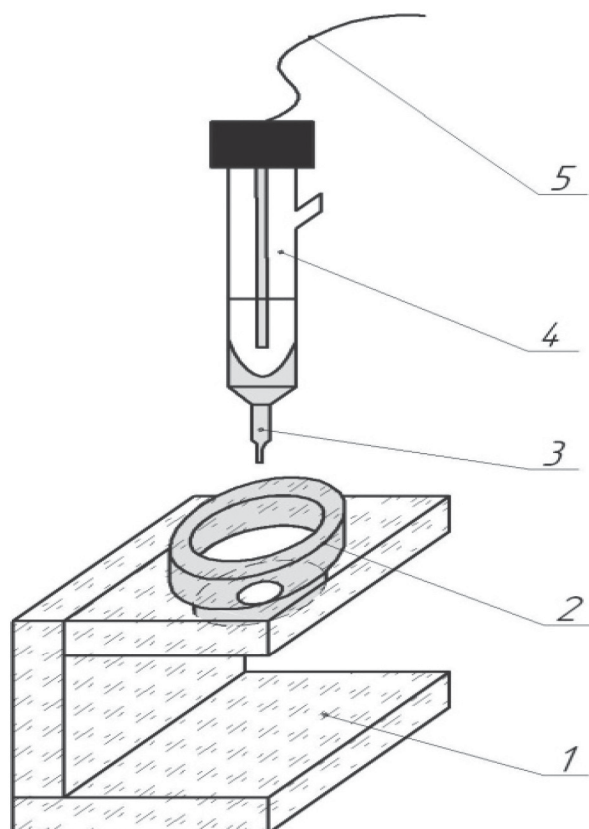
Для определения влияния температуры технологической среды (3 % NaCl) на глубину питтинговой коррозии проводили исследования в условиях пробоя пассивной пленки в пассивной области электродных потенциалов на металлической поверхности. Исследовали развитие питтинговой коррозии плакировочного слоя из стали 08X13 в интервале следующего ряда температур технологической среды: 5 °C, 10 °C, 15 °C, 20 °C, 35 °C, 65 °C и 90 °C.

Исследования проводили на потенциостате «Elins P-30J» с линейной разверткой потенциала из катодной в анодную зону с помощью «прижимной» трехэлектродной ячейки (рисунок 1).

Исследуемый образец помещали на нижнюю плоскость корпуса 1 и прижимали стаканом 2. В стакан наливался исследуемый электролит. В стакан помещали вспомогательный платиновый электрод. С помощью капилляра Луггина 3 хлорсеребряный электрод сравнения 4 имеет надежный контакт с исследуемым металлом. Электрод сравнения подключали к соответствующей клемме потенциостата посредством контактного провода 5.

В ячейку заливали исследуемый раствор, охлажденный или нагретый до определенной температуры.

С помощью потенциостата «Elins-40S» поддерживали определенные значения электродных потенциалов на нержавеющей поверхности плакированного образца 09Г2С/08X13 в течение 30 мин при заданных температурах раствора. При этом



1 — корпус; 2 — стакан; 3 — капилляр Луггина;
4 — хлорсеребряный электрод сравнения; 5 — контактный провод

Рисунок 1. Схема прижимной электрохимической ячейки

наблюдали появление питтингов на поверхности. Для изучения глубины питтинговой коррозии использовали металлографический микроскоп «Метам-22М» с увеличением в 100 раз. Результаты испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты испытаний

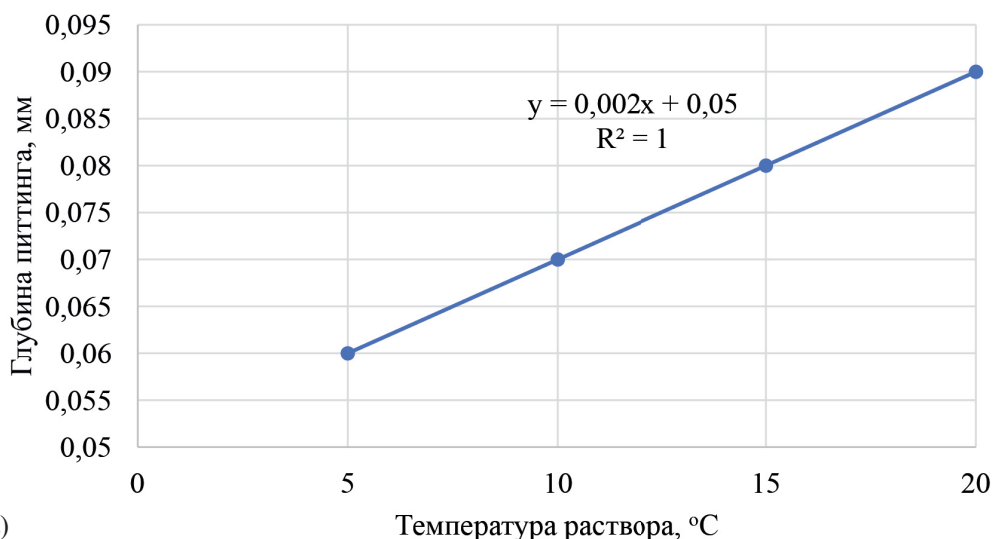
№ п/п	Температура раствора, °С	Средняя глубина питтинга, мм
1	5	0,060
2	10	0,070
3	15	0,080
4	20	0,090
5	35	0,110
6	50	0,450
7	65	0,740
8	90	0,950

Для анализа полученных данных построили зависимость глубины питтинга от интервалов температуры раствора и произвели разбивку кривой на две области (рисунок 2).

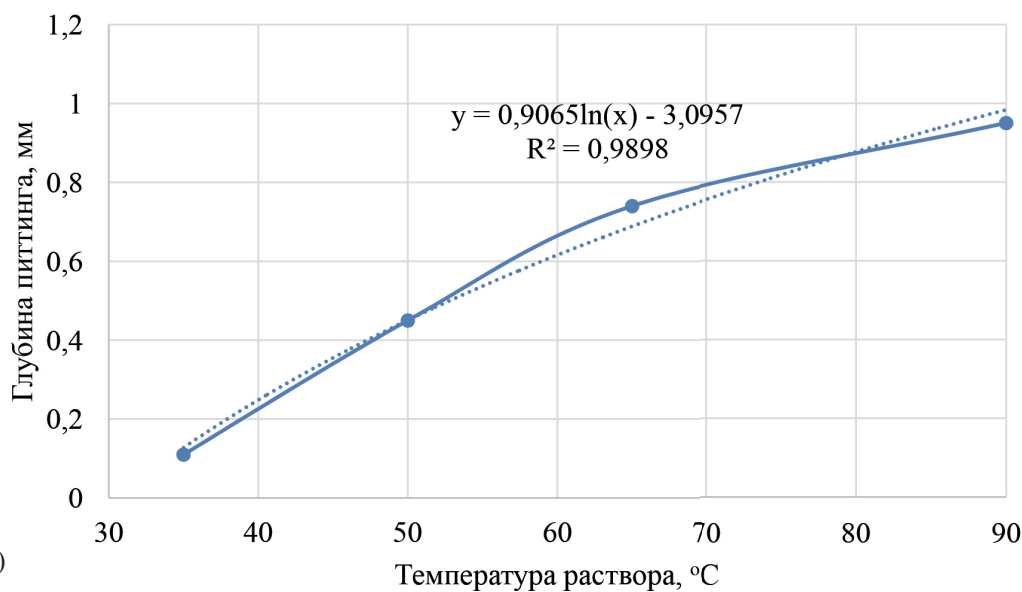
Исследования показали, что глубина питтинговой коррозии в диапазоне температур от 5 °С до 20 °С имеет линейную зависимость и существенно зависит от концентрации хлорид-ионов в растворе (рисунок 2, а).

Однако питтинговая коррозия лакировочного слоя из стали 08Х13 усиливается в интервале следующего ряда температур технологической среды: 35 °С, 65 °С и 90 °С и имеет характер логарифмической зависимости (рисунок 2, б). При этом на анодной поляризационной кривой в области пассивности коррозионностойкой стали наблюдали критическое увеличение плотности тока.

Внешний вид термических линий показал, что основной рост глубины питтингов происходит в диапазоне температур от 35 °С до 65 °С. В связи с этим можно утверждать, что критическая температура начала питтингообразования на лакировочном слое из стали 08Х13 составила 35 °С. Дальнейшие исследования механизма питтинговой коррозии будут происходить в интервале температур высокой скорости роста питтингов.



а)



б)

а) в диапазоне температур от 5 °C до 20 °C; б) от 35 °C до 90 °C

Рисунок 2. Зависимость глубины питтинга от диапазона температуры раствора

Выводы

1. Показано, что основное влияние на развитие питтинговой коррозии оказывают такие факторы, как концентрация питтингообразующих элементов (ионов Cl⁻) в коррозионном растворе и температура раствора.

2. Исследования показали, что в диапазоне температур от 5 °C до 20 °C зависимость глубины питтинга на плакировочном слое из стали 08X13 от температуры имеет линейный характер. В данном случае на глубину питтинга влияние оказывает только диффузия питтингообразующих элементов — при повышении температуры они быстрее достигают поверхности металла.

3. Установлено, что питтинговая коррозия плакированного слоя из стали 08X13 усилива-

ется в интервале следующего ряда температур технологической среды: 35 °C, 65 °C и 90 °C. При этом наблюдали критическое увеличение плотности тока в области устойчивого пассивного состояния на анодной поляризационной кривой. В связи с этим можно отметить, что критическая температура начала питтингообразования составила 35 °C, а зависимость глубины питтинга на плакировочном слое из стали 08X13 от температуры имеет логарифмический характер. Внешний вид термических линий показал, что основной рост питтингов происходит при температурах, находящихся в диапазоне 35–65 °C. При высоких температурах процессы пассивации стабилизируют рост глубины питтинга.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. Защита нефтегазового оборудования от коррозии методом поляризации // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. Вып. 3 (101). С. 155–164.
2. Latypov O.R., Bugai D.E., Boev E.V. Method of Controlling Electrochemical Parameters of Oil Industry Processing Liquids // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. Vol. 51. Issue 3. pp. 283-285. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10556-015-0038-8.
3. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Защита оборудования нефтепромыслов от микробиологической коррозии. Методы, технологии, агрегаты. Стерлитамак: Фобос, 2015. 90 с.
4. Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. Влияние компонентов пластовой воды на скорость коррозии нефтепромыслового оборудования // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 1 (103). С. 22–33.
5. Латыпов О.Р. Влияние магнитогидродинамической обработки пластовых сред, содержащих сульфатвосстанавливающие бактерии, на скорость и характер коррозии трубной стали // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2007. Вып. 4 (70). С. 71–76.
6. Скуридин Н.Н., Латыпова Д.Р., Печенкина М.Ю., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е., Рябухина В.Н. Формирование противокоррозионных пленок на металле нефтепромыслового оборудования методом поляризации технологических жидкостей // Нефтяное хозяйство. 2018. № 5. С. 84-86. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-5-84-86.
7. Latypov O.R. Reduction of Salt Deposits on the Surface of Oilfield Equipment by Management of Electrochemical Parameters of the Medium // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. Vol. 51, Issue 7. pp. 522–525.
8. Черепашкин С.Е., Боев Е.В., Латыпов О.Р. Влияние pH солевого конденсата на развитие питтинговой коррозии алюминиевых сплавов // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2018. Вып. 4 (114). С. 73-84. DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-4-73-84.
9. Латыпов О.Р., Степанов Д.В., Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е. Расчет устройства для управления электрохимическими параметрами промышленных сред // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2015. Вып. 3 (101). С. 52–58.
10. Латыпова Д.Р., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Влияние электродного потенциала на глубину проникновения питтинговой коррозии в поверхностные структуры плакированной стали // Нанотехнологии в строительстве. 2018. Т. 10. № 3. С. 167-178. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-167-178.
11. Овчинникова В.В., Латыпова Д.Р., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Щелевая коррозия нефтезаводского оборудования в условиях действия ионов // Матер. 68-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа, 2017. С. 365.
12. Дайрова К.Н., Латыпова Д.Р. Защита от питтинговой коррозии колонны гидроочистки дизельного топлива // Нефтегазопереработка — 2017: матер. Междунар. науч.-практ. конф. Уфа, 2017. С. 209–210.
13. Муканова С.С., Латыпова Д.Р., Бугай Д.Е. Влияние температуры на скорость шпинтовой коррозии не-

фтеперерабатывающего оборудования, выполненного из нержавеющей сталей // Матер. 69-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. Уфа, 2018. Т. 1. С. 409.

14. Латыпова Д.Р., Латыпов О.Р., Бугай Д.Е. Изучение влияния температуры хлоридного раствора на развитие питтинговой коррозии нержавеющей сталей // Актуальные проблемы освоения месторождений нефти и газа приарктических территорий России: матер. Всеросс. науч.-практ. конф. Архангельск, 2018. С. 125–127.

15. Латыпова Д.Р. Влияние температуры среды на глубину питтинговой коррозии нержавеющей сталей // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. Уфа, 2018. С. 176–178.

REFERENCES

1. Latypov O.R., Bugai D.E., Ryabukhina V.N. Zashchita neftegazovogo oborudovaniya ot korrozii metodom polarizatsii [Corrosion Protection of Oil and Gas Equipment by Polarization Method]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2015, Issue 3 (103), pp. 155–164. [in Russian].
2. Latypov O.R., Bugai D.E., Boev E.V. Method of Controlling Electrochemical Parameters of Oil Industry Processing Liquids. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2015, Vol. 51, Issue 3, pp. 283-285. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10556-015-0038-8.
3. Latypov O.R., Bugai D.E. *Zashchita oborudovaniya neftepromyslov ot mikrobiologicheskoy korrozii. Metody, tekhnologii, agregaty: monografiya* [Protection of Oilfield Equipment against Microbiological Corrosion. Methods, technologies, units]. Sterlitamak, Phobos Printing House, 2015. 90 p. [in Russian].
4. Latypov O.R., Bugai D.E., Ryabukhina V.N. Vliyanie komponentov plastovoy vody na skorost' korrozii neftepromyslovogo oborudovaniya [Effect of Formation Water Components on Corrosion Rate of Oilfield Equipment]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 1 (103), pp. 22–33. [in Russian].
5. Latypov O.R. Vliyanie magnitogidrodinamicheskoy obrabotki plastovyyh sred, soderzhashchih sul'fatvosstanavlivayushchie bakterii, na skorost' i harakter korrozii trubnoj stali [The Influence of Magnetohydrodynamic Treatment of Formation Media Containing Sulfate Reducing Bacteria on the Rate and Nature of Corrosion of Tubular Steel]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefii i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2007, Issue 7 (70), pp. 71–76. [in Russian].
6. Skuridin N.N., Latypova D.R., Pechenkina M.Yu., Latypov O.R., Bugai D.E., Ryabukhina V.N. Formirovanie protivokorroziionnyh plenok na metalle neftepromyslovogo oborudovaniya metodom polarizatsii tekhnologicheskikh zhidkostej [Formation of Anticorrosive Films on the Metal of Oilfield Equipment by the Method of Polarization of Process Liquids]. *Neftyanoe hozyajstvo — Oil Industry*, 2018, No. 5, pp. 84-86. DOI: 10.24887/0028-2448-2018-5-84-86. [in Russian].

7. Latypov O.R. Reduction of Salt Deposits on the Surface of Oilfield Equipment by Management of Electrochemical Parameters of the Medium. *Chemical and Petroleum Engineering*, November, 2015, Vol. 51, Issue 7, pp. 522-525. DOI: dx.doi.org/10.1007/s10556-015-0079-z.
8. Cherepashkin S.E., Latypova D.R., Boev E.V., Latypov O.R. Vliyanie PH solevogo kondensata na razvitie pittingovoy korrozii alyuminievykh splavov [Salt Condensate pH Effect on Pitting Corrosion of Aluminum Alloys]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2018, Issue 4 (118), pp. 73–84. DOI: 10.17122/ntj-oil-2018-4-73-84. [in Russian].
9. Latypov O.R., Stepanov D.V., Ahiyarov R.Zh., Bugai D.E. Raschet ustrojstva dlya upravleniya elektrohimičeskimi parametrami promyslovyyh sred [Calculation of Device for Controlling Field Medium Electrochemical Parameters]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov — Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2015, Issue 3 (103), pp. 52–58. [in Russian].
10. Latypova D.R., Latypov O.R., Bugai D.E. Vliyanie ehlektrodnogo potentsiala na glubinu proniknoveniya pittingovoy korrozii v poverhnostnye struktury plakirovannoj stali [Effect of Electrode Potential on the Depth of Penetration of Pitting Corrosion into the Surface Structures of Clad Steel]. *Nanotekhnologii v stroitel'stve — Nanotechnology in Construction*, 2018, Vol. 10, Issue 3, pp. 167-178. DOI: dx.doi.org/10.15828/2075-8545-2018-10-3-167-178. [in Russian].
11. Ovchinnikova V.V., Latypova D.R., Latypov O.R., Bugai D.E. Shehelevaya korrozija neftezavodskogo oborudovaniya v usloviyah dejstviya ionov hlora [Crevice Corrosion of Refinery Equipment under the Action of Chlorine Ions]. *Materialy 68-i nauchno-tekhnicheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh USPTU* [Proceedings of the 68th Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists of USPTU]. Ufa, USPTU, 2017. pp. 365. [in Russian].
12. Dayrova K.N., Latypova D.R. Zashchita ot pittingovoy korrozii kolonny gidroochistki dizel'nogo topliva [Protection against Pitting Corrosion of the Diesel Hydro-treating Column]. *Materialy Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Neftegazopererabotka — 2017»* [Proceedings of the International Scientific and Practical Conference «Oil and Gas Processing — 2017»]. Ufa, 2017. pp. 209–210. [in Russian].
13. Mukanova S.S., Latypova D.R., Bugai D.E. Vliyanie temperatury na skorost' shplintovoy korrozii neftepererabatyvayushchego oborudovaniya, vypolnennogo iz nerzhaveyushchih stalej [The Effect of Temperature on the Rate of Pin Corrosion of Oil Refining Equipment Made of Stainless Steels]. *Materialy 69-i nauchno-tekhnicheskoi konferentsii studentov, aspirantov i molodykh uchenykh USPTU* [Materials of the 69th Scientific and Technical Conference of Students, Postgraduates and Young Scientists of USPTU]. Ufa, USPTU Publ., 2018. Vol. 1. pp. 409. [in Russian].
14. Latypova D.R., Latypov O.R., Bugai D.E. Izuchenie vliyaniya temperatury hloridnogo rastvora na razvitie pittingovoy korrozii nerzhaveyushchih stalej [Study of the Effect of Chloride Solution Temperature on the Development of Pitting Corrosion of Stainless Steels]. *Materialy Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Aktual'nye problemy osvoeniya mestorozhdenii nefi i gaza priarkticheskikh territorii Rossii»* [Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference «Actual Problems of Development of Oil and Gas Fields of the Arctic Territories of Russia»]. Arkhangelsk, 2018. pp. 125–127. [in Russian].
15. Latypova D.R. Vliyanie temperatury sredy na glubinu pittingovoy korrozii nerzhaveyushchih stalej [Influence of Ambient Temperature on the Depth of Pitting Corrosion of Stainless Steels]. *Materialy II Vserossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii «Malookhodnye, resursosberegayushchie khimicheskie tekhnologii i ekologicheskaya bezopasnost'»* [Materials of the II All-Russian Scientific-Practical Conference «Low-Waste, Resource-Saving Chemical Technologies and Environmental Safety»]. Ufa, 2018. pp. 176–178. [in Russian].

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ABOUT AUTHOR

Латыпова Дина Ринатовна, преподаватель кафедры «Технология нефтяного аппаратостроения», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Dina R. Latypova, Lecturer of Oil Processing Equipment Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation