

АНАЛІЗ ПРИЧИН ТА ЗАХОДИ ЗАПОБІГАННЯ КОРОЗІЇ ВНУТРІШНЬОЇ ПОВЕРХНІ СТАЛЕВОГО НАФТОПРОВОДУ, ЩО ЗНАХОДИТЬСЯ В РЕЗЕРВНОМУ РЕЖИМІ

© Безкоровайний Є.В.¹, Медведик О.В.², Сиса Л.В.², Ярош В.Ю.², 2005
¹філія ПДМН, м. Кременчук; ²ДП "Укрортехдіагностика, м. Львів

Проведено хімічний аналіз продуктів корозії матеріалу внутрішньої поверхні сталеві труби магістрального нафтопроводу "Лисичанськ - Тихорецьк", яка знаходиться в резервному режимі. Встановлено причини корозійних процесів на цій ділянці та прогнозовано можливість їх подальшого протікання. Запропоновано методи захисту внутрішньої поверхні труби від подальшої корозії шляхом консервування

Корозійне руйнування сталевих трубопровідних мереж було і залишається причиною значних матеріальних збитків – від безпосередніх втрат металу і до виникнення аварійних ситуацій.

Один з випадків корозійного пошкодження матеріалу трубопроводу – це взаємодія внутрішньої поверхні труби з продукцією, яка транспортується. Зокрема, нафтопроводами часто транспортується нафта з високим вмістом сірки (у вигляді сірководню, вільної сірки чи сульфатів), нітратів чи інших агресивних компонентів [1, 2].

Частина першої нитки магістрального нафтопроводу (МН) "Лисичанськ - Тихорецьк", що обслуговується філією "Придніпровські магістральні нафтопроводи" (ПДМН), знаходиться в резервному режимі. Після закінчення транспортування нафта з труби була витіснена водою, а вода – повітрям. Однак за рахунок висотних перепадів місцевості та інших причин частина води залишилась. При профілактичному огляді внутрішньої поверхні труби виявлено значні корозійні пошкодження у вигляді виразок глибиною до 1,5-2 мм.

Метою проведення дослідницьких робіт було встановлення причин наявних корозійних процесів на внутрішній поверхні сталеві труби МН "Лисичанськ - Тихорецьк", прогнозування подальшої корозійної поведінки матеріалу труби при збереженні теперішнього стану середовища у її внутрішньому об'ємі та пропозиції щодо методів консервації даної ділянки МН.

За попередньою домовленістю працівниками філії ПДМН вирізано зразок характерної ділянки трубопроводу, яка у значній мірі зазнала корозійних руйнувань (частина труби довжиною 2,7 м). Ними ж відібрано та передано ДП "Укрортехдіагностика" (м. Львів) 6 проб продуктів корозії з різних ділянок внутрішньої поверхні труби та вирізаний з товщі труби зразок металу (приблизно 20x20 см², з харак-

терними корозійними пошкодженнями).

За зовнішнім виглядом усі проби - це тверді або порошкоподібні речовини коричневого кольору з характерним блиском парафінового нальоту. Проби відібрано з різних ділянок внутрішньої поверхні труби:

- проба №1 – це низ труби; зона найбільших корозійних пошкоджень; продукти корозії типового вигляду залізної іржі з великою кількістю парафіну;

- проба №2 – це низ труби; аналогічний до проби 1 зовнішній вигляд, але значно більший вміст парафіну;

- проба №3 – це нижня ділянка труби на деякій відстані від твірної (на 5 годин за циферблатом годинника); пориста темно-коричнева маса;

- проба №4 – це зона повздовжнього шва труби (на 8 годин за циферблатом); зовнішній вигляд аналогічний до проби 1;

- проба №5 – це бокова частина труби (на 3 години); зовнішній вигляд аналогічний до проби 1;

- проба №6 – це верхня частина труби (на 12 годин); зовнішній вигляд аналогічний до проби 1, але з меншим вмістом парафіну.

Експериментальне визначення хімічного складу проб виконувалось у лабораторії геохімії та екології Львівського відділення Українського державного геолого-розвідувального інституту із залученням її фахівців та обладнання.

Вивчення хімічного складу продуктів корозії сталеві труби названого МН проводилось відповідно до ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 26428-85 [3]. Згідно з ними, тверді порошкоподібні проби розчиняли у дистильованій воді, після чого відповідними хімічними методами визначали якісний та кількісний катіонно-аніонний склад.

У процесі роботи працівникам лабораторії довелося внести певні корективи у хід аналізу. Зокрема, зважаючи на високий вміст парафіну, розтерти

проби в порошок не вдалося. Відповідно, приготувати водну витяжку з необроблених свіжовідібраних проб не було змоги – навіть після багатоденного струшування у колбі з дистильованою водою вони не розчинялись. Тому проби попередньо витримувались у різних органічних розчинниках (толуол, хлороформ) для відмивання парафіну, висушувались при кімнатних умовах і лише потім розчинялись у гарячій воді.

Оскільки парафін все-таки не повністю відмився, то навести результати аналізу у вагових процентах відносно вихідної наважки неможливо. Однак, для порівняльного аналізу, визначення вмісту основних компонентів у продуктах корозії та, відповідно, встановлення головних чинників корозії достатньо мати числові значення їх концентрацій у водних витяжках. Враховуючи сказане, у табл. 1 результати подано у мг/л.

Для приготування витяжок брали 5-10 г проби і після відмивання парафіну розчиняли у 150-200 мл дистильованої води.

Результати аналізу всіх проб були такими.

Проба № 1 (нижня твірна) – досить високий вміст іонів лужних та лужноземельних металів, але найбільше іонів заліза та сульфатів; вміст аніонів водної групи відносно низький. Очевидно, головним чинником корозійних процесів тут виступали сірко-вмісні сполуки з нафти, а водна корозія відіграла вторинну роль.

Проба № 2 (нижня твірна) – проба містить практично сам парафін. Після його відмивання органічними розчинниками продуктів корозії залишилось дуже мало. За складом вини близькі до проб № 3 та № 5 (водного походження). Окремо можна виділити низький вміст сульфатів – очевидно завдяки парафіну сірко-вмісні сполуки не змогли в достатній мірі проникнути до поверхні металу.

Проба № 3 (нижня частина) – ситуація є близькою до проб №№ 4 і 5. Концентрації катіонів водної групи (кальцій, магній), хлоридів та сульфатів вказують на те, що дана ділянка зазнавала впливу тих же факторів, що і дві попередні – сірчистих сполук з самої нафти та залишків води після промивки. Пористий вигляд проби очевидно зумовлений тим, що вона відібрана трохи вбік від нижньої твірної труби, де довгий час могла знаходитись нижня ватерлінія – коли вода після прокачування не повністю витіснилась повітрям. Контакт води з повітрям міг сприяти утворенню пористих продуктів корозії.

Проба № 4 (ділянка повздовжнього зварного шва) – основними причинами значної корозії на цій ділянці можна визнати перенапруги та зміни у структурі самого металу під час зварювання, термічної обробки, зачистки місця шва (підтвердження – високий вміст іонів заліза у двох формах – двовалентно-

го та тривалентного). Крім того, на цю ділянку, вірогідно, впливали ті ж фактори, що й на пробу № 5 (вони близькі по висоті труби); підтвердженням є посередній вміст хлоридів та сульфатів.

Проба № 5 (бік труби) – переважання продуктів, пов'язаних з водним середовищем (хлориди, кальцій, магній можуть потрапити у трубу лише з промивною водою), проте практично немає іонів двовалентного заліза. Високий вміст сульфатів не міг бути створений внесеною водою (у природних водах він значно менший), проте цілком міг виникнути за рахунок перетворення сполук сірки, що були у нафті.

Проба № 6 (верх труби) – переважання продуктів корозії, пов'язаних з факторами газоповітряного середовища (високий вміст гідрокарбонатів, утворених за рахунок вуглекислого газу, іони амонію – за рахунок аміаку); відносно малий вміст продуктів корозії, що виникають під впливом водного середовища (іони хлоридів, солей заліза). Очевидно, ця ділянка більшість часу контактувала з хімічно агресивною повітряно-газовою шапкою над поверхнею води або нафти і була близька до країв верхньої ватерлінії.

Числові значення концентрацій катіонів та аніонів у водних витяжках з проб продуктів корозії підтвердили припущення про те, що основними чинниками корозійних процесів на внутрішній поверхні труби були агресивні складові у нафті, яка транспортувалась через названий МН, та залишки води, якою витіснили нафту на період консервації.

Одним з найбільш агресивних компонентів у складі нафти та нафтопродуктів, який викликає інтенсивну корозію промислового обладнання, є сірководень. Взаємодія металу з ним у водному середовищі призводить до утворення сульфідів заліза та атомарного водню. Частина атомарного водню не зв'язується в молекули і проникає в метал, внаслідок чого він стає крихким і неміцним. Встановлено, що небезпека сульфідного розтріскування металу збільшується з ростом міцності металу на плинність та розрив. При одночасному вмісті H_2S та CO_2 основний вплив на корозію чинить H_2S . Інтенсивність корозії залежить від концентрації агресивних компонентів у нафті, тиску і температури, кількості води у продукції, ступеня і характеру її мінералізації, швидкості та режиму руху потоку, характеристик матеріалу обладнання [4, 5].

З метою вибору оптимального методу консервації досліджуваної ділянки МН було проведено порівняльний аналіз різних видів боротьби з корозією наземного та підземного обладнання:

- використання корозійностійких сталей і сплавів;
- застосування металічних та неметалічних

покрить;

в) застосування інгібіторів корозії (три види):

- які реагують з продуктами корозії металу (іонами заліза та гідроксили) і утворюють на його поверхні захисну плівку солей (анодний тип плівки, катодний або змішаний);

- які забезпечують захист металу утворенням на його поверхні оксидної плівки (окисники - хромати, нітриди, молібдати тощо);

- органічного походження, які забезпечують захист металу за рахунок адсорбції інгібітора поверхнею металу (водорозчинні, нафторозчинні, водонафторозчинні тощо);

г) технологічні методи захисту обладнання (підбір оптимальних параметрів руху продукції -- обмеження швидкості руху, температурного режиму, додаткова очистка від абразивних механічних домішок тощо).

Таблиця 1 – Результати визначення хімічного складу (мг/л) проб продуктів корозії з внутрішньої поверхні труби

Показник	Номер проби					
	1	2	3	4	5	6
pH	6,5	7,0	6,1	6,3	7,4	5,8
Eh, мВ	+158	+157	+133	+138	+132	+170
Na ⁺	10,2	11,0	6,2	7,6	9,4	12,0
K ⁺	9,4	17,6	15,2	8,8	7,6	15,8
Ca ²⁺	5,6	2,0	3,0	2,0	9,2	5,2
Mg ²⁺	5,2	4,0	2,5	2,0	23,0	5,5
NH ₄ ⁺	1,2	1,4	0,7	0,7	0,7	1,4
Fe ²⁺	1,7	0,06	0,2	0,7	–	–
Fe ³⁺	0,6	0,10	0,2	0,2	0,06	–
Cl ⁻	21,7	32,2	21,7	27,7	52,5	21,7
CO ₃ ²⁻	–	–	–	–	–	–
HCO ₃ ⁻	7,6	10,4	10,7	9,2	61,6	30,7
SO ₄ ²⁻	28,0	9,8	12,8	13,5	27,5	25,0
NO ₃ ⁻	–	–	–	–	–	–

Слід також згадати електрохімічний захист, який використовують здебільшого для збереження зовнішньої поверхні труби при наявності пошкоджень ізоляції. Він має цілий ряд своїх специфічних особливостей, тому застосування його для захисту внутрішніх поверхонь металевих конструкцій вимагає окремого дослідження.

У конкретних умовах досліджуваної ділянки МН необхідно раціонально вибрати методику консервування внутрішньої поверхні труби за допомогою інгібіторів. Для цього найчастіше застосовують такі основні методи:

а) покриття внутрішньої поверхні труби захисними плівками інгібіторів. Їх основу складають переважно важкі вуглеводневі фракції, що виготовляються з продуктів переробки нафти, вугілля, рослинної сировини тощо. Це композити, що володіють хорошою адгезією до металу і утворюють на його поверхні щільну та хімічно інертну плівку. Застосування такої методики вимагає ретельного очищення внутрішньої поверхні трубопроводу. Для цього через нього потрібно прогнати спеціальні очисні пристрої. Перед нанесенням плівки інгібітора МН розділяють на ділянки довжиною 40-50 км. Внутрішня

поверхня труби має бути добре висушеною шляхом пропускання водопоглинаючих поршнів і лише після цього можна проганяти пробку розчину інгібітора між двома розділюючими поршнями. На стінках утворюється щільна плівка інгібітора, яка швидко засихає. Сам же об'єм труби заповнюється сумішшю сухого повітря, яким проганяли поршні, та випарами інгібітора. Роботи з розконсервації включають в себе стравлювання газоповітряної суміші та з'єднання ділянок МН. Перевагами такого методу є достатній позитивний досвід його використання, широкий вибір інгібіторів різного походження та вартості, відсутність витрат на підтримання у трубі надлишкового тиску. Крім того, ряд сучасних інгібіторів утворюють надійну плівку на металі навіть у присутності слідів води, або самі є ефективними водовитісняючими композиціями. Суха газоповітряна суміш з парами інгібітора всередині труби практично повністю гасить мікробіологічну корозію. З іншої сторони, такі методи мають і ряд недоліків. Зокрема, це необхідність розділення МН на ділянки, потреба в багаторазових прогонах очисних та водопоглинаючих поршнів (бажана очистка поверхні труби до чистого металу), високі вимоги щодо герметичності

поршнів-розділювачів. Газоповітряна суміш у трубі після прогонки інгібітора є пожежо- (або навіть вибухо-) небезпечною, бо містить значну кількість вуглеводнів; стравлювання її у повітря має екологічний ризик. Далеко не останнім негативним фактором є також досить висока вартість як самих інгібіторів, так і робіт, пов'язаних з їх нанесенням;

б) заповнення водними розчинами. Такі методи захисту використовують широкий спектр водорозчинних інгібіторів. Це можуть бути широкодоступні, дешеві речовини (гашене вапно, каустична сода) або спеціальні антибактеріальні добавки (уротропіл тощо). Інколи (враховуючи дешевизну) доцільним є використання неагресивної річкової води без спеціальних добавок. Роботи з консервації МН в цьому випадку включають механічну очистку внутрішньої поверхні труби (без осушування) та введення водного розчину інгібітора. Перед розконсервацією необхідне узгодження з відповідними службами скиду великих кількостей води, підготовка тимчасових ґрунтових амбарів та витіснення в них розчину з труби. Перевагами таких методів є невисока вартість інгібіторів, відсутність потреби розділення МН на ділянки та ретельно висушування стінок водопоглинаючими поршнями, відсутність вибухонебезпечного середовища у трубі та простота виконання робіт. До недоліків вказаного методу слід віднести необхідність забору та скиду у навколишнє середовище великих кількостей води. Крім цього, з внутрішнього об'єму труби потрібно повністю видалити повітря, щоб уникнути газової та мікробіологічної корозії. Відкриті ділянки труби потрібно утеплювати, щоб захистити їх замерзання в зимовий період. При цьому на поверхні розчину інгібітора, що скидається при розконсервації, часто утворюється плівка із залишків нафтопродуктів з внутрішньої поверхні труби, що вимагає додаткових робіт для її збору та утилізації;

в) заповнення газовими сумішами. Такими сумішами можуть виступати дешеві інертні гази (азот), сухе гаряче повітря, суміші повітря з аміаком, етаноламіном тощо. Досить часто для консервації МН застосовується зворотне явище – відкачка з нього повітря та підтримання у трубі певного вакууму. Підготовка до консервації такими методами вимагає ретельної очистки трубопроводу, розділення його на ділянки по 20 км, демонтаж запірної арматури та висушування внутрішньої поверхні водопоглинаючими поршнями. Після цього простір труби заповнюється газом (наприклад, азотом) до деякого надлишкового тиску. Цей тиск підтримується протягом всього періоду консервації, щоб бути переконаним у герметичності обладнання. При розконсервації газ потрібно стравити, ділянки МН з'єднати та змонтувати запірну арматуру. Переваги газових методів

полягають у їх екологічній чистоті (у випадку сухого повітря або азоту), дешевизні, відсутності вибухонебезпечного середовища у трубі. Високочистий газоподібний азот можна отримувати з рідкого, який широко виробляється хімічними заводами, а сухе повітря можна отримувати прямо на місці. Крім того, використання азоту високої чистоти (> 99 об. %) дозволяє повністю витіснити кисень з відкритого простору труби, а зниження парціального тиску кисню у газовій фазі зумовлює його виділення і з залишків води (згідно з фізико-хімічними законами). Таким чином, усувається вплив одного з головних чинників як хімічної (киснева деполаризація), так і мікробіологічної (аеробної) корозії. Недоліками методу є необхідність розділення трубопроводу на ділянки та необхідність демонтажу запірної арматури. Важливою проблемою є високі вимоги до осушування стінок труби. Особливо це важливо при використанні аміаку, який при розчиненні у воді створює сильнолужне середовище. Виникають також додаткові затрати на підтримання надлишкового тиску газу. Крім того, у випадку з осушенням повітря шляхом підігріву потрібні додаткові теплогенеруючі установки, а у випадку вакуумного захисту – потужні установки для його створення та підтримання, дуже високі вимоги до герметичності всього обладнання.

Варто звернути увагу ще на кілька моментів.

За даними ПДМН, нафта, що транспортувалась дослідженою ділянкою МН, мала наступні фізико-хімічні показники:

- питома вага - 860 – 867 кг/м³;
- вміст води - 0,06 – 0,45 мас. %;
- вміст солей - 0,003 – 0,012 мас. %;
- вміст механічних домішок - 0,014–0,019 мас.%;
- вміст сірки - 1,5 – 1,7 мас. %.

Як бачимо за сукупністю фізико-хімічних параметрів, нафта, що транспортувалась по даній ділянці, є досить корозійно агресивною. Особливу увагу слід звернути на вміст сірки, оскільки нафта, що містить більше ніж 1,5 мас. % сірки, вважається високосірчистою. Підтвердженням високої корозійної небезпеки цього параметру є велика концентрація сульфатів у продуктах корозії на нижніх ділянках труби (табл. 1).

Вирахувати числове значення швидкості корозії на вищезгаданій ділянці за даних умов досить складно, оскільки невідомий точний час транспортування того чи іншого нафтопродукту через досліджувану ділянку. Надійні вихідні дані для таких розрахунків можна отримати на основі моніторингу стану труби – через певні проміжки часу, коли виникають перерви у транспортуванні. Лише при максимальному наборі інформації можлива математична оцінка небезпеки виникнення аварійної ситуації на

даній ділянці трубопроводу з причин корозії та прогнозування терміну експлуатації.

Таким чином, аналізуючи вищевказане, можна стверджувати, що основними чинниками корозійних процесів на внутрішній поверхні дослідженої ділянки труби є сірковмісні сполуки, що, вірогідно, привносились з нафтою. Найбільшого їх впливу зазнала нижня твірна труби.

Продукти корозії на бокових стінках труби утворились за рахунок тривалого перебування її під впливом обох факторів – сірчистих складових нафти та солей, внесених водою. Ділянка зварного повздовжнього шва, крім вищеназваних факторів, зазнала ще й механічних та термічних напружень у процесі виготовлення труби та монтажу МН. Тому вона є найбільш незахищеною ділянкою.

Співставляючи глибину та поширеність корозійних виразок з часом експлуатації трубопроводу, можна вважати, що швидкість корозії на даній ділянці є досить значною. Більше того, при наявності корозійних виразок та продуктів корозії подальше її протікання прискорюється саме в цих місцях. При збереженні теперішнього стану трубопроводу є велика ймовірність збільшення цих виразок до аварій-

них розмірів. З метою збереження цієї ділянки для майбутнього транспортування нафтопродуктів, для захисту матеріалу труби від подальшого руйнування обов'язково треба провести обробку її внутрішньої поверхні спеціальними засобами.

Із вищеперелічених методів консервації за купністю переваг і недоліків, на нашу думку, найбільш придатним є консервація азотом. Він значно дорожчий за метод консервації повітрям з добавками аміаку, проте повністю пожежобезпечний та екологічно чистий (враховуючи поступове розсіювання азоту під час розконсервації).

1. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. - М.: Наука, 1976. 2. Улич Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней. - Л.: Химия, 1989. 3. ГОСТ 26423-85 – ГОСТ 26428-85. Почвы. Методы определения катионно-анионного состава водной вытяжки. 4. Довідник з нафтогазової справи /За ред. В.С.Бойка, Р.М.Кондрата, Р.С.Яремійчука. – К.: Львів, 1996. – 620 с. 5. Рудин М.Г., Дробкин А.Е. Краткий справочник нефтепереработчика. – Л.: Химия, 1980. – 328 с.