

**ОПТИМИЗАЦИЯ КОМПЛЕКСНОЙ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ
ГОРИЗОНТАЛЬНЫХ НЕФТЯНЫХ ЕМКОСТЕЙ**

**OPTIMIZATION OF COMPLEX PROTECTION OF HORIZONTAL
OIL CONTAINERS FROM CORROSION.**

Емкости для очистки сточных вод, сбора, подготовки и хранения нефти изготавливают из углеродистой стали различных марок. В процессе эксплуатации в нижней части емкостей скапливается вода, содержащая соли (подтоварная вода). Контакт металла с подтоварной водой приводит к коррозии металла, протекающей по электрохимическому механизму (1). Процесс коррозии может происходить с кислородной и водородной депольризацией.

Подтоварная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему. Распространены хлоридно-кальциевые воды, в которых содержится ряд микроэлементов (ионы брома, йода и др.) и небольшая концентрация CO₂. Практически во всех водах присутствует кислород, попадающий в подтоварные воды в результате технологических погрешностей подготовки нефти.

Характер и скорость коррозионного поражения металла зависят от состава и температуры технологической среды, наличия в ней ингибиторов, гидродинамического режима и ряда других факторов.

Наиболее сильный стимулятор коррозии – сероводород. Как показала практика, опасен не столько сам сероводород, сколько образуемые с его участием сульфиды железа, вблизи контакта с которыми сталь подвергается интенсивной локальной коррозии. В присутствии сероводорода срок службы емкостей сокращается более чем в 3 раза. Двуокись углерода, подкисляя среду, также стимулирует процесс коррозии, изменяя растворимость продуктов коррозии и препятствуя образованию на поверхности металла защитных гидрокарбонатных пленок.

По мере возрастания минерализации среды скорость коррозии стали снижается, что вызвано уменьшением растворимости кислорода в воде и затруднением диффузионных процессов.

Равномерность коррозионного процесса зависит от кислотности среды. Чем ниже pH среды, тем равномернее коррозия, при pH более 7,4 равномерная коррозия переходит в язвенную, что связано со свойствами образующихся на стальной поверхности продуктов коррозии.

С повышением температуры коррозионный процесс, как правило, ускоряется. Перемешивание приводит к заметному возрастанию скорости коррозии за счет облегчения диффузии кислорода к поверхности металла. Частицы, находящиеся на поверхности металла и состоящие из включений песка, глины и других твердых пород пласта, создают условия для локализации коррозионных процессов. Межремонтный период работы емкостей в значительной

Containers for sewage refinement, collection, preparation and storage of oil are made of different sorts of carbon steel. In the process of exploitation in the lower part of reservoirs water with salts (undergood water) is accumulated. A contact between metal and undergood water leads to corrosion of the metal proceeding by electrochemical mechanism (1). Corrosion process may go along with oxygen and hydrogen depolarization.

Undergood water is a complex multi-component system. Chloride-calcium waters containing a number of microelements (bromine, iodine ions, etc) and low concentrations of CO₂ are widespread. Oxygen is present in almost all waters, which falls into undergood water in the result of technological faults in oil preparing.

The character and intensity of metal corrosive damage depend on composition and temperature of technological medium, presence of inhibitors, hydrodynamic conditions and other factors. Hydrogen sulphide is the strongest corrosion stimulator. But in practice hydrogen sulphide is not as dangerous as iron sulphids produced by the hydrogen sulphide support. Close to the place of contact with them steel is exposed to intensive local corrosion. Lifetime of containers in presence of the hydrogen sulphides is reduced by three times.

Carbon dioxide acidifying the medium also stimulates the process of corrosion by changing the solubility of the corrosion products and preventing the forming of a protective hydrocarbonic pellicle on the metal surface. As the mineralization of the medium grows the speed of corrosion decreases because the hydrogen solubility in water is diminished and the diffusion process is hampered in this case.

An evenness of corrosion process depends on acidity of the medium. The lower pH the medium has, the more uniform is attack; at the pH 7.4 the uniform attack changes to pitting. It is connected with the properties of corrosion products formed on the surface of steel.

As a rule raise of temperature accelerates corrosion. Blending leads to a visible increase of corrosion speed due to facilitation of oxygen diffusion to the metal surface. Particles on the metal surface composed of inclusions of sand, clay and other hard rocks provide the conditions for localization of corrosion process.

степени определяется язвенным характером коррозии корпуса, скорость которой на днище достигает 4-5 мм/год. Это приводит к снижению срока службы емкостей до 1-5 лет и может приводить к аварийным ситуациям вследствие резкого изменения физико-механических характеристик металла.

Опасность и непредсказуемость аварийных ситуаций, связанных с разрушением емкостей, а также высокая стоимость ремонтных работ, составляющая от 20 до 80% капитальных затрат, свидетельствуют о важности антикоррозионной защиты.

Защиту внутренней поверхности резервуаров осуществляют применением различных систем изоляционных покрытий; обработкой коррозионной среды ингибиторами; использованием электрохимической защиты.

Целесообразность того или иного метода защиты определяется исходя из экономических затрат. В них включаются затраты на материалы, оборудование и энергию. Учитываются также экологические аспекты и другие специфические требования.

Распространенным методом электрохимической защиты емкостей является протекторная защита, поскольку применение катодной защиты для нефтяных емкостей лимитируется опасностью воспламенения газо-воздушной смеси.

Протекторную защиту применяют в подтоварных водах с концентрацией солей не менее 6 г/л, толщиной слоя воды не менее 0,25 м, при температуре 0-40 °С. Низкая концентрация солей и, следовательно, малая проводимость воды приводят к нерациональным системам протекторной защиты - большому числу протекторов расположенных с малым шагом.

Параметры защиты существенно различаются в подтоварных водах с низкой и высокой щелочностью, что связано с различиями условий осадкообразования на поверхности стали и изменением электрохимических характеристик протекторных материалов. При содержании в воде H_2S и CO_2 защитные потенциалы дополнительно сдвигают в отрицательную сторону на 60-180 мВ. Для изготовления протекторов используют алюминий, магний, цинк и их сплавы, которые эффективны в подавляющем большинстве подтоварных вод. Оптимальными условиями для применения алюминиевых протекторных сплавов являются подтоварные воды с минерализацией более 15 г/л, а цинковых сплавов - воды со щелочностью менее 10 ммоль/л. Использование магниевых сплавов в самом широком спектре подтоварных вод ограничивается только низкими значениями коэффициента полезного действия. Для магниевых, алюминиевых и цинковых сплавов значения этого показателя находятся в пределах 27-58, 62-74, 85-97% соответственно.

В подтоварных водах, насыщенных H_2S и CO_2 , электрохимические характеристики протекторных сплавов значительно снижаются. Однако магниевый и алюминиевый

An overhaul life of containers is defined by the pitting character of body corrosion, which intensity on the bottom makes up to 4-5 mm per year. This leads to a reduction of the containers lifetime to 1-5 years and may result in emergencies because of an abrupt modification of the metal characteristics. Danger and abruptness of emergencies connected with the destruction of the containers along with high costs for repair work that constitute from 20 to 80 % of capital outlays prove the importance of anticorrosive protection.

The protection of interior surfaces of the containers is provided by use of insulating coating systems, by treatment of corrosion medium with the inhibitors, by application of electrochemical protection. An expediency of the method is determined on assumption of the economic outlays. They include expenses for material, equipment and energy. Ecological aspects and other specific requirements are taken into consideration as well.

Widely used method of the electrochemical protection is a tyre-tread protection, since the application of cathodic protection for oil containers is limited by the danger of an ignition of a gas-air mixture.

The tyre-tread protection is applied to undergood waters with the concentration of salts at least 6 g/l, and 0.25 m water layer thick at temperature 0-40 °C. Low salt concentrations and consequently low conductivity of water lead to irrational system of tyre-tread protection - a multitude of protectors situated in a small spacing.

Parameters of protection essentially differ in undergood waters with high and low alkalinity. It is connected with the differences in conditions of sludging on the steel surfaces and changing of electrochemical characteristics of protective materials. If the water contains H_2S and CO_2 the protective potentials are extra negatively moved to 60-180 mV.

Protectors are usually made of aluminum, magnesium, zinc and their alloys, which are effective in most of undergood waters. The optimal conditions for the use of the magnesium protective alloys are undergood waters with the mineralization 15g/l at most, and for the zinc alloys - waters with the alkalinity less than 10 mmol/l. The magnesium alloys are employed in wide range of undergood waters and their application is restricted only by low value of efficiency coefficient. These values for the magnesium, aluminum and zinc alloys are within the bounds 27-58, 62-74, 85-97 % correspondingly.

сплавы сохраняют достаточно высокую анодную активность в подтоварных водах с различным ионно-солевым составом, а цинковый сплав - лишь в электролитах с низкой щелочностью. В подтоварной воде с максимальной щелочностью при температуре 40 °С в присутствии CO₂ потенциал цинкового сплава становится положительнее потенциала стали в этих условиях.

Наиболее перспективна комплексная защита емкостей, предусматривающая совместное применение протекторной электрохимической защиты с изоляционными покрытиями (2). При наличии покрытия коррозионные реакции протекают в местах сквозных пор и дефектов пленки, а также под пленкой, что делает скорость процессов функцией физико-химических и, отчасти, физико-механических свойств покрытий. Функция изоляционного покрытия - уменьшение площади защищаемой поверхности, а функция протекторной защиты - подавление коррозионного процесса в местах повреждения покрытий.

Разработка оптимального варианта системы комплексной защиты заключается в выборе:

- типа и толщины изолирующего покрытия;
 - материала протектора и его массы;
 - схемы размещения протекторов в емкости и их количества
- и заканчивается экономической оценкой возможных вариантов.

Исходными данными при проектировании систем комплексной защиты являются:

- технологическое назначение емкости;
- требуемая степень защиты металла;
- физико-химические свойства подтоварной воды;
- удельная поляризуемость стальной поверхности;
- характеристики протекторных сплавов;
- способ установки протекторов в емкости;
- заданный срок службы протекторов до первой замены.

Анализ состояния емкостей, находящихся в эксплуатации показал, что качество антикоррозионных работ, которое можно обеспечить в условиях НГДУ, как правило, невысоко. Для емкостей объемом до 200 м³, которые поставляются на промыслы в готовом виде (рис. 1.), целесообразно перенесение антикоррозионных работ на территорию завода - изготовителя емкостей, где легче обеспечить их высокое качество и снижение себестоимости (3, 4).



The electrochemical characteristics in underground waters saturated by H₂S and CO₂ are greatly lowered. However, aluminum and magnesium alloys retain sufficiently high anodic activity in underground waters with different ionic-saline composition while zinc alloy does the same only in electrolytes with low alkalinity. In the conditions of maximum alkalinity of underground water at temperature 40 eC and in CO₂ presence the potential of zinc alloy becomes more positive than the steel's one.

A complex protection of containers providing for combined use of electrochemical protection and insulating coating are regarded to be the most prospective (2). In the presence of coating the corrosion reactions run in places of through pores and defects of pellicle as well as under the pellicle, what makes the speed of the process become the function of physicochemical and partly physicochemical properties of the coating. The function of the insulating coating is to decrease of the square under the protection while the function of the tyre-tread protection is to suppress of the corrosion process in the places of damage in coating.

The elaboration of an optimal variant for the system of the complex protection lies in the choice of:

- type and thickness of the insulating coating;
- protector's material and its mass;
- placement scheme of protectors in the container and their quantity;

Then an economic evaluation of the probable variants should be held.

The basic data for the designing of the complex protection system are:

- technological purpose of the container;
- physicochemical properties of the underground waters;
- specific polarizability of the steel surface;
- characteristics of the protective alloys;
- way of installation the protectors into the containers;
- adjusted durability of protectors until first substitution.

Рис. 1. Емкость объемом 200 м³ с заводской комплексной антикоррозийной защитой на железнодорожной платформе.

Pic.1. 200 m³ capacity container with the factory-furnished anticorrosion protection one bay.

Серийное производство таких емкостей, снабженных системой комплексной защиты от коррозии, одним из первых в России начал Рузаевский завод химического машиностроения.

Расчет оптимального варианта комплексной защиты осуществляется на основании данных, представляемых «Заказчиком», которые включают информацию о технологическом назначении емкости, желаемом варианте лакокрасочного покрытия, условиях эксплуатации и гарантированном сроке до замены протекторов.

В тех случаях, когда выбор лакокрасочного покрытия «Заказчик» оставляет на усмотрение производителя, принятие решения базируется на результатах ускоренных коррозионных испытаний разных систем лакокрасочных покрытий в агрессивных условиях, имитирующих среду в емкостях.

При комплексной защите изменяются условия эксплуатации покрытий, так как миграция ионов внешней среды в толщу диэлектрического материала приводит к росту ионной проводимости и к снижению защитных свойств изоляционных покрытий, а выделение водорода, протекающее на границе металл-покрытие, к их отслоению. При отборе предпочтительных систем лакокрасочных покрытий для использования в составе комплексной защиты образцы с покрытиями и закрепленными на них протекторами испытывали в соответствии со следующей циклической последовательностью:

- выдержка в имитаторе нефти по ГОСТ 9.409-88 (50% изооктана, 30% ксилола, 20% толуола) в течение 10 часов при температуре 18-22 °С;
- выдержка в водном солевом растворе (имитатор подтоварной воды) состава, г/л: MgCl₂ - 8; CaCl₂ - 3; FeSO₄ - 0,12; NaHCO₃ - 0,4; Na₂SO₄ - 0,15; KJ - 0,004; KBr - 0,6; NaCl - 22,8) при температуре 60 °С в течение 10 часов.
- выдержка в водном солевом растворе (имитатор подтоварной воды) при температуре 20 °С в течение 2 часов для акклиматизации образцов до комнатной температуры;
- выдержка на воздухе при температуре 20 °С в течение 2 часов для проведения оценки состояния покрытия и размеров коррозионных разрушений. Нарушение сплошности покрытий имитировали крестообразными надрезами.

Осмотр покрытий проводили в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.407-84.

Определение параметров комплексной защиты без учета особенностей эксплуатации емкостей и многообразия составов подтоварных вод может привести к большим расхождениям между реальной и расчетной степенью защиты металла. Поэтому при расчетах используют скорость анодного растворения протекторного сплава, экспериментально определяемую для каждого типа воды, а не приводимую в документах завода - изготовителя протекторов (5). Чем полнее информация о конкретных условиях эксплуатации емкостей, тем большее число

Analysis of the containers being in exploitation has pointed out that the quality of the anticorrosive operations that can be provided in conditions of NGDU is not high as a rule. It is more rational to transfer corrosion-preventive work for the containers of less 200 m³ capacity to the territory of producer factory in order to provide high quality and reduce the prime cost.

Serial production of such containers provided with the complex system of anticorrosion protection was first started in Russia by Ruzaevsky chemical engineering factory. Calculations of optimal variant of complex protection are based on data provided by Customer which include information on technological purpose of the container, wishful variant of paint coat, service conditions and warranty period till the substitution of protectors. In the case when paint coat is decided by producer the choice is based upon results of rapid corrosion tests of different paint coat systems in aggressive conditions imitating those of the medium.

In complex protection the conditions of coating exploitation are changed because the environment ion migration into the thickness of dielectric leads to the growth of ionic conduction as well as hydrogen isolation on the metal-coat border leads to the coating exfoliation.

In choosing preferable system of paint coat to use in complex protection, samples with coating and fixed protectors were examined in compliance with the following cyclic order:

- exposure in oil imitator according to GOST 9.409-88 (50% iso-octane, 30% xylol, 20% toluol) for 10 hours at 18-20 °С;
- exposure in water-saline solution (imitator of undergood water) make-up, g/l: MgCl₂ - 8; CaCl₂ - 3; FeSO₄ - 0,12; NaHCO₃ - 0,4; Na₂SO₄ - 0,15; KJ - 0,004; KBr - 0,6; NaCl - 22,8) for 10 hours at 60 °С;
- exposure in water-saline solution (imitator of undergood water) at 20 °С for 2 hours for acclimatization of samples under room temperature;
- exposure in the air at 20 °С for 2 hours to carry out an assessment of coat state and size of corrosion damage. Damage of integrity was imitated by cruciform cuts.

Examination of coating was held out according to the recommendation of GOST 9.407-84.

Determination of complex protection parameters without taking the peculiarities of the containers exploitation and variety of undergood water composition into consideration may lead to the discrepancy in real and calculated degree of metal protection.

исходных для расчета данных имеет фиксированный диапазон возможных значений, определяемых «Заказчиком».

Отсутствие или неполная информация об условиях эксплуатации емкостей вызывает необходимость использовать при расчетах параметров защиты максимальный диапазон изменения значений исходных данных. Это приводит к неоправданному расходу материала протекторов и удорожанию антикоррозионных мероприятий, поскольку расчеты в этом случае проводятся для самого неблагоприятного в коррозионном отношении сочетания исходных данных из диапазона их возможных значений.

С целью оптимального выбора системы комплексной защиты (уменьшения затрат на защиту) предложен алгоритм расчета, отличающийся от известного тем, что дополнительно вводится критерий риска, характеризующий вероятность снижения принятой степени защиты металла емкости, при выбранных диапазонах изменения исходных данных. Использование метода статистических испытаний позволяет рассчитать этот риск.

В зависимости от требований, предъявляемых «Заказчиком» к надежности, и стоимости защищаемого оборудования, по согласованию с ним определяется допустимый уровень риска.

Для целей маркетинга разработана компьютерная программа, позволяющая на стадии заказа емкости оценить стоимость разных вариантов комплексной защиты и выбрать удовлетворяющий требованиям «Заказчика». (рис. 2).

Therefore in calculations they use the speed of anode spraying of protective alloy previously experimentally determined for each type of water but not that one given in documents of container producer factory (5). The more profound information on concrete conditions of container exploitation, the more data there is in specified value range for calculations. Absence of information about the conditions of exploitation or its incompleteness causes the necessity to use the highest possible range of changing of initial values. That may bring to unwarranted consumption of protectors and rise in prices of anticorrosive measures as the calculations in this case are held according to the most favorable (for corrosion) combination of possible values from the whole range. Subject to choosing the optimal complex protection (cutting expenses on it) there is a suggested algorithm of calculation differing from the known one by introducing the criteria of risk. It characterizes the probability of protection degree to decrease in selected ranges of initial values changing. Method of statistics allow to rate this risk.



Рис. 2. Интерфейс программы расчета стоимости материалов для комплексной защиты резервуаров.

Fig. 2. Interface of the program for calculating material costs for complex protection of reservoirs.

Программа расчета предусматривает возможность учета изменения цен на материалы и пополнения банка данных новыми перспективными лакокрасочными материалами. Индивидуальный подход к комплексной защите и выполнение антикоррозионных работ в заводских условиях обеспечивают повышение надежности емкостного оборудования, многократное увеличение срока его службы и, как следствие, экономию ресурсов и экологическую безопасность.

Швецов В.Н., Бурмистров Н.В., Кайдриков Р.А.,
Журавлев Б.Л.

ЗАО «Нефттех», ОАО «Рузхиммаш»,
Казанский государственный технологический университет

Литература:

1. Защита резервуаров от коррозии: Учебн. пособие
Бурмистров Н.В., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л.; Казан. гос. технол. ун-т. Казань, 1999. 108 с.
2. Емкости стальные цилиндрические с комплексной противокоррозионной защитой. Технические условия ТУ 3683-089-00147585-2004. ТатНИПИнефть, г. Бугульма, 2004.
3. Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Бурмистров Н.В. Защита нефтеналивных резервуаров от коррозии на стадии производства // Вестник КГТУ № 1 / Казан. гос. техн. ун-т. Казань, 1998. С. 25.
4. Швецов В.Н., Бурмистров Н.В., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л. Комплексная противокоррозионная защита внутренней поверхности горизонтальных емкостей на стадии производства // Нефть Газ Промышленность / июнь-июль 2005 г.
5. Инструкция по протекторной защите внутренней поверхности горизонтальных резервуаров (булитов) от коррозии. РД 39-0147585-197-99. Татнефть, Бугульма, 1999.

The permissible level of risk is determined depending on the cost of equipment and demands made by Customer to reliability. For the marketing purpose a computer program was designed that gives an opportunity to evaluate the cost of different variants of complex protection on the stage of ordering the container and to choose one that fulfills the requirements of Customer (pic2).

Calculating program allows accounting of the change of prices on material and replenishment of data bank with new perspective paint coat materials. An individual approach to the complex protection and fulfillment of anticorrosive measures at plant conditions ensure the increase of reliability of equipment, multiple extend of durability and consequently resource saving and environmental safety.

Shvecov V.N., Burmistrov N.V., Kaydrikov R.A.,
Zhuravlev B.L.
CJSC "Neftech", JSC "Ruzkhimmash"
Kazan State Technological University