

Рациональный выбор параметров протекторной защиты от коррозии внутренней поверхности горизонтальных нефтяных емкостей

Rational choice of corrosion protection parameters for internal surface of horizontal oil tanks

Емкости для сбора, подготовки и хранения нефти изготавливают из углеродистой стали марок Ст.0, Ст.2, Ст.3, Ст.3кп, иногда используют более качественные стали марок НЛ1, НЛ2, МХГС, 19Г и др. В процессе эксплуатации в нижней части емкостей скапливается подтоварная вода, представляющая 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.

Контакт металла с подтоварной водой приводит к коррозии металла, протекающей по электрохимическому механизму [1]. 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. Опасен не столько сам сероводород, сколько образуемые с его участием сульфиды железа вследствие 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 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. 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 незащищенных емкостей в значительной

степени определяется язвенным характером коррозии, скорость которой на днище может достигать 4-5 мм/год.

Защиту внутренней поверхности емкостей осуществляют применением различных систем изоляционных покрытий, обработкой коррозионной среды ингибиторами, использованием электрохимической защиты. Целесообразность того или иного метода определяется экономическими и экологическими аспектами. Распространенным методом защиты емкостей является электрохимическая протекторная защита, которую 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. Более 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. 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 [2].

В подтоварных водах, насыщенных H₂S и CO₂, электрохимические характеристики протекторных сплавов значительно снижаются. Однако магниевый и алюминиевый сплавы сохраняют достаточно высокую анодную активность в подтоварных водах с различным ионно-солевым составом, а цинковый сплав — лишь в электролитах с низкой щелочностью.

Комплексная защита емкостей предусматривает совместное применение протекторной электрохимической защиты с изоляционными покрытиями, уменьшающими площадь защищаемой поверхности. 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.

Tanks for gathering, preparation and storage of oil are produced out of carbon steel with types St.0, St.2, St.3, St.3, sometimes more qualitative steel types are used, such as НЛ1, НЛ2, МХГС, 19Г etc. During exploitation process in the lower part of a tank bottom water is congregated; it represents complicated multi-component system. Chloride-calcium waters are widely spread, they contain a set of microelements (ions of bromine, iodine, etc.) and little concentration of CO₂. Almost all waters contain oxygen, which gets into bottom waters as a result of technological faults when treating oil.

Metal contact with bottom water leads to metal corrosion, undergoing according to electro-chemical mechanism [1]. Type and speed of metal corrosion damage depend on composition and temperature of technological medium, availability of inhibitors in it, hydrodynamic regime and a series of other factors. Stronger corrosion stimulant is hydrogen sulphide. It's not that hydrogen sulphide is dangerous, but formed with its components ferrous sulphide, which being in close location with steel, exposes it to intensive local corrosion. In case of hydrogen sulphide availability, tanks longevity reduces to more than 3 times.

Carbon dioxide, acidifying the medium, generates corrosion process as well, thereby changing dissolubility properties of corrosion products and preventing from formation of protection hydro carbonate tapes on metal surface. As medium mineralization increases, corrosion speed reduces, which is caused by reduction of oxygen dissolubility in water and complication of diffusion process. Uniformity of corrosion process depends on the medium acidity. The less is the medium pH, the more uniform corrosion is. If pH equals to more than 7,4, uniform corrosion turns into pit corrosion.

Rise of temperature makes corrosion process, as a rule, faster. Agitation leads to considerable corrosion acceleration through relieving of oxygen diffusion to metal surface. Particles, — which are located on metal surface and which include components of sand, clay and other hard formations, — create conditions for corrosion processes localization.

Overhaul period for unprotected tanks is considerably determined by pit type of corrosion, while its speed on the bottom may reach about 4-5 mm/year.

Protection of tanks' internal surface is performed by application of different systems for insulating coating; corrosion medium processing by means of inhibitors; use of electro-chemical protection. Feasibility of any method is defined according to economic and ecological aspects. Popular method for tanks protection is electro-chemical protection, which is used in bottom waters with salt content no less than 6 g/l, water layer thickness no less than 0,25 m, and temperature 0-40 °C. Lower salt content and, as a result, smaller water conductivity lead to irrational systems of protection — i.e. big amount of protectors with little pace.

Protection properties are considerably different in bottom waters with low and high alkalinity, that is connected with differences in environment for sludging on steel surface and modification of electro-chemical properties of protection materials. Favorably conditions for aluminium protection alloys use are bottom waters with mineralization more than 15 g/l, and for zinc alloys — water with alkalinity no less than 10 millimole/l. Magnesium alloys application in the widest range of bottom waters is restricted only by low values of efficiency coefficient [2].

In bottom waters, saturated by H₂S and CO₂, electro-chemical properties of protection alloys are significantly reduced. However, magnesium and aluminium alloys preserve rather high anodic intensity in bottom waters with different ionic-salt content, and zinc alloy — only in electrolytes with low alkalinity.

Combined protection of tanks presupposes joint application of electrochemical protection with insulating coating, which reduces space of protected surface. When coating is available, corrosion reactions undergo in places of through pores and tape defects, as well as under a tape, which makes speed of processes as a function for physical-chemical and, partially, physical-mechanical coating properties.

Analysis for operating tanks condition has witnessed that quality of anticorrosive works, which can be performed usually rather low in terms of Oil-and-Gas Production Department. For tanks with volume up to 200 m³, which are delivered to fields in finished form (fig.1), it is advisable to transfer anti-corrosive works on the territory of the plant-producer of tanks, where it is

Таблица 1 – Бланк заказа на антикоррозионную защиту булита

Назначение булита: • предварительный сброс воды • горячая ступень обезвоживания и обессоливания нефти • буферная емкость готовой нефти технологический отстойник очистки сточной воды	Вариант лакокрасочного покрытия и его толщина: • ЭП-0236С/БЭП-610 • ЭП-0199П/ЭП-773 • ВЛ-02/ЭП-525 • ЭП-0236С/Э П-46У • Вариант Заказчика • на усмотрение Изготовителя			
Исходные данные для проектирования комплексной защиты				
Условия эксплуатации булита		Диапазон значений параметров		
удельное сопротивление водной фазы, Ом*м	0,05-0,2	0,2-0,5	0,5-1,0	1,0-1,5
средний уровень водной фазы в булите, м	<0,5	0,5-1,0	1,0-1,5	1,5-2,0 >2,5
наличие сероводорода	Да		Нет	
срок эксплуатации булита до первой замены протекторов, год	5 лет	6 лет	7 лет	

Заказчик ставит «V», выбирая требуемый вариант.

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 защиты [3].

Производство емкостей, снабженных системой комплексной защиты от коррозии, одним из первых начал Рузаевский завод химического машиностроения [4].

Проектирование комплексной защиты заключается в выборе типа и толщины изолирующего покрытия, материала протектора, расчете количества протекторов, составлении схемы их размещения в емкости и расчете экономической эффективности возможных вариантов.



Рис. 1 Емкость объемом 200 м³ (булит) в стадии погрузки на железнодорожную платформу

Исходные данные для проектирования включают информацию о технологическом назначении емкости, условиях эксплуатации, желаемом варианте лакокрасочного покрытия и гарантированном сроке до первой замены протекторов (табл. 1).

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

Для этого образцы с покрытиями и закрепленными на них протекторами испытывают 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 °C.

– 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 °C в течение 10 часов.

– выдержка в водном солевом растворе (имитатор подтоварной воды) при температуре 20 °C в течение 2 часов для акклиматизации образцов до комнатной температуры.

– выдержка на воздухе при температуре 20 °C в течение 2 часов для проведения оценки состояния покрытия и размеров коррозионных разрушений.

Нарушение сплошности покрытий имитируют крестообразными надреза-

ми. Осмотр покрытий проводят в соответствии с рекомендациями ГОСТ 9.407-84 (рис. 2).

Материал протектора выбирается исходя из условий эксплуатации емкостей, а схема расположения зависит от выбранного типа протекторов.

Один из вариантов протекторной защиты горизонтальных резервуаров заключается в использовании протяженных протекторов из алюминиевого сплава, которые размещаются в емкости на ребрах или арматуре жесткости обечайки, или на специально привариваемых распорках [5].



Рис. 2 Образцы с системой покрытий ВЛО2/ЭП 525 после седьмого цикла испытаний

Расчет параметров защиты предусматривает определение количества параллельно устанавливаемых рядов протяженных протекторов и их суммарной массы, обеспечивающих заданную степень защиты емкостей и гарантированный срок службы.

Исходные для расчета данные делятся на две группы – данные, значения которых однозначно определены, и данные, для которых может быть указан только диапазон их возможных значений. К исходным данным первой группы относятся: внутренний диаметр (d) и длина булита (L), диаметр (dn) и масса одного погонного метра (m0) протекторного стержня, коэффициент использования массы протектора (Ки).

К исходным данным второй группы относятся: уровень водной фазы в емкости (h), удельное сопротивление подтоварной воды (r), поляризационное сопротивление материала емкости (Pc) и протектора (Pn), толщина изоляционного покрытия (δ) и коэффициент его дефектности (S), разность потенциалов

между емкостью и протектором (Δφ).

Чем точнее информация об условиях эксплуатации емкостей, тем более узким становится диапазон возможных значений параметров, а отсутствие информации вызывает необходимость закладывать в расчеты максимально возможный диапазон значений неизвестных исходных данных.

Расчеты начинают с минимального количества параллельных рядов протекторов (одного ряда) и увеличивают их количество до достижения желаемой степени защиты резервуара. Нахождение числа рядов протекторов, обеспечивающих заданную степень защиты резервуаров при самом неблагоприятном сочетании значений параметров, нерационально, поскольку приводит к неоправданному расходу материала протекторов. Для решения проблемы

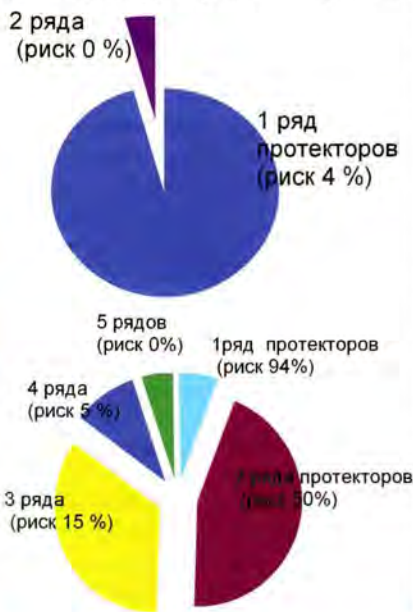


Рис. 3 Результаты расчета требуемого количества рядов протекторов (N): а) заданная степень защиты емкости 0,8; б) заданная степень защиты емкости 0,95 h(0,4-1)м, S(0,001-0,4), r(0,03-1,5) Ом*м, Pc (1-1,5) Ом*м2, Pn в подтоварной воде (0,1-0,3) Ом*м2, δ (0,8-1,8)*10-4 м, Δφ (0,1-0,3) В

используется подход, аналогичный подходу, предложенному В.Н. Новаковским [6], для определения технической скорости коррозии металлов. Он ввел в расчеты риск превышения технической скорости коррозии в реальных условиях. В рассматриваемом случае допускается риск того, что не будет достигнута заданная степень защиты емкости, а его вели-

еasier to ensure their high quality and protection prime cost reductions [3].

Tanks production, provided by system of combines anti-corrosion protection, was started – among the first – by Ruzayvsky plant of chemical machine building [4].

Combined protection design consists in choosing of type and thickness of insulating coating; protector for material; calculation of protectors amount; scheming for their location in a tank and calculation of economic efficiency of possible variants. Primary design data includes information about technological purpose of a tank, exploitation conditions, expected variant of paint coating and warranty term before first protectors change (Chart 1).

In those cases when paint coating selection is left for manufacturer consideration, decision-making is based on the results of accelerated corrosion tests, investigated systems of paint coatings in aggressive conditions, which are simulating environment in tanks.

Having that in mind, the samples with coating and fixed there protectors are tested in accordance with the following cycle order:

- withstanding in oil simulator according to ГОСТ 9.409-88 (50% isoootane, 30% xylene, 20% toluene) during 10 hours under temperature 18-22 °С.

- withstanding in water-salt solution (bottom water simulator) with content, g/l: MgCl₂ - 8; CaCl₂ - 3; FeSO₄ - 0,12; NaHCO₃ - 0,4; Na₂SO₄ - 0,15; KJ - 0,004; KBr - 0,6; NaCl - 22,8) under temperature 60 °С during 10 hours.

- withstanding in water-salt solution (bottom water simulator) under temperature 20 °С during 2 hours for samples acclimatization up to room temperature.

- withstanding on the air under temperature 20 °С during 2 hours aimed to perform estimation of coating condition and extent of corrosion damages.

Violation of coating uniformity simulates cruciform cuts. Coating observation is performed in accordance with recommendations of GOST 9.407-84 (Figure 2). Material for protector is chosen on the basis of tanks exploitation; as for disposition scheme – it depends on selected type of protector. One of the variants for protection of horizontal reservoirs consists in the use of extended protectors made of aluminium alloy, which are disposed in tanks on edges

or in armature of shell firmness, or on specially welded braces [5].

Calculation of protection parameters presupposes determination of a number of parallel adjusted protectors' rows and their total mass, which ensure set level of tanks protection and guaranteed term of exploitation.

Primary for calculations data is divided into two groups: data with unambiguous values and data where only range of possible values could be set. Primary data of the first group includes: inside diameter (d) and length of bullit (L), diameter (dn) and mass of one running meter (m0) of protector's rod, coefficient of protector's mass using (Ки).

Primary data of the second group includes: level of water phase in tank (h), resistivity of bottom water (r), polarization resistivity of tank material (Pc) and protector (Pn), thickness of insulating coating (δ) and coefficient of its deficiency (S), difference of potentials between tank and protector (Δφn).

The more accurate information about conditions of tanks' exploitation is, the more precise range of possible parameters values will be, and non-availability of the information requires setting into calculations the most possible range of unknown values of primary data.

Calculations are started from the minimum amount of parallel protectors' rows (protectors of one row) and increase their quantity until expected degree of reservoir protection is achieved. Occurrence of number of protectors' rows, providing set degree of reservoirs protection in case of the most unfavorable combination of parameters values, is irrational since it leads to unreasonable consumption of protectors' materials.

As a solution to the problem an approach is the one analogical to the suggested by V.N. Novakovskiy [6], which is to determine operating speed of metal corrosion. He brought into calculations risk for operating speed exceeding of corrosion in real conditions. In this exact case it is admitted the risk that set degree of tank protection is not to be achieved, and its value depends on requirements set to reliability, cost and other properties. Possibility of this risk determination is provided by Monte-Carlo method [7].

Calculation results of the required amount of protectors' rows for one of the real cases of tanks' exploitation are represented on Figure 3.

чина зависит от требований, предъявляемых к надежности, стоимости и другим характеристикам. Возможность расчета этого риска обеспечивает метод Монте-Карло [7]. Результаты расчета требуемого количества рядов протекторов для одного из реальных случаев эксплуатации емкостей представлены на рис. 3.

На рис. 3а приведены результаты расчетов, показывающие, что степень защиты емкости, равную 0,8, обеспечивает один ряд протекторов для 96% возможных сочетаний значений исходных параметров. При этом риск того, что степень защиты резервуара при использовании одного ряда протекторов окажется ниже 0,8, составляет 4%. Если заказчик оборудования считает, что уровень риска слишком велик, то необходимо ставить в резервуар два ряда протекторов. При заданной степени защиты емкости 0,95 требуется четыре ряда протекторов (с риском 5%) или пять рядов протекторов (без риска) (рис. 3б).

Кроме обеспечения заданной степени защиты резервуара, важным показателем системы протекторной защиты является срок службы протекторов. При его расчете также использовали метод Монте-Карло и ввели понятие риска, который характеризует вероятность того, что срок службы протекторов окажется ниже требуемого (как правило, 5 лет). Если уровень риска превышает допустимый, то увеличивают массу протектора за счет перехода к следующему стандартизованному диаметру протекторного стержня.

Разработана компьютерная программа, позволяющая на стадии заказа емкости оценить стоимость разных вариантов комплексной защиты (рис 4). Индивидуальный подход к комплексной

защите и выполнение антикоррозионных работ в заводских условиях обеспечивают повышение надежности емкостного оборудования, экономию ресурсов и снижение стоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурмистров Н.В. Защита резервуаров от коррозии / Н.В. Бурмистров, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев : учебное пособие. – Казань : КГТУ, 1999. – 108 с.
2. Маннапов Р.Г. Оценка надежности химического и нефтяного оборудования при поверхностном разрушении / обзор. информ. сер. ХМ-1. – М.: ЦИНТИхимнефтемаш, 1988. – 100 с.
3. Кайдриков Р.А. Защита нефтеналивных резервуаров от коррозии на стадии производства / Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев, Н.В. Бурмистров // Вестник Казанского технологического университета. – 1998. – № 1. – С. 25-28.
4. Швецов В.Н. Комплексная противокоррозионная защита внутренней поверхности горизонтальных емкостей на стадии производства / В.Н. Швецов, Н.В. Бурмистров, Р.А. Кайдриков, Б.Л. Журавлев // НефтьГаз промышленность. – 2005. – С. 58-63.
5. Инструкция по протекторной защите внутренней поверхности горизонтальных резервуаров от коррозии: РД 39-0147585-197-99: утв. АО Татнефть 27.12.1999. – Бугульма, 1999. – 30 с.
6. Новаковский В.М. К стандартной научной системе коррозионно-электрохимических понятий и терминов / В.М. Новаковский // Защита металлов. – 1980. – Т. 16. – № 3. – С. 250-264.
7. Соболев И.М. Численные методы Монте-Карло / И.М. Соболев. – М.: Наука, 1973. – 305 с.

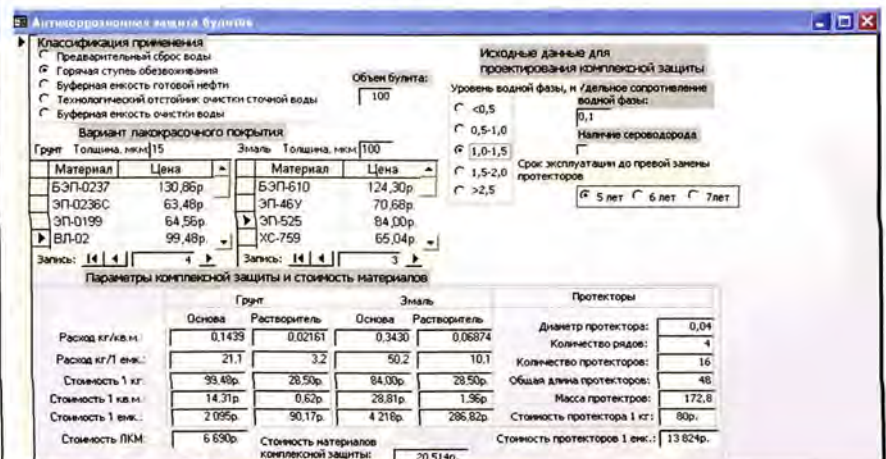


Рис. 4 Интерфейс программы расчета стоимости материалов для комплексной защиты резервуаров