



Уважаемые коллеги,

В этом номере мы хотим предложить Вашему вниманию статьи, посвященные различным аспектам коррозионного поведения материалов и оборудования нефтегазодобычи в средах, встречающихся в эксплуатационных условиях – CO_2 и H_2S -содержащих средах газопроводов, в морской воде и буровых растворах.

Также мы публикуем материалы по получению и применению ингибиторов-бактерицидов в нефтесодержащих средах. Надеемся, что материалы этого номера журнала, как всегда, окажутся вам полезными.

Главный редактор А.П. Акользин



**ПРАКТИКА
ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

Том 27 № 3 2022 г.

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

Выходит 4 раза в год
Издается с 1996 года

Объединенный каталог «Пресса
России»
– индекс 87750, 88009

Учредитель
ООО «КАРТЭК»

Издатель
ООО «КАРТЭК»

Зарегистрирован Комитетом
Российской Федерации по печати

Свидетельство № 015777
от 26.02.1997 г.

Адрес Издателя:
Москва, Ленинский проспект,
дом 29, стр. 2
Почтовый адрес:
119071 г. Москва, а/я 64
Тел. (985) 776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© журнал «Практика
противокоррозионной защиты»

Редакционная коллегия

АКОЛЬЗИН Андрей Павлович (главный редактор),
доктор технических наук, профессор, Генеральный директор
ООО «КАРТЭК», г. Москва, Российская Федерация

ПОЛЯКОВ Николай Анатольевич (зам. главного
редактора), кандидат химических наук, директор АНО
«ЦНИИКС», заведующий лабораторией Института
физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина
РАН, г. Москва, Российская Федерация

АБРАШОВ Алексей Александрович, кандидат технических
наук, доцент Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

АНДРЕЕВ Николай Николаевич, доктор химических наук,
заведующий лабораторией Института физической химии
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

АНУФРИЕВ Николай Геннадиевич, кандидат химических
наук, ведущий научный сотрудник Института физической
химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва,
Российская Федерация

ГРОЙСМАН Алик, кандидат химических наук, председатель
Ассоциации инженеров-химиков и химиков Израиля, г. Тель-
Авив, Израиль; профессор Израильского технологического
института Технион, г. Хайфа, Израиль

КАЛУЖИНА Светлана Анатольевна, доктор химических
наук, профессор Химического факультета Воронежского
государственного университета, г. Воронеж, Российская
Федерация

МИНЕЕВА Надежда Яковлевна, доктор географических
наук, профессор Государственного университета по
землеустройству, г. Москва, Российская Федерация

РЕФОРМАТСКАЯ Ирина Игоревна, доктор химических наук,
профессор Академии Государственной противопожарной
службы МЧС России, г. Москва, Российская Федерация

ТИМОНИН Виктор Алексеевич, доктор химических
наук, профессор Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ЩЕРБИНА Анна Анатольевна, доктор химических наук,
проректор по науке Российского химико-технологического
университета имени Д.И. Менделеева, г. Москва, Российская
Федерация

ФАМ Зуи Нам, кандидат химических наук, Заместитель
Генерального директора по науке Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического
центра (Тропический центр), г. Ханой, Вьетнам

Заведующая редакцией

АКОЛЬЗИНА Алла Викторовна, кандидат технических наук,
ООО «КАРТЭК»

Выпускающий редактор

НАРКЕВИЧ Екатерина Николаевна

Технический редактор

ГЛУХОВ Вячеслав Геннадьевич



THEORY AND PRACTICE OF CORROSION PROTECTION

Volume 27 Issue 3 2022

ISSN 1998-5738 (Print)
ISSN 2658-6797 (Online)

4 issues per year
Published 1996 – present

“Press of Russia” United Catalogue
– indices 87750, 88009

Founder
CARTEC, LLC

Publisher
CARTEC, LLC

Registered by Press Committee of the
Russian Federation

License No. 015777
issued 26.02.1997

Address of the Publisher:
build. 2, 29, Leninskii av.,
Moscow, Russian Federation
Postal address:
PO Box 64, Moscow, 119071 Russian
Federation
Tel.: +7(985) 776-10-21
E-mail: cartec-com@mail.ru
<http://www.corrosion-protection.ru>

© “Theory and Practice of Corrosion
Protection”, journal

Editorial Board

Andrey P. AKOL’ZIN (editor-in-chief),
Doctor of Technical Sciences, Professor, CEO of CARTEC, LLC,
Moscow, Russian Federation

Nikolay A. POLYAKOV (deputy editor-in-chief), Ph.D. in
Chemistry, Director of Independent Non-Profit Organization
“Central Research Institute for Corrosion and Certification”,
Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and
Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian
Federation

Alexey A. ABRASHOV, Ph.D. in Technical Sciences, assistant
professor, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Nikolay N. ANDREEV, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Nikolay G. ANUFRIEV, Ph.D. in Chemistry, leading researcher,
Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry,
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation

Alec GROYSMAN, Ph.D. in Physical Chemistry and Corrosion,
chairman of the Israel Association of Chemical Engineers and
Chemists, Tel Aviv, Israel; Technion (Israel Institute of Technology),
Haifa, Israel

Svetlana A. KALUZHINA, Doctor of Chemistry, Professor of
Chemical Faculty of Voronezh State University, Voronezh, Russian
Federation

Nadezhda Ya. MINEEVA, Doctor of Geography, Professor, State
University of Land Use Planning, Moscow, Russian Federation

Irina I. REFORMATSKAYA, Doctor of Chemistry, Professor,
Academy of the State Fire Service, EMERCOM of Russia, Moscow,
Russian Federation

Viktor A. TIMONIN, Doctor of Chemistry, Professor, Dmitry
Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,
Russian Federation

Anna A. SHCHERBINA, Doctor of Chemistry, Vice Rector in
Science, Dmitry Mendeleev University of Chemical Technology of
Russia, Moscow, Russian Federation

Duy Nam PHAM, Ph.D. in Chemistry, Deputy General Director for
science, Russian-Vietnamese Tropical Research and Technology
Centre, Hanoi, Vietnam

Managing Editor

Alla V. AKOL’ZINA, Ph.D. in Technical Sciences, CARTEC, LLC

Copy Editor

Ekaterina N. NARKEVICH

Setting and Design

Vycheslav G. GLUKHOV



В номере:

**ОБОРУДОВАНИЕ НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ
– КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

Н.Г. Ануфриев, Ю.А. Кузенков

Исследование коррозионного поведения алюминия 1980Т1 в морской воде
и буровом растворе электрохимическими методами..... 7

К.А. Ибатуллин, Р.К. Вагапов

Оценка влияния различных факторов на коррозию сталей при конденсации
влаги в условиях транспортировки коррозионно-агрессивного газа..... 31

**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

В.М. Аббасов, Л.М. Эфендиева, Д.Б. Агамалиева, Г.Ю. Рустамли, Р.М. Юсифов,
Ч.Э. Агаев

Исследование аминоэфиров синтетической нефтяной кислоты, полученной
аэробным окислением нафтен-парафиновых углеводородов, в качестве
ингибиторов коррозии..... 47

СЕРТИФИКАЦИЯ 60

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Информация по подготовке статей размещена на сайте:
<http://www.corrosion-protection.ru>.



Contents:

EQUIPMENT FOR OIL AND GAS PRODUCTION AND OIL AND GAS PROCESSING – CORROSION AND PROTECTION

N.G. Anufriev, Yu.A. Kuzenkov

Investigation of the corrosion behavior of aluminium 1980T1 in seawater and drilling mud by electrochemical methods..... 7

K.A. Ibatullin, R.K. Vagapov

Evaluation of the influence of various factors on the corrosion of steels during moisture condensation under the conditions of transportation of a corrosive gas..... 31

MATERIALS AND EQUIPMENT FOR CORROSION PROTECTION

V.M. Abbasov, L.M. Afandiyeva, D.B. Aghamaliyeva, G.Y. Rustamly, R.M. Yusifov, Ch.E. Agaev

Study of aminoesters of synthetic petroleum acid produced by aerobic oxidation of naphthen-paraffin hydrocarbons as corrosion inhibitors..... 47

SERTIFICATION 60

ATTENTION TO AUTHORS

Information on the preparation of articles is posted on the website:
<http://www.corrosion-protection.ru>.



Подписка на 2023 год начинается!

Уважаемые коллеги!

Мы были бы рады видеть Вас в числе подписчиков журнала «Практика противокоррозионной защиты». Подписаться на журнал можно во всех отделениях связи России и стран СНГ:

- объединенный каталог «Пресса России»
– индекс 87750, 88009.

Стоимость годовой подписки печатной версии – 4400 рублей, в том числе НДС (10%). Подписная цена включает стоимость доставки.

Стоимость электронной версии одного экземпляра журнала – 3900 рублей, в том числе НДС (20%).

Вы также можете оформить подписку в редакции, для этого позвоните по телефону (985) 776-10-21.

ВНИМАНИЮ АВТОРОВ

Журнал «Практика противокоррозионной защиты» входит в утвержденный ВАК Министерства науки и образования РФ перечень научных журналов и изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций по всей номенклатуре химических и химико-технологических специальностей, а также входит в международные базы данных Chemical Abstracts Service (CAS) и Ulrich's Periodicals Directory.



**ОБОРУДОВАНИЕ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ –
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL AND GAS
PROCESSING – CORROSION AND
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-1.

**Исследование коррозионного поведения алюминия 1980Т1
в морской воде и буровом растворе электрохимическими методами**

Н.Г. Ануфриев ✉, Ю.А. Кузенков

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН,
РФ, 119071, г. Москва, Ленинский проспект, д. 31

e-mail: anufrievng@mail.ru

Аннотация. Рассмотрены основные методы защиты от коррозии оборудования и металлоконструкций морских буровых платформ. Изучена коррозионная стойкость высокопрочного алюминиевого сплава 1980Т1, применяемого для изготовления райзера, в морской воде и буровом растворе, эффективность его защиты цинк-наполненными покрытиями, с применением методов поляризационного сопротивления, потенциометрии, а также оценки внешнего вида. В морской воде при 20 и 40 °С сплав 1980Т1 относится к стойким материалам – 3-4 балл по ГОСТ 5272-90, наблюдается интенсивное питтингообразование, в буровом растворе скорость коррозии (K_{cp}) возрастает более чем в 10 раз по сравнению с морской водой (пониженностойкий, 6 балл), что связано со щелочным характером среды ($pH=10,5$). Наблюдается интенсивная сплошная коррозия, крупные питтинги, язвы на шве и его границе. В морской воде при 20 °С K_{cp} алюминия и покрытий сопоставимы. В буровом растворе при 20 °С покрытия обеспечивают снижение K_{cp} в 2,5...4 раза. После 30 суток выдержки в морской воде и буровом растворе при 20 °С покрытие ЦПУ отслоилось на 40...70%, под покрытием наблюдался интенсивный питтинг. На покрытии Ц-ЭП наблюдались пузыри по всей поверхности. Покрытия с высоким содержанием цинка – ЦС и ЦПУ-А – имели лишь небольшие по площади отслоения в зоне сварного шва. В морской воде при 20...40 °С и буровом растворе при 20 °С покрытие ЦС на алюминии имеет наибольшую протекторную способность, покрытия ЦПУ, ЦПУ-А и Ц-ЭП – незначительную. Дополнительная защита сварных швов и поверхности труб в морской воде может быть достигнута с использованием изолирующих, металлизационных, протекторных покрытий и катодной защиты, в буровом растворе также необходимо изучить возможность снижения pH и применения эффективных ингибиторов коррозии.

Ключевые слова: алюминий, высокопрочный сплав 1980Т1, коррозионные испытания, вода морская, буровой раствор, цинк-наполненные покрытия, коррозиметр «Эксперт-004».

Для цитирования: Ануфриев Н.Г., Кузенков Ю.А. Исследование коррозионного поведения алюминия 1980Т1 в морской воде и буровом растворе электрохимическими методами // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 7-30. doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-1.

Статья получена: 21.04.2022, опубликована 01.09.2022.

**Investigation of the corrosion behavior of aluminium 1980Т1
in seawater and drilling mud by electrochemical methods**

N.G. Anufriev ✉, Yu.A. Kuzenkov

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS,
31/4, Leninskiy av., Moscow, 119071, Russian Federation

e-mail: anufrievng@mail.ru

Abstract. The main methods of corrosion protection of equipment and metal structures of offshore drilling platforms are considered. The corrosion resistance of the high-strength 1980Т1 aluminium alloy used for the manufacture of the riser in seawater and drilling mud, the effectiveness of its protection with zinc-rich coatings using the methods of polarization resistance, potentiometry, as well as appearance assessment studied. In seawater at 20 and 40 °C, alloy 1980Т1 refers to resistant materials – 3-4 (6 grade according to GOST 5272-90), intense pitting formation is observed, in drilling mud the corrosion rate (K_m) increases more than 10 times refer to seawater (low-resistance, 6 grade), which is due to the alkaline nature of the medium. There is intense continuous corrosion, large pitting, ulcers on the seam and its border. In seawater at 20 °C, the K_m of aluminium and coatings are comparable. In the drilling mud at 20 °C, the coatings provide a 2,5...4-time reduction in K_m . After 30 days of exposure in seawater and drilling mud at 20 °C, the zinc-polyurethane coating detached to

40...70%, intense pitting of base observed. Bubbles all over the surface of zinc-epoxy coating observed. Zinc-silicate and zinc-polyurethanalkyde coating with a high concentration of zinc had only small delamination in the weld area. In seawater at 20...40 °C and drilling mud at 20 °C zinc-silicate coating has the greatest tread capacity, the zinc-polyurethane, zinc-polyurethanalkyde and zinc-epoxy coatings are insignificant. Additional protection of welds and pipe surfaces in seawater achieved using insulated, metallized, protective coatings and cathode protection, in drilling mud it is also necessary to study the possibility of *pH* reduction and the use of effective corrosion inhibitors.

Keywords: aluminium, high-strength alloy 1980T1, corrosion testing, seawater, drilling mud, zinc-rich coatings, corrosion meter «Expert-004».

For citation: Anufriev, N. G., Kuzenkov, Yu. A. (2022). Investigation of the corrosion behavior of aluminium 1980T1 in seawater and drilling mud by electrochemical methods. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(3), 7-30. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-1.

Received: April 21, 2022. Published: September 01, 2022.

Введение

Возрастающий интерес к алюминиевым сплавам обусловлен большими запасами сырья для их производства, а также специальными свойствами и, прежде всего, сопротивлением коррозии [1]. При использовании стальных труб предельная глубина бурения в морских условиях составляет 1700 м. Предполагается, что при использовании алюминиевых сплавов за счет снижения веса труб глубина бурения может быть увеличена до 3000 м, что в несколько раз увеличивает площадь морского дна, доступного для добычи нефти. Поэтому в нашей стране была разработана конструкция райзера из высокопрочного алюминиевого сплава, существенно отличающаяся от применявшейся ранее стальной. Это отличие заключается не только в его назначении, габаритах, условиях эксплуатации, но и в конструктивных особенностях райзера. Основным его элементом является секция трубы из сплава 1980T1 с толщиной стенки 30...40 мм и штаповок из этого же сплава, сваренных между собой [2]. Алюминиевая компоновка райзера имеет множество трубных секций, соединяющихся друг с другом для образования буровой колонны. С внутренней стороны райзер омывается буровым раствором с *pH* = 9...12 (табл. 1), а с внешней – морской водой (табл. 2). В присутствии активаторов коррозии (сульфатов, хлоридов) в высоких концентрациях, а также вследствие высокой щелочности бурового раствора райзер может подвергаться различным видам коррозии.

При этом возникает ряд вопросов, связанных с коррозионной стойкостью такой конструкции. Сплав 1980T1 ранее 2000-х годов не применялся в буровых средах и его стойкость в них, и вообще в растворах

с повышенной щелочностью, не была известна. Кроме этого, в конструкции секции используются, наряду со сплавом 1980T1, сервисные трубы из сплава 1953T1, причем площади поверхности труб разных сплавов вполне соразмерны, однако данных по их сравнительной коррозионной стойкости и взаимном контактном влиянии не имеется. Решение проблемы защиты от коррозии конструкций райзера возможно только при комплексном подходе, включающем в себя рациональное конструирование, отработку и применение разнообразных средств защиты как отдельных узлов, так и конструкции в целом. Основные методы защиты оборудования от коррозии в морских условиях кратко рассмотрены ниже.

Полимерные покрытия. Для защиты оборудования, трубопроводов и конструкций буровых платформ, используемых при добыче нефти из-под морского дна, от коррозии под действием морской воды предлагалось использование пропитанных вазелином и другими нефтепродуктами лент [3]. Очевидно, что данный способ непригоден для обеспечения длительной защиты от коррозии внутренней поверхности буровых труб. В работе [4] установлено, что густовязкие тиксотропные полистирольные эмали АП-1 и АБ-1, нанесенные на цинксодержащую грунтовку ПС-0203, значительно повышают циклическую долговечность низколегированной кремний-марганцевистой стали 09Г2С в воде Каспийского моря. В работе [5] рассмотрены проблемы коррозии и защиты от коррозии в нефтяной и газовой промышленности, в том числе в буровых жидкостях платформ для морского бурения; коррозии трубопроводов и отстойников. Даны рекомендации по подбору конструкционных ма-

Таблица 1. Состав и характеристики бурового раствора

Table 1. Composition and parameters of drilling liquid

Компонент бурового раствора / Drilling fluid component	Концентрации (в % масс.) / Concentrations (in wt %)
Вода / Water	82...82,4
Глинопорошок бентонитовый / Clay powder bentonite	15
КМЦ-500 / CMC-500	1
$NaCl$	1,5
$NaOH$	0,1...0,5
Плотность / Density	$1,1 \pm 0,5$ г/см ³
Водоотдача по ВМ-6 / Water return according to VM-6	$6 \pm 0,4$ см ³ /30 мин.

Таблица 2. Состав искусственной морской воды

Table 2. Artificial seawater composition

Соль / Salt	% (масс.) / % (mass)	Соль / Salt	% (масс.) / % (mass)
$NaCl$	3,8	$CaSO_4$	0,186
$MgCl_2$	0,532	K_2SO_4	0,122
$MgSO_4$	0,230	$CaCO_3$	0,0147
		$MgBr_2$	0,0098

териалов и защитных покрытий. Отмечено, что наиболее эффективным способом борьбы с коррозией является использование ингибиторов, которые следует применять даже при использовании оборудования, защищенного какими-либо покрытиями. Показано [6], что эффективным средством защиты от коррозии трубопровода, идущего от морского дна к плавучей буровой платформе и заключенного в кессонное устройство, заполненное жидким ингибирующим составом, на участке выхода из кессона является защитное покрытие типа втулки, обеспечивающее плотный контакт при удлинении и сжатии трубопровода из-за температурных изменений. Возможность 20-летней эксплуатации защитных покрытий на морских нефтяных и газовых платформах описана в [7]. Возможности применения водоосновных защитных покрытий взамен покрытий на основе органических летучих раствори-

телей рассмотрены в [8]. Резиновая облицовка от компании "KCH Keramchemie Ltd" (Великобритания) использовалась для защиты от коррозии в морской воде кессонов газодобывающей платформы. Покрытие наносится на поверхность вручную до толщины 12 мм и затем вулканизируется в автоклаве [9]. Расположенные в открытом море платформы работают в экстремальных условиях: скорость ветра достигает 160 км/ч, в воздухе содержится большое количество солей, температура поверхности отдельных элементов достигает 120 °C [10]. По результатам эксплуатации в 5-ти различных трубопроводных системах буровой платформы "Ekofisk" (Северное море), в которых использовались трубы из стеклопластика диаметром до 1220 мм, проведен расчет экономической эффективности их применения взамен труб из углеродистой стали [11]. Основные виды коррозии внутренних

поверхностей оборудования (трубопроводы, отстойники, емкости-накопители и т.п.) морских буровых платформ по добыче нефти и газа, меры по снижению внутренней коррозии технологических систем буровых платформ рассмотрены в [12], среди которых применение коррозионного мониторинга растворимых в воде и нефти ингибиторов коррозии, теплостойких органических покрытий, покрытий, плакированных нержавеющей сталью и другими коррозионностойкими сплавами стальных труб. Подводные трубопроводы с термической изоляцией используются на морских буровых платформах для транспортировки высоковязкой нефти в горячем состоянии [13]. Практический опыт показал, что достаточно эффективным может быть использование защитных покрытий на основе эпоксидных смол и неопрена при одновременном применении катодной защиты протекторами, которые в виде браслетов устанавливаются на трубах и имеют с ними электрический контакт. Плотность защитного катодного тока должна повышаться на $0,2 \text{ мА/м}^2$ на каждый градус свыше 25°C . При использовании для термической изоляции пористых материалов (вспененные ПВХ, ПУ или ЭС) необходимо предусматривать дополнительную непроницаемую для воды оболочку типа конструкции "труба в трубе". Вопросы применения композиционных материалов на основе полимеров, упрочненных стекловолокном, на плавучих платформах для глубоководной добычи нефти в Норвежском море рассматриваются в [14]. Показана возможность использования этих материалов для изготовления труб и конструкций, эксплуатируемых при низких температурах. Вопросы организации работ по окраске для защиты от коррозии стальных конструкций морских буровых платформ рассматриваются в [15]. Даются рекомендации по контролю качества покрытий и выбору лакокрасочных материалов. Описан ход проведения работ по восстановлению противокоррозионной изоляции на четырех вертикальных стояках газодобывающей платформы компании "Stingrey Pipeline Co." (США), расположенной в Мексиканском заливе [16]. В процессе ремонтных работ сначала удалялись остатки старой противокоррозионной изоляции

вертикальных трубопроводов диаметром до 914 мм, работающих при давлении до 92 кг/см^2 , после чего в зоне заплеска волн на стояках устанавливались кожухи из полупрозрачного полимерного материала, поднимавшиеся на 3 м выше уровня моря и опускавшиеся на 1,5 м ниже уровня моря. Сообщается [17] о разработке ускоренных методов определения агрессивности различных теплоизолирующих материалов, таких как цемент с огнеупорными добавками, стекловолокно, минеральное волокно, вспененная формальдегидная смола и др., в условиях повышенной влажности. Один из методов основан на определении разными способами скорости коррозии контрольных стальных образцов, помещаемых в раствор, полученный экстракцией водой всех растворимых примесей в теплоизолирующих материалах, на 14 дней при 45°C , в том числе методом циклической потенциодинамической вольтамперометрии. Другой метод заключается в определении скорости коррозии тех же образцов, но помещаемых на 65 дней непосредственно в климатическую камеру с относительной влажностью 75% при 45°C , где возможна конденсация влаги на образце. Показано, что оба метода позволяют достаточно быстро определить агрессивность теплоизолирующих материалов по отношению к конструкционным материалам, а применение электрохимических методов определения скорости коррозии позволяет сократить время испытаний до нескольких часов.

Основные достоинства покрытий на основе модифицированных полимеров, восков, битума, пассивационной обработки реализованы при разработке тонкопленочных покрытий ИФХАН-29, ИФХАН-30. Эти составы на основе органического растворителя, восков и жирных аминов весьма удобны в применении и могут наноситься на защищаемую поверхность распылением или кистью, не стареют, морозостойки, и эффективно защищают как черные, так и цветные металлы [18, 19]. ИФХАН-29 и -30 находят широкое применение и обеспечивают длительную защиту даже в тех случаях, когда условия транспортировки и хранения металла крайне неблагоприятны. Пассивационная обработка, широко используемая

в отечественной и зарубежной практике противокоррозионной защиты, предполагает формирование на поверхности металла стабильных оксидных слоев, препятствующих его коррозионному разрушению.

Значительное повышение коррозионной стойкости изделий из алюминиевых сплавов и нержавеющей стали в воде различной степени минерализации возможно путем их предварительной пассивационной обработки ингибитором ПРОТАЛ на основе гетерополиоксидов и ИФХАНАЛ – молибдата и бората, разработанным в ИФХЭ им. А.Н. Фрумкина РАН. При обработке этими составами на поверхности металла создается слой с особой структурой и свойствами, что на порядок повышает стойкость металлической поверхности в воде, содержащей агрессивные ионы. В работах [20, 21] изучены скорости коррозии сплавов Al-Mg, на динамическом стенде (скорость потока 1,0 м/с, температура 50 °С, время 500 ч) в имитате морской воды (содержание хлорид-иона до 5 г/л). Скорости коррозии труб с исходной поверхностью и после термохимической обработки ингибитором ПРОТАЛ снижаются в 5...10 раз в зависимости от состава сплава. Электрохимические исследования позволили обнаружить, что в результате предварительной пассивации алюминиевой поверхности ингибитором ПРОТАЛ почти полностью подавляется питтинговая коррозия в температурном интервале 25...70 °С [22]. Стабильность защитных слоев, полученных в результате пассивационной обработки, изучена методом рентгено-электронной спектроскопии (XSA). Оказалось, что после 2000 часов выдержки в воде при 90 °С, несмотря на то, что ингибитор в системе отсутствовал, содержание вольфрама в пленке сохранилось на том же уровне, который был получен сразу же после обработки [23]. После пассивационной обработки на поверхность алюминиевого сплава рекомендуется нанести любое барьерное покрытие для механической защиты пассивационного слоя.

К классу ингибиторов, способствующих достижению устойчивого пассивного состояния металла, относится ИФХАН-263 на основе карбоксилатов. Он представляет большой интерес для длительной защиты от коррозии в подземных водах, загряз-

ненных и прокорродировавших поверхностей из углеродистой и нержавеющей сталей и сплавов алюминия одновременно. ИФХАН-263 является высокотемпературным ингибитором (до 150 °С) черных и цветных металлов, особенно высокий защитный эффект наблюдается в случае алюминиевых сплавов с анодной пленкой. Введение в обессоленную воду до 1,0 г/л ИФХАН-263 позволяет практически полностью подавить коррозию Ст3 в температурном интервале 25...150 °С; эффективность ингибитора возрастает с повышением температуры воды, причем уже при 90 °С формируется плотная защитная пленка, хорошо сцепленная с поверхностью металла. ИФХАН-263 относится к классу так называемых "ингибиторов последствий". После обработки этим ингибитором поверхность Ст3 сохраняет металлический блеск при выдержке в водопроводной воде в течение 5 лет при 25 °С (содержание хлорид-иона до 10...14 мг/л), то есть коррозия практически отсутствует [24]. Методика пассивационной обработки состоит в предварительной выдержке образцов из алюминиевых сплавов и нержавеющей стали в растворе ингибиторов ПРОТАЛ и ИФХАН-263 с концентрацией 1,0 г/л при 90 °С в течение 100 часов.

Металлические и металлизационные покрытия. Исследования [25] структуры и защитной способности горячих покрытий сплавом 95% Zn + 5 % Al + мишметалл на стали ("Гальфан" или "Безинал") показали, что они обладают более высокой защитной способностью в солевом тумане и во влажном воздухе с примесью SO_2 , чем обычное горячее цинковое покрытие. Преимуществом этого покрытия является его высокая равномерность, высокая адгезия и способность сохранять защитные свойства при деформационной обработке стальных изделий. Это покрытие находит широкое применение для защиты от коррозии стальной проволоки для изготовления различных тросов, применяемых в сельском хозяйстве, автомобилестроении, на морских буровых платформах. В [26] приведены результаты осмотра состояния алюминиевых покрытий после 2...3-х лет эксплуатации на морской буровой платформе трубных стояков

и растяжек. Покрытия толщиной 200 мкм наносились газопламенным напылением после очистки поверхности струйной очисткой крошкой Al_2O_3 . Завершающая операция заключалась в обработке полимерными композициями. Установлено, что покрытие находилось в удовлетворительном состоянии и, в целом, обеспечивало защиту от коррозии в зоне погружения и в зоне периодического смачивания. Очаговые вздутия алюминиевых покрытий и полимерного слоя наблюдались на растяжках. Возможной причиной вздутия, по предварительным оценкам, является присутствие загрязнений под покрытием. По данным осмотра, покрытие оказывало барьерное и протекторное действие по отношению к стали. Сообщалось [27] о результатах проведения натурных исследований стойкости 5 видов одно- и двухкомпонентных цинк-силикатных покрытий с содержанием цинка 78%...90% на стальных подложках. В ряде случаев наносились финишные покрытия. Испытания проводились в течение 30...80 мес в различных атмосферных условиях (на морской коррозионной станции, на стальной мостовой конструкции в прибрежном районе, в сильно загрязненной промышленной атмосфере и т.д. и в лабораторных условиях - в камере влажности при наличии ультрафиолетового излучения). На основе оценки внешнего вида, изменения толщины, адгезии, пористости и электрического импеданса показано, что цинк-силикатные покрытия обеспечивают надежную защиту в нормальных атмосферных условиях; в более загрязненных средах требуется нанесение еще одного отделочного покрытия. Разрушение покрытия наблюдается только в случае недостаточной толщины и значительной пористости. Отделочные эпоксидные покрытия являются совместимыми со всеми исследованными силикатными. Примененный комплексный метод оценки дает полную характеристику защитных свойств покрытий. Отмечалось [28], что применение цинк-наполненных покрытий с использованием этилсиликатного и эпоксидного связующего на стальной поверхности является очень эффективным методом антикоррозионной защиты. По результатам испытаний в 0,1M NaCl при 25 °C в течение 60 суток установлено, что покрытия

на основе этилсиликата обладают лучшим протекторным действием, чем на основе эпоксидной смолы. Более эффективно использование частиц цинка радиусом 4 мкм (по сравнению с 8 мкм) при толщине покрытий 75...80 мкм. В покрытии, первоначально пористом (с протекторным механизмом защиты стали в порах), со временем поры заполняются основными соединениями цинка и возрастает роль барьерного эффекта. Результаты длительных коррозионных испытаний горячих цинковых покрытий (в том числе с покровными слоями) и неорганических цинк-силикатных грунтовок в условиях целлюлозно-бумажного производства показали [29], что в большинстве случаев скорость коррозии цинка составляет менее 2,5 мкм/год. Наличие отделочного покрытия усиливает защитный эффект. Для покрытий толщиной 100 мкм расчетный срок службы составляет 40 лет. Исследование изменения состояния покрытия Силикацинк-2 при контакте с реактивным и дизельным топливом и влияния этого покрытия на качество топлива проводилось в лабораторных и натурных условиях [30]. Результаты исследования состава проб топлива, осадка и качества покрытия Силикацинк-2 при его контакте с топливом позволили сделать вывод о том, что входящий в состав покрытия связующий компонент – натриевое жидкое стекло, обладающее щелочной реакцией, способствует протеканию в объеме топлива реакции нейтрализации входящих в его состав соединений с кислым атомом водорода. Одновременно происходит накопление в топливе металлов, входящих в состав покрытия, прежде всего цинка, что обуславливает снижение качества топлива по ряду показателей. Показано, что цинк-силикатное покрытие ЦВЭС в наибольшей степени соответствует требованиям к покрытиям для защиты внутренних поверхностей средств хранения и транспортировки светлых нефтепродуктов, в том числе авиационных топлив. В [31] приводятся результаты десятилетних испытаний системы защитных покрытий стальных буровых труб, предназначенной для предотвращения загрязнения образцов породы, обеспечения защиты от внутренней и внешней коррозии труб и придания износостойкости по отношению к буровому обо-

рудованию и нефтяному инструменту. Показано, что использование неорганических цинк-силикатных покрытий обеспечивает эффективную защиту труб как от внутренней, так и от внешней коррозии. Эти покрытия значительно продлевают срок службы труб, предотвращают загрязнение образцов породы, предназначенных для палеомагнитного анализа, продуктами коррозии труб, обеспечивают высокую ударопрочность поверхности с покрытием и абразивную стойкость. Отмечается высокая экономичность применения цинк-силикатных покрытий для защиты стальных бурильных труб. В работе [32] исследовано 5 видов цинк-силикатных грунтовок в шести различных атмосферных условиях. Сделаны выводы о том, что цинк-силикатные грунтовки обеспечивают полную защиту сталей от коррозии в нормальных атмосферных условиях. В более агрессивных средах необходимы покровные слои. Рекомендовано использование эпоксидного покровного слоя. Оценка защитных характеристик шестнадцати типов защитных покрытий с целью выбора оптимальной защитной системы для морских платформ [33], проводившаяся по стандарту NACE TM-01-84, а также путем определения ударостойкости, стойкости к катодному отслаиванию, адгезии и др., показала, что наилучшей коррозионной стойкостью и механическими свойствами обладает система, состоящая из неорганического цинк-силикатного и эпоксидного покрытий. Данные натурных климатических и ускоренных коррозионных испытаний [34] позволили дать следующий прогноз коррозионной стойкости двухслойного покрытия ЦВЭС с этилсиликатным связующим толщиной 70...80 мкм: в атмосферных условиях холодного климата >20 лет; умеренного климата >15; тропического климата >12. Прогнозируемый срок службы покрытий толщиной >150 мкм в морской воде составляет более 10 лет. Покрытие ЦВЭС обладает высокой устойчивостью к действию сырой нефти, нефтепродуктов, слабых растворов солей, щелочей и кислот в пределах pH 5,0...8,5, термостойкостью до 150 °С. Расширение пределов pH и повышение надежности покрытий достигается использованием покрывных материалов на основе эпоксидных, виниловых, акриловых,

хлоркаучуковых и других ЛКМ. Отмечаются и недостатки покрытий ЦВЭС – требование высокой степени очистки поверхности, связующее свертывается при попадании влаги и нагреве свыше 40 °С. В этом отношении значительные преимущества имеет высокомолекулярное силикатное связующее цинк-силикатных покрытий на водной основе, полученное по разработанной нами ранее безотходной электрохимической технологии [35, 36]. Цинк-силикатные краски «БАРЬЕР», обеспечивают многолетнюю (до десятков лет) защиту от коррозии металлов в водных средах, в том числе в морской, почве, атмосфере, а также от высокотемпературного окисления на воздухе, в топочных и выхлопных газах. Отсутствие органических составляющих в цинк-силикатных красках «БАРЬЕР» позволяет использовать их в местах, где требуется повышенная экологическая и пожарная безопасность как при нанесении, так и при эксплуатации покрытий [37]. Краски представляют собой дисперсию цинкового порошка в высокомолекулярном жидком стекле.

Цинк-силикатные покрытия на основе высокомолекулярного силикатного связующего обладают принципиальными отличиями от других красок и грунтовок:

- не подвержены старению, не поражаются микроорганизмами;
- электропроводны и поэтому могут использоваться в системах катодной защиты от коррозии и грозозащиты;
- обеспечивают протекторную защиту, характерную для горячеоцинкованной стали;
- имеют длительную стойкость в условиях воздействия агрессивной атмосферы, солевых растворов и высоких температур (до 500 °С);
- совместимы с любыми лакокрасочными покрытиями (кроме масляных);
- покрытия экологически чистые и разрешены для окрашивания внутренних поверхностей емкостей с питьевой водой;
- не распространяют пламя.

Сообщалось [38], что надежная защита от коррозии оборудования морских буровых платформ может быть обеспечена только использованием эффективных материалов и технологий применения покрытий. Описан опыт профилактической работы по проти-

вокоррозионной защите платформ, находящихся в эксплуатации 4...25 лет. Профилактические работы включали пескоструйную очистку поврежденных мест, нанесение слоя эпоксидной грунтовки, промежуточных слоев и покрывного слоя из полиуретана. Данная система рекомендована взамен применявшейся ранее цинк-наполненной эпоксидной грунтовки. Для получения максимального защитного эффекта покрытий на стали и алюминии было опробовано применение высоконаполненных металлополимерных покрытий, содержащих цинковый порошок, алюминиевую пудру и кремнийорганическую смолу в качестве связующего (30% раствор в толуоле) [39]. Предполагалось, что совокупность ценных свойств, присущих кремнийорганическим лакам – высокая стойкость к действию тепла, влаги, кислорода, озона и солнечного света, химическая инертность в сочетании с высокой протекторной способностью покрытий при введении в них цинкового наполнителя с добавлением оптимального количества алюминиевой пудры обеспечат их многолетний защитный эффект. Покрытия на основе этого состава обозначаются далее как КО-*Zn*. Важными потребительскими свойствами этого состава являются возможность длительного хранения в готовом к употреблению виде. Испытания коррозионных и физико-механических свойств металлополимерных покрытий КО-*Zn* проводились аналогично испытаниям свойств металлосиликатных покрытий. Было установлено, что в начальный период коррозионных испытаний в 3% *NaCl* при 20 и 50 °С покрытий, наполненных только цинковым порошком, наблюдалась интенсивная коррозия цинка. Добавление алюминиевой пудры позволило многократно снизить скорость растворения цинка при сохранении протекторных свойств покрытия по отношению к стали. Разработан оптимальный состав покрытия, обладающий максимальной термостойкостью на воздухе при 300 °С. Изучение коррозионной стойкости алюминиевых сплавов и эффективности их электрохимической защиты применительно к условиям работы нефтепромысловых систем [40] показало, что трубы из сплавов АМгЗс и Д16Т2, защищенные лакирующими сло-

ями из сплавов AlZn1 и AlMgSiZn1, обладают высокой коррозионной стойкостью при работе на нефтяных месторождениях. Срок их службы по прогнозам составляет не менее 15 лет. Также показано, что электрохимическая защита протекторами из сплавов AlZn2 и AlZn5 может быть эффективно использована для неплакированных труб из алюминиевых сплавов, используемых для транспортировки нефти. Добыча нефти в Северном море потребовала поднять на более высокий уровень защиту от коррозии. Начал активно применяться метод горячего цинкования. Сообщается, что шотландская фирма "*Highland Galvanizers*" за 10 лет увеличила производство в 3 раза и намерена выйти на Европейский рынок [41]. Описан опыт применения многослойных лакокрасочных покрытий для долговременной защиты внешних поверхностей конструкций стационарных буровых платформ в Северном море [42]. Применялись следующие комбинации покрытий: цинксодержащий неорганический грунт – 2 слоя эпоксидной краски + 1 слой полиуретановой краски; общая толщина 335 мкм; комбинированное покрытие, состоящее из нанесенного электродуговым распылением слоя сплава *Al* - 5% *Mg*, двух слоев эпоксидной краски и одного слоя полиуретановой краски (общая толщина 175 мкм). Приводятся результаты оценки адгезии покрытий после различных сроков эксплуатации. Показано, что первый тип покрытий может обеспечить срок эксплуатации в морской атмосфере 15±3 г., второй тип – 20...30 лет. Деятельность различных организаций и промышленных компаний Норвегии за период 1984–1994 г. в области разработки технологий подготовки поверхности и нанесения защитных металлизационных и лакокрасочных покрытий применительно к проблемам защиты от коррозии металлоконструкций морских буровых платформ описана в работе [43]. Отмечается, что за этот период проделана большая работа по стандартизации и разработке технологических инструкций защиты покрытиями. Предлагалось использовать титановые сплавы для изготовления буровых оснований для платформы в Северном море [44]. Основание для подводного бурения с 56 бурами, установленное на глубине 345 м (200 км

от Норвегии), изготовлено из двух сваренных бесшовных труб с фланцами сплава Ti6Al4V (длина 15 м, наружный диаметр 600 мм, толщина стенки 22 мм). Титановое основание не разрушается морской водой, обладает высокой коррозионной стойкостью при воздействии рассола, углеводородов, H_2S и H_2CO_3 , устойчиво против истирания, имеет небольшой вес, высокую механическую и динамическую прочность и вязкость при рабочих температурах от -20 до $+90$ °C, малый модуль пластичности. Высокую эффективность в ряде случаев дает катодная защита и применение напыляемых металлических покрытий, и окраска полимерными композициями [45]. В ЦНИИ "Прометей" [46] разработан способ защиты морских стационарных или плавучих буровых платформ от эрозионно-коррозионного разрушения в ледовых условиях путем покрытия наружной обшивки сооружения из хладостойкой стали эрозионностойким металлическим плакирующим слоем (стабилизированная нержавеющая сталь) и установкой на подводной поверхности катодной защиты (расстояние между высокопрочными в ледовых условиях анодами и соединением основного металла и плакирующего слоя – $0,5...0,7$ защитного радиуса анода).

Из рассмотренных литературных данных, для обеспечения надежной работы оборудования морских буровых платформ для добычи нефти и газа важную роль имеет выбор оптимальных методов защиты от коррозии и коррозионного контроля. К таким методам относятся применение полимерных, металлических, металлонаполненных покрытий (на основе цинка, алюминия и их сплавов), катодной и протекторной защиты. Отмечается, что весьма эффективным методом защиты является применение ингибиторов коррозии, которые рекомендуется применять и при использовании любых видов защитных покрытий. Отмечена перспективность применения пассивационной обработки сплавов алюминия в присутствии соединений молибдена и вольфрама, а также водорорастворимых солей жирных карбоксикислот. Для защиты стального оборудования буровых платформ наиболее эффективны металлизационные и цинк-наполненные полимерные и неорганические

покрытия. Так, цинк-силикатные покрытия, а также плакировка сплавами AlZn1, AlMgSiZn1, AlZn5 могут обеспечить протекторную защиту стальных и алюминиевых металлоконструкций в морских условиях в течение 10...25 лет. Данных о целесообразности применения цинк-наполненных лакокрасочных покрытий для защиты алюминиевых трубопроводов в условиях бурения в литературе не обнаружено.

В связи с этим, целью данной работы являлось изучение коррозионной стойкости элементов райзера из алюминиевого сплава 1980T1 в буровом растворе и морской воде и эффективности методов его защиты цинк-наполненными протекторными покрытиями.

Материалы и методы испытаний

Для получения цинк-наполненных покрытий использовали краски ведущих отечественных и зарубежных производителей на основе полиуретанового и эпоксидного связующих (табл. 3). Также испытывались разработанные нами краски ЦПУ-А на основе полиуретан-алкидного связующего (опытная) и ЦС («Барьер-ЗП») – цинк-силикатная на основе высокомодульного стекла (ТУ 1721-006-17804808-99).

Образцы из сплава 1980T1 (ОСТ 5.9466-88) для коррозионных испытаний вырезались из буровой трубы в зоне сварного шва по оси трубы. Они имели размеры $60 \times 15 \times 10$ мм. Площадь окрашиваемой поверхности составляла 9 см^2 . Поверхность образцов из сплава 1980T1 перед окраской покрытиями ЦПУ, Ц-ЭП (Финляндия), ЦПУ-А (ООО «КАРТЭК») шлифовалась абразивной шкуркой М20 и «нулевкой». Далее проводились обезжиривание протиркой смесью ксилола с бутанолом, сушка на воздухе и окрашивание красками кистью в два слоя (с промежуточной сушкой при 20 °C в течение 1 ч.). Толщина цинк-наполненных покрытий составляла 80 мкм . Перед нанесением цинк-силикатного покрытия ЦС поверхность образцов также шлифовалась, обезжиривалась протиркой кашицей венской извести, промывалась водой, обрабатывалась щелочным активизирующим раствором, вновь промывалась водой, сушилась и окрашивалась.

Для проведения измерений скорости

Таблица 3. Основные характеристики цинк-наполненных красок

Table 3. General characteristics of zinc-rich paints

Условное наименование краски / Conventional name of the paint	Производитель / Manufacturer	Тип краски / Paint type	Цинк в сухом покрытии, % масс. / Zinc in dry coating, % wt.	Растворители / Solvents	Способы и условия нанесения / Application methods and conditions
ЦПУ / CPU	РФ / RF	Одноупаковочная цинк-наполненная полиуретановая композиция / One Pack Zinc Filled Polyurethane Composition	83...86	Ксилол, бутил-ацетат, Р-189, №646 / xylene, butyl acetate, R-189, №646	Кистью, валиком, пневматическим или безвоздушным распылением при t-ре от -10 до +40 °C / By brush, roller, pneumatic or airless spraying at t-re from -10 to +40 °C
Ц-ЭП / C-EP	Финляндия / Finland	Двухупаковочная цинк-наполненная эпоксидная краска с отвердителем на основе полиамида / Two Pack Zinc Filled Epoxy Paint with Polyamide Hardener	88...90	1031 (смесь ксилола с бутанолом) / 1031 (mixture of xylene with butanol)	Кистью, безвоздушным распылением при t-ре выше +10 °C / By brush, airless spray at temperature above +10 °C
ЦПУ-А / CPU-A	ООО КАРТЭК, РФ / CEO CARTEC, RF	Одноупаковочная цинк-наполненная полиуретан-алкидная композиция / One Pack Zinc Filled Polyurethane-Alkyd Composition	93,5	Уайт-спирит / White Spirit	Кистью, валиком, пневматическим или безвоздушным распылением при t-ре от -10 до +40 °C / By brush, roller, pneumatic or airless spraying at t-re from -10 to +40 °C
ЦС (Барьер-3П) / CA (Barrier-3P)	ООО КАРТЭК, РФ / CEO CARTEC, RF	Двухупаковочная цинк-силикатная краска на основе высокомодульного жидкого стекла / Two pack zinc silicate paint based on high modulus liquid glass	95	Вода / Water	Кистью, валиком, пневматическим или безвоздушным распылением при t-ре от +5 до +40 °C / By brush, roller, pneumatic or airless spraying at t-re from +5 to +40 °C

коррозии алюминия 1980Т1 без покрытий и с цинк-наполненными покрытиями применялся известный метод линейного поляризационного сопротивления (ЛПС). Величина потенциала коррозии (E_c) определялась с использованием хлорид-серебряного электрода сравнения (1М KCl). Оба метода реализованы в автоматическом коррозиметре «Эксперт-004» [47]. В качестве датчиков использовались по две пары образцов с одинаковыми покрытиями, на каждом образце с помощью винтов с гайками закреплялся токоподвод, который, как и остальная часть нерабочей поверхности, изолировался эпоксидной смолой. Перед испытаниями образцы выдерживались на воздухе не менее 1 сут. Образцы с покрытиями, вырезанные с внешней стороны трубы, испытывались в искусственной морской воде, состав которой приведен в табл. 2.

Для приготовления морской воды использовались вода дистиллированная и реактивы марок «х.ч.» или «ч.д.а.», ее pH составлял $8,2 \pm 0,1$. Образцы, вырезанные с внутренней стороны трубы, после нанесения цинк-наполненных покрытий испытывались в буровом растворе с pH 10,5 (табл. 1). Испытания в обеих средах проводились при $20 \pm 0,5$ °C и при 40 ± 1 °C в течение 30 сут.

Каждая пара образцов для коррозионных испытаний помещалась в отдельную пластиковую емкость из полиэтилентерефталата с коррозионной средой объемом 0,5 л. Измерения коррозионных показателей проводились ежедневно. Корректировка pH коррозионных сред проводилась через 1...2 суток. Ежедневно перед измерениями в емкости с коррозионными средами доливалась дистиллированная вода и среды тщательно перемешивались.

Результаты и обсуждение

В морской воде склонность сплава 1980Т1 без покрытий к локальной коррозии довольно высока, что подтверждается визуальными наблюдениями – появлением через 7 сут большого числа мелких питтингов, плотного слоя продуктов коррозии и светлой канавки вдоль границы сварного шва. Через 30 сут (табл. 4) наблюдается сплошной мелкий питтинг, полоска продуктов коррозии и язва

0,5×15 мм на границе и середине сварного шва. В буровом растворе – плотный черный налет продуктов коррозии с включением глинобентонита, на границе шва – канавка травления 1×15 мм. Согласно измерениям потенциала коррозии алюминия (E_c) в капле бурового раствора, участки сварного шва на внутренней поверхности буровой трубы имели на 50...100 мВ более положительный потенциал коррозии по сравнению с остальной поверхностью.

Таким образом, сварной шов представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент, что и приводит к локальному разрушению сплава в агрессивных средах. Очевидно, это связано с различными химическим составом, структурой сварного шва и остальной части трубы.

После 7 сут испытаний в морской воде все покрытия сохранили первоначальный вид. В буровом растворе покрытия ЦС и ЦПУ-А оставались практически без изменений, тогда как ЦПУ и Ц-ЭП вспучились на значительной части поверхности. Через 15 сут на покрытиях ЦПУ и Ц-ЭП наблюдалось вспучивание и отслаивание уже в морской воде; в буровых растворах вспучивание увеличивалось по сравнению с испытаниями в течение 7 сут, после вскрытия пузырей на алюминиевой основе обнаруживался интенсивный питтинг. Покрытия ЦС и ЦПУ-А оставались практически без изменений во всех средах, за исключением зоны сварного шва, где наблюдалось образование солевого налета, свидетельствующего о протекании коррозионного процесса в порах покрытия. После 30 сут коррозионных испытаний в морской воде и буровом растворе при 20 °C покрытие ЦПУ отслоилось в обеих средах на 40...70%, под покрытием наблюдался интенсивный питтинг до 60 пит/см². На покрытии Ц-ЭП через 30 сут испытаний наблюдались пузыри диаметром около 1 мм по всей поверхности в обеих коррозионных средах. Покрытия ЦС и ЦПУ-А через 30 сут испытаний имели лишь небольшие по площади отслоения в зоне сварного шва, на остальной поверхности покрытия оставались без изменений. Эти покрытия имели наилучшую стойкость в жестких условиях проведенных испытаний. Повышенная стойкость цинк-силикатного покрытия, очевидно,

Таблица 4. Внешний вид цинк-наполненных покрытий до и после 30 сут
коррозионных испытаний при 20 °С

Table 4. Appearance of zinc-rich coatings before and after 30 days corrosion tests at 20 °C

Тип покрытия / Coating type	Внешний вид образцов / Appearance of samples		
	Перед испытаниями / Before testing	В морской воде pH 8,2 / In sea water pH 8,2	В буровом растворе pH 10,5 / In drilling fluid pH 10,5
Сплав 1980T1 без покрытия / Alloy 1980T1 without cover	Светлая гладкая поверхность металла / Light smooth metal surface	Сплошной мелкий питтинг, язва 0,5×15 мм на границе и середине сварного шва / Continuous fine pitting, a pit 0,5×15 mm at the border and in the middle of the weld	Плотный черный налет продуктов коррозии с включением глинобентонита, на границе шва канавка травления 1×15 мм / Dense black coating of corrosion products with the inclusion of clay bentonite, etching groove 1x15 mm at the weld boundary
ЦПУ / CPU	Темно-серое блестящее покрытие (80 мкм) / Dark gray glossy finish (80 μ m)	Отслоение Пк* 70%; питтинг под покрытием (60 шт/см ²). Сварной шов – полное отслоение / Detachment PC 70%; pitting under coating (60 pcs/cm ²). Weld seam - complete peeling	Отслоение Пк 60%, остальное сплошные мелкие пузыри под по- крытием, питтинг / Peeling PC 60%, the rest are solid small bubbles under the pitting coating
Ц-ЭП / C-EP	Темно-серое гладкое покрытие (80 мкм) / Dark gray smooth finish (80 μ m)	Мелкие пузыри по всей поверхности Пк; отслоение 30%, в основном вдоль свар- ного шва, язвы 1...2 мм ² на шве / Small bubbles all over the PC surface; delamination 30%, mainly along the weld, pits 1...2 mm ² on the weld	Пк в мелких пузырях (10 шт/см ² , $d_p=0,5$ мм); под Пк питтинг / PC in small bubbles (10 pcs/cm ² , $d_p=0,5$ mm); under PC pitting
ЦПУ-А / CPU-A	Серое матовое покрытие (80 мкм) / Gray matte finish (80 μ m)	На сварном шве - разрушение Пк 1×15 мм, остальное Пк - без изменений / On the welded seam - destruction of PK 1×15 mm, the rest of PK - unchanged	Пк практически без изменений, отслаивание 2...3 мм ² / PC practically unchanged, peeling 2...3 mm ²
ЦС / CA	Серое матовое покрытие (80 мкм) / Gray matte finish (80 μ m)	Солевой налет; Пк почти без изменений, отслоение 1...2 мм ² в области сварного шва / Salt plaque; PC almost unchanged, delamination 1...2 mm ² in the area of the weld	Незначительное отслое- ние Пк в области сварно- го шва, остальное Пк без изменений / Insignificant delamina- tion of PC in the area of the weld, the rest of PC without changes

* – Пк – покрытие / PC – coating

связана со специфическим механизмом защитного действия, высокой электропроводностью и адгезией. Покрытие ЦПУ-А имело оптимальное соотношение содержания наполнителя, связующего и растворителя.

Далее приводятся зависимости величин скорости (K_m) и потенциала коррозии сплава (E_c) 1980Т1 с покрытиями от времени испытаний в морской воде при температуре 20 °С (рис. 1).

Из этих данных следует, что в морской воде при 20 °С скорость общей коррозии алюминиевого сплава 1980Т1 без защитного покрытия колеблется в диапазоне 0,017...0,06 г/м²·ч в течение 250 ч испытаний. Эти колебания, очевидно, связаны с неравномерной коррозией алюминия и питтингообразованием, что характерно для его сплавов в нейтральных средах. К концу испытаний K_m алюминия без покрытий увеличивается до 0,1 г/м²·ч вследствие питтингообразования и возрастания площади корродирующей поверхности алюминия. Средняя величина K_m алюминия за 380 ч выдержки в морской воде при 20 °С составила 0,047 г/м²·ч. E_c алюминия (рис. 2) сдвигается в положительную сторону с -0,66 В в начале испытаний до -0,59 В через 380 ч выдержки в морской воде при 20 °С.

Зависимости K_m алюминия с покрытиями ЦПУ и ЦПУ-А от времени экспозиции в морской воде при 20 °С весьма близки к описанной выше. K_m ЦПУ составляет 0,024...0,06 г/м²·ч в течение 200 ч испытаний и далее возрастает до 0,1 г/м²·ч. Средняя величина K_m ЦПУ на алюминии за 380 ч выдержки в морской воде при 20 °С составила 0,049 г/м²·ч. Величина K_m ЦПУ-А также составляет 0,02...0,06 г/м²·ч в течение 200 ч испытаний и далее возрастает до 0,1 г/м²·ч. Средняя величина K_m ЦПУ-А на алюминии за 380 ч выдержки в морской воде при 20 °С составила 0,048 г/м²·ч.

Зависимости E_c алюминия с покрытиями ЦПУ, ЦПУ-А и Ц-ЭП от времени экспозиции в морской воде при 20 °С также весьма близки к описанной выше для алюминия, но находятся в более отрицательной области (на 30...80 мВ). Это свидетельствует о наличии небольшого протекторного эффекта этих покрытий. K_m покрытия Ц-ЭП в начале испытаний повышена и составляет 0,161 г/м²·ч, да-

лее достигает минимума – 0,036 г/м²·ч через 50 ч, незначительно возрастает и стабилизируется. В первые 50 ч скорость коррозии цинк-силикатного покрытия быстро снижается от 0,7 г/м²·ч до 0,15 г/м²·ч через 100 ч и далее медленно снижается до 0,05 г/м²·ч. Повышенная скорость коррозии образцов с цинк-силикатными покрытиями объясняется известным процессом формирования барьерного слоя продуктов взаимодействия цинкового наполнителя (катодного осадка в пористом покрытии) с коррозионной средой [48, 49]. По истечении 150...250 ч этот процесс заканчивается, и далее покрытие обеспечивает защиту алюминиевой подложки в основном по барьерному механизму, что подтверждается измерениями потенциала коррозии покрытия (рис. 1). E_c цинк-силикатного покрытия в начале испытаний более отрицательный по сравнению с другими и составляет -0,82 В, через 150 ч E_c покрытия ЦС повышается до -0,68 В (по с.в.э.) и становится почти равным значениям для других покрытий. Очевидно, покрытия ЦС на алюминии в морской воде при 20 °С имеют наибольшую протекторную способность.

В морской воде при 40 °С (рис. 2) скорость коррозии алюминиевого сплава 1980Т1 без защитного покрытия незначительно увеличивается в ходе испытаний с 0,023...0,09 г/м²·ч) и сопоставима с K_m при 20 °С. Средняя величина K_m (K_{cp}) алюминия при этом составила 0,057 г/м²·ч. E_c алюминия при 40 °С также сдвигается в положительную сторону, с -0,7 В в начале испытаний до -0,62 В за 180 ч выдержки. Зависимости K_m образцов с покрытиями ЦПУ и ЦПУ-А от времени экспозиции в морской воде при 40 °С весьма близки к описанной выше для алюминия без покрытия. K_m ЦПУ увеличивается от 0,032 до 0,067 г/м²·ч. Средняя величина K_m ЦПУ на алюминии за 180 ч выдержки в морской воде при 40 °С составила 0,047 г/м²·ч. E_c покрытия ЦПУ был в среднем на 40 мВ более отрицателен, чем алюминия. K_m ЦПУ-А составляла 0,021...0,071 г/м²·ч, средняя за 180 ч выдержки в морской воде при 40 °С – 0,064 г/м²·ч. Покрытия Ц-ЭП и ЦС корродируют с большей скоростью, в среднем 0,124 г/м²·ч и 0,165 г/м²·ч. E_c покрытия ЦС в начале испытаний при 40 °С на 50 мВ более отрицателен, чем основы,

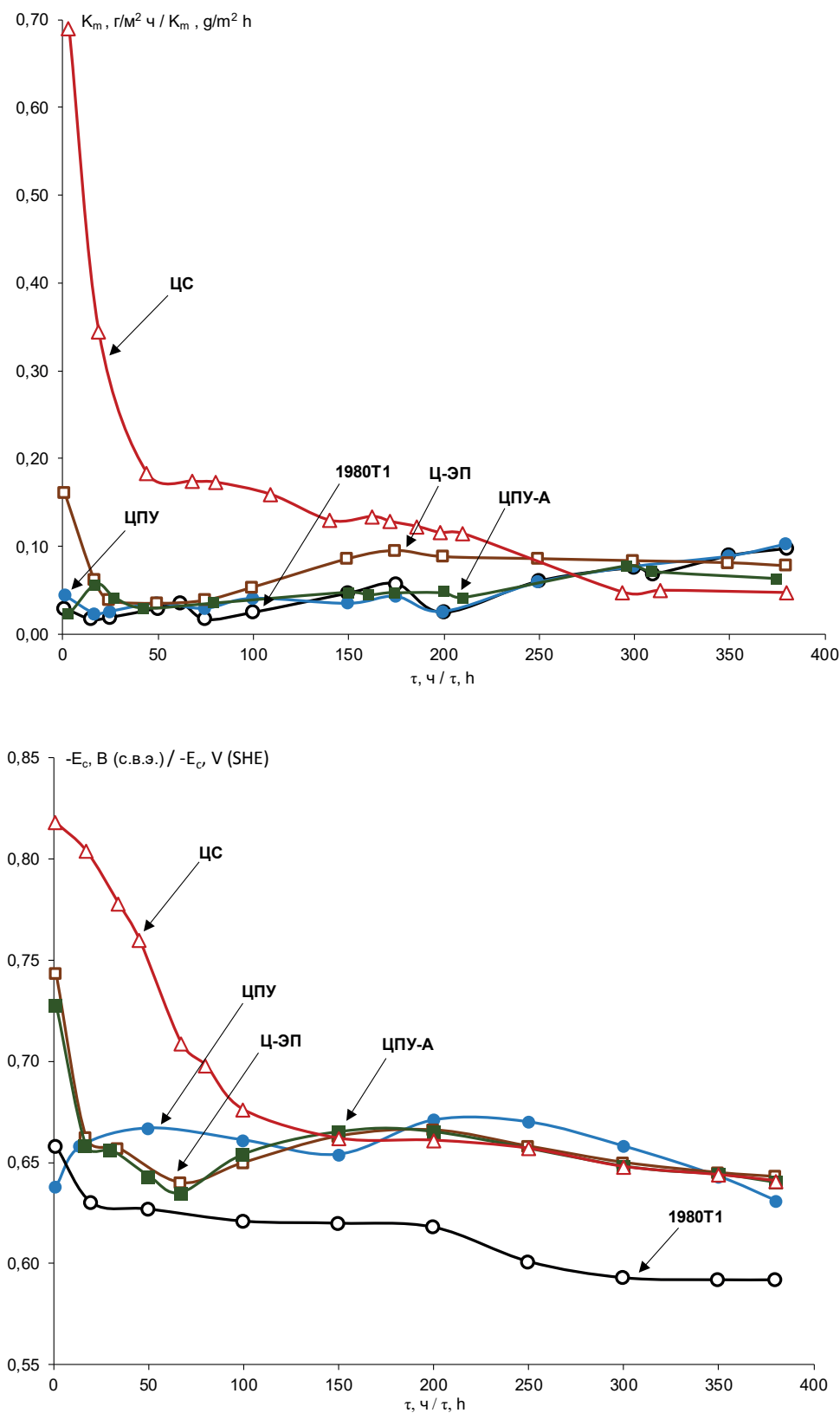


Рис. 1. Зависимости скорости (K_m) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий на алюминиевом сплаве 1980T1 в морской воде при 20 °C от времени выдержки

Fig. 1. Dependences of corrosion rate and corrosion potential of zinc-rich coatings on aluminium alloy 1980T1 in sea water at 20 °C from exposure time

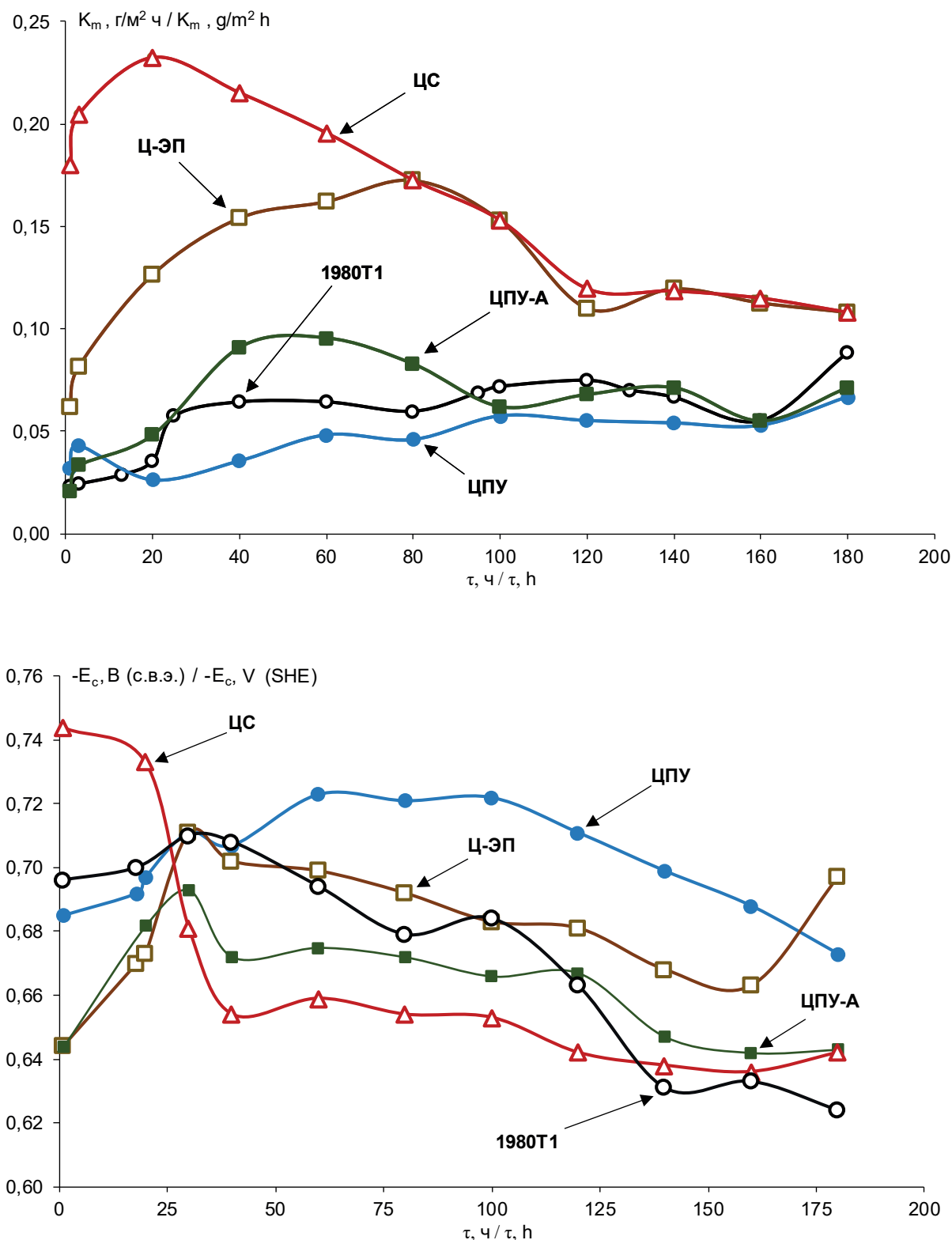


Рис. 2. Зависимости скорости (K_m) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий на алюминиевом сплаве 1980T1 в морской воде при 40 °C от времени выдержки

Fig. 2. Dependences of corrosion (K_m) rate and corrosion potential (E_c) of zinc-rich coatings on aluminium alloy 1980T1 in seawater at 40 °C from exposure time

однако за 40 ч облагораживается примерно на 100 мВ. Очевидно, это связано с более быстрым, чем при 20 °С, формированием катодного осадка, под слоем которого цинковый наполнитель должен сохранять свою протекторную способность.

В буровом растворе при 20 °С (рис. 3) K_m алюминиевого сплава 1980Т1 в начале испытаний очень высока, что связано со щелочным характером среды – 1,71 г/м²·ч – и снижается в ходе испытаний до 0,12 г/м²·ч. Средняя величина K_{cp} – 0,60 г/м²·ч. Соответственно E_c алюминия при 20 °С имеет высокое отрицательные значение -1,04 В в начале испытаний, которое незначительно облагораживается в среднем до -0,95 В в дальнейшем. Величины K_{cp} образцов с покрытиями ЦПУ, Ц-ЭП, ЦПУ-А и ЦС в буровом растворе при 20 °С снижаются с начальных высоких значений и далее стабилизируются. В среднем они были в 2,5...3 раза ниже, чем алюминия: 0,14; 0,19; 0,25 и 0,20 г/м²·ч соответственно. E_c покрытия ЦПУ через 100 ч совпадал с E_c алюминия, величины E_c остальных покрытий были примерно на 100 мВ положительнее вследствие блокирования поверхности цинкового наполнителя малорастворимыми продуктами коррозии цинка. Таким образом, в буровом растворе при 20 °С испытанные цинк-наполненные покрытия обеспечивают, в основном, барьерную защиту сплава 1980Т1.

В буровом растворе при 40 °С (рис. 4) K_m алюминиевого сплава 1980Т1 в начале испытаний остается высокой – 1,2 г/м²·ч, далее снижается, но в среднем выше, чем при 20 °С – 0,75 г/м²·ч. K_m покрытий ЦПУ и Ц-ЭП составила 0,44 и 0,37 г/м²·ч, покрытий с высоким содержанием цинка ЦПУ-А и ЦС-0,67 и 0,60 г/м²·ч соответственно. Таким образом, повышение температуры бурового раствора с 20 до 40 °С приводит к увеличению K_m покрытий в 2...3 раза. E_c алюминия при 40 °С в среднем составляет -1,02 В против -0,95 В при 20 °С. Величины E_c цинк-наполненных покрытий ЦПУ, Ц-ЭП и ЦС в этих условиях были в среднем на 20...30 мВ отрицательнее E_c алюминия, ЦПУ-А – на 80 мВ. Таким образом, величина протекторного действия испытанных покрытий невелика, скорость их коррозии весьма высока, поэтому в буровом

растворе при 40 °С они не обеспечивают эффективной противокоррозионной защиты сплава 1980Т1. Следует учитывать, однако, что такие высокие температуры растворов могут наблюдаться в атмосферных условиях тропической зоны и поверхностных водах. На глубине десятков и сотен метров температура воды быстро снижается, что приведет к значительному уменьшению скорости коррозии алюминия и защитных покрытий. Этот вопрос нуждается в дополнительном изучении.

В табл. 5 приведены средние значения скорости (K_{cp}) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий в морской воде и буровом растворе при 20 °С (380 ч) и 40 °С (180 ч). Следует заметить, что их величины не полностью отражают различия в протекторной способности и защитных свойствах этих покрытий ввиду сложности механизма их формирования [48]. Применение испытанных цинк-наполненных покрытий позволяет в ряде случаев снизить скорость общей коррозии алюминиевого сплава в морской воде и буровом растворе. Наибольший протекторный эффект обеспечивают покрытия ЦС – “Барьер-3П”. Это покрытие имеет повышенную скорость коррозии и более отрицательный потенциал коррозии в начальный период экспозиции в коррозионных средах, однако, при дальнейшей выдержке K_m быстро снижается вследствие формирования барьерного слоя продуктов взаимодействия цинкового наполнителя (катодного осадка в пористом покрытии) с коррозионной средой, которые заполняют поры покрытия и уплотняются со временем.

Для определения защитного действия цинк-силикатных покрытий необходимы более длительные коррозионные испытания, в том числе в натурных условиях. Особенно эффективно использование этих покрытий в качестве протекторного грунта для защитных изолирующих покрытий. Дополнительная защита сварных швов и поверхности труб в морской воде может быть также достигнута с использованием катодной защиты, металлизационных, протекторных покрытий, а в буровом растворе также необходимо изучить возможности снижения его рН и применения эффективных ингибиторов коррозии.

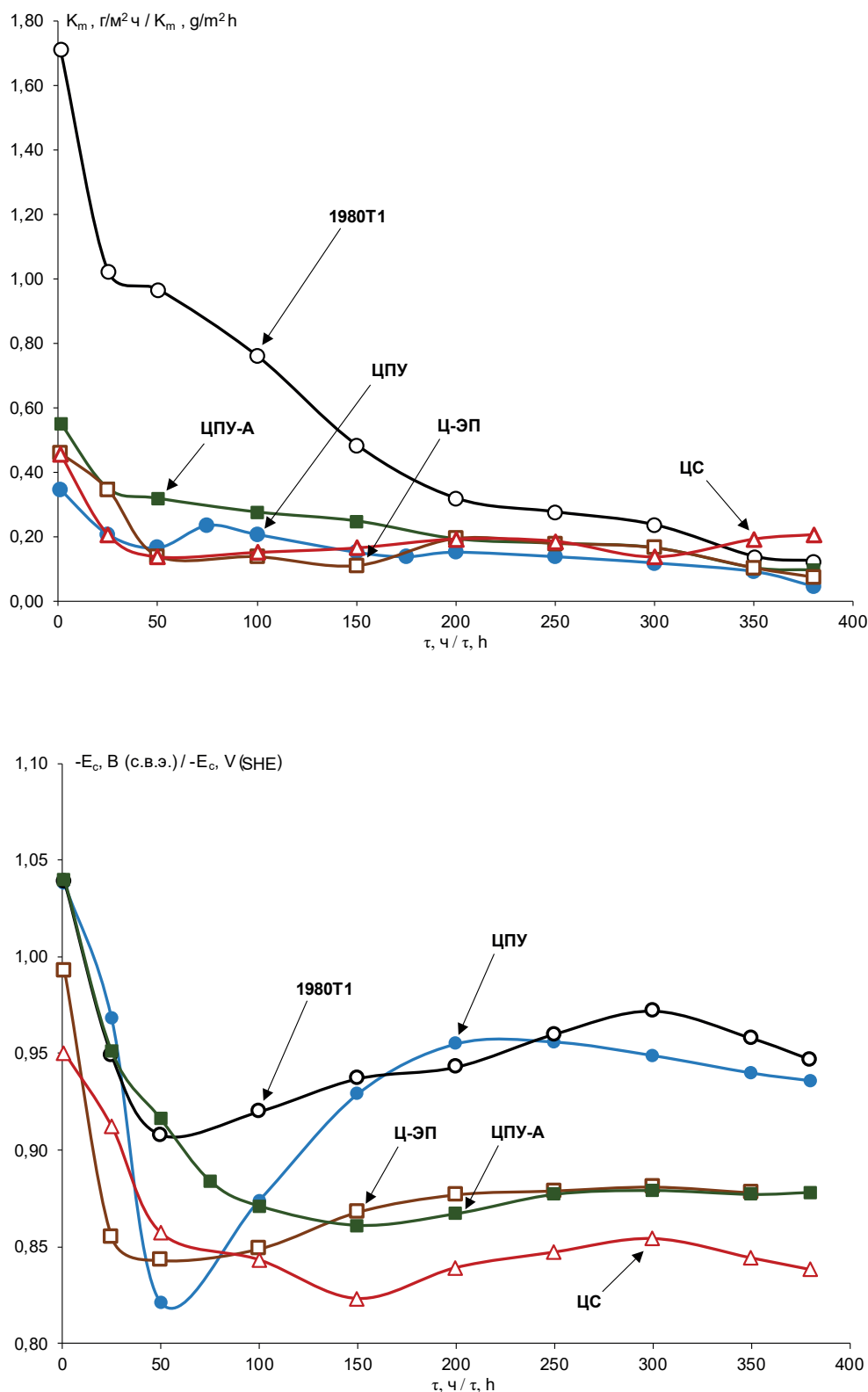


Рис. 3. Зависимости скорости (K_m) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий на алюминиевом сплаве 1980T1 в буровом растворе при 20 °C от времени выдержки

Fig. 3. Dependences of corrosion rate (K_m) and corrosion potential (E_c) of zinc-rich coatings on aluminium alloy 1980T1 in drilling liquid at 20 °C from exposure time

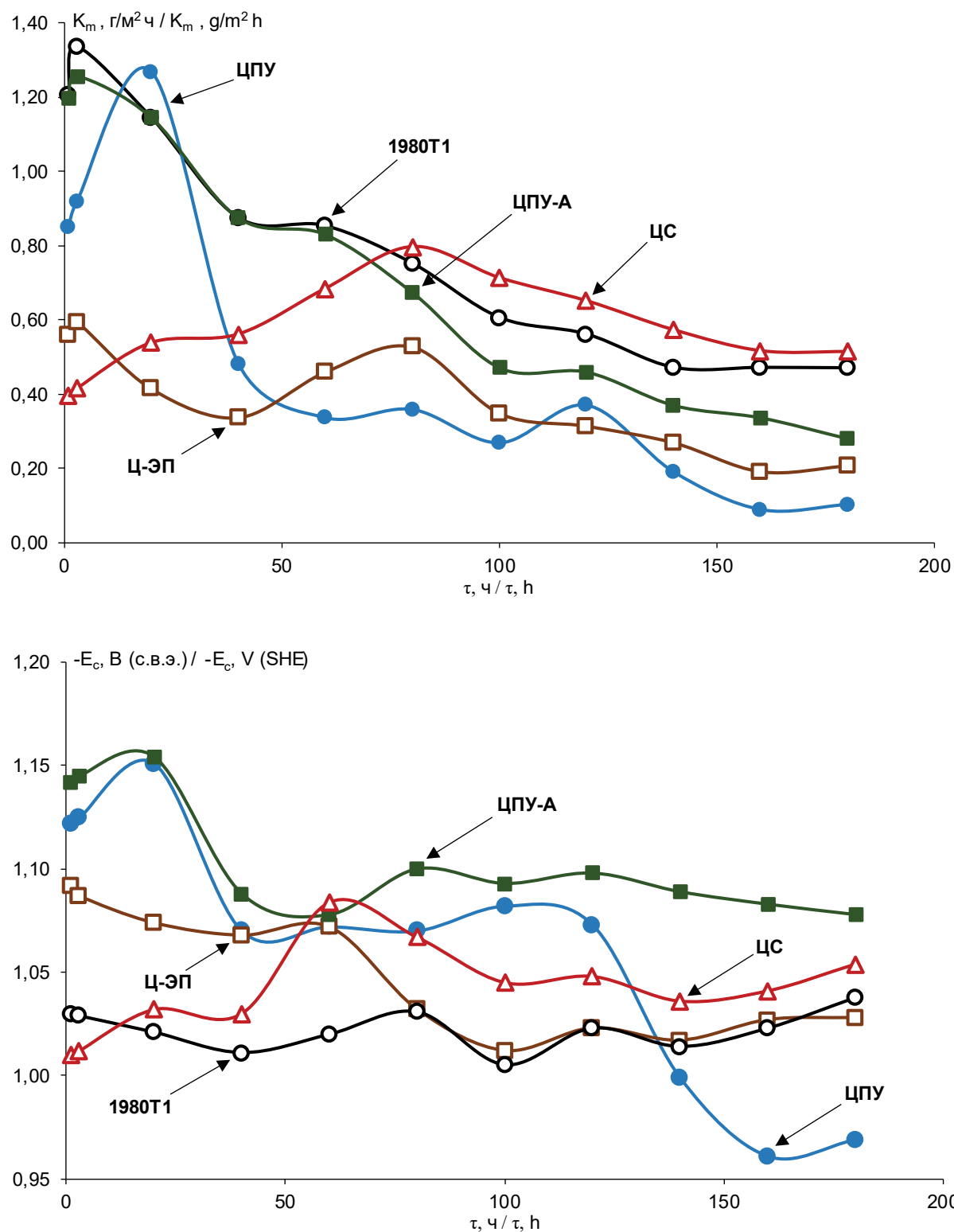


Рис. 4. Зависимости скорости (K_m) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий на алюминиевом сплаве 1980T1 от времени выдержки в буровом растворе при 40 °C

Fig. 4. Dependences of corrosion rate of zinc-rich coatings on aluminium alloy 1980T1 in drilling liquid at 40 °C from exposure time

Таблица 5. Средние значения скорости (K_{cp}) и потенциала коррозии (E_c) цинк-наполненных покрытий в морской воде и буровом растворе при 20 °С (380 ч) и 40 °С (180 ч)

Table 5. Average values of corrosion rate (K_m) and corrosion potential (E_c) of zinc-rich coatings in seawater and drilling mud at 20 °С (380 h) and 40 °С (180 h)

Тип покрытия / Coating type	Морская вода / Sea water				Буровой раствор / Drilling fluid			
	20 °С		40 °С		20 °С		40 °С	
	$K_{cp} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K_{av} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$-E_c$, В / $-E_c$, V	$K_{cp} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K_{av} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$-E_c$, В / $-E_c$, V	$K_{cp} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K_{av} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$-E_c$, В / $-E_c$, V	$K_{cp} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч / $K_{av} \cdot 10^3$, г/м ² ·ч	$-E_c$, В / $-E_c$, V
1980T1 / 1980T1	47	0,62	60	0,68	604	0,953	754	1,022
ЦПУ / CPU	49	0,66	47	0,70	144	0,934	439	1,057
Ц-ЭП / C-EP	76	0,66	124	0,68	191	0,880	366	1,044
ЦПУ-А / CPU-A	48	0,66	64	0,66	248	0,886	670	1,101
ЦС / CA	175	0,69	165	0,67	204	0,860	596	1,045

Выводы

1. Изучена коррозионная стойкость высокопрочного алюминиевого сплава 1980T1, применяемого для изготовления райзера, в морской воде и буровом растворе, эффективность его защиты цинк-наполненными покрытиями с применением методов поляризационного сопротивления, потенциометрии, а также оценки внешнего вида в ходе ускоренных коррозионных испытаний.

2. В морской воде при 20 и 40 °С сплав 1980T1 относится к стойким материалам (K_{cp} – 0,047 и 0,057 г/м²·ч), 3...4 балл по ГОСТ 5272-90, в ходе испытаний скорость коррозии сплава без покрытий постепенно увеличивается вследствие питтингообразования, в буровом растворе при 20 и 40 °С она возрастает более, чем в 10 раз (K_{cp} сплава – 0,60 и 0,75 г/м²·ч, пониженностойкий, 6 балл), что связано со щелочным характером среды. Наблюдается интенсивная сплошная коррозия, крупные питтинги, язва на границе шва.

3. Зависимости K_m покрытий ЦПУ, ЦПУ-А и алюминия от времени экспозиции в морской

воде при 20 °С близки – K_{cp} около 0,05 г/м²·ч, покрытий Ц-ЭП и ЦС – 0,076 и 0,176 г/м²·ч. В буровом растворе при 20 °С K_{cp} покрытий ЦПУ, Ц-ЭП, ЦПУ-А и ЦС были в 2,5...4 раза ниже, чем алюминия: 0,14; 0,19; 0,25 и 0,20 г/м²·ч соответственно (пониженностойкие, 5 балл). В буровом растворе при 40 °С K_{cp} покрытий ЦПУ и Ц-ЭП составила 0,44 и 0,37 г/м²·ч (пониженностойкие, 5 балл), покрытий ЦПУ-А и ЦС – 0,67 и 0,60 г/м²·ч соответственно (пониженностойкие, 6 балл). Повышение температуры бурового раствора с 20 до 40 °С приводит к увеличению K_{cp} покрытий в 2...3 раза.

4. После 30 сут выдержки в морской воде и буровом растворе при 20 °С покрытие ЦПУ отслоилось на 40...70%, под покрытием наблюдался интенсивный питтинг. На покрытии Ц-ЭП наблюдались пузыри по всей поверхности. Покрытия с высоким содержанием цинка – ЦС и ЦПУ-А, имели лишь небольшие по площади отслоения в зоне сварного шва.

5. В морской воде при 20...40 °С и буровом растворе при 20 °С покрытие ЦС на

алюминии имеет наибольшую протекторную способность, покрытия ЦПУ, ЦПУ-А и Ц-ЭП – незначительный защитный эффект.

6. Сварной шов сплава 1980T1 представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент в связи с отличием его химического состава и структуры от остальной части трубы, что приводит к интенсивному локальному разрушению шва и околошовной зоны при испытаниях сплава 1980T1 в морской воде и буровом растворе.

7. Дополнительная защита сварных швов и поверхности труб в морской воде может быть достигнута с использованием катодной защиты, изолирующих, металлизационных, протекторных покрытий, а в буровом растворе также необходимо изучить возможности снижения его pH и применения эффективных ингибиторов коррозии.

Литература

1. Синявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. – М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
2. Выгодский Б.С., Подражанский А.М., Гелфгат М.А., Аликин Р. С. Индрупский Д.Й. Алюминиевая компоновка райзера // Патент RU 2457313. – 2012.
3. Bird M.F., Smith H. M., Bowley C. V. Protection of offshore structures against corrosion. Pap. № 213 // Corrosion'89, New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989. Houston (Tex.): NACE. – 1989. – P. 9.
4. Крохмальный А.М., Зинь И.Н., Нагиева Я.М., Курбанова Р.А. Влияние полистирольных покрытий на сопротивление коррозионной усталости стали 09Г2С в морской среде // Физ.-хим. мех. матер. – 1990. – Т. 26, № 5. – С. 114-115.
5. Bush H.E., Donham James E., Alkire John D., Ibarra S., Stastny T. M., Place M.C. Problems encountered and protective measures // Metals Handbook. – 1989. – Vol. 13. – P. 1245-1259.
6. Engineered solutions for riser pipe expansion // Anti-Corros. Meth. and Mater. – 1990. – V. 37, № 12. – P. 16-17.
7. Swidzinski M.A. Offshore protection: painting for a 20-year // J. Prot. Coat. and Linings. – 1997. – V. 14, № 5. – P. 46-53.
8. Jackson K. Recent advances in water-borne protective coatings // Surface Coat.

Int. – 1999 – V. 82. – № 7. – P. 340-343

9. Gas production platform uses rubber lining to combat corrosive seawater // Anti-Corros. Meth. and Mater. – 1999. – V. 46, № 5. – P. 378.

10. Frieze Karl-Rudolf. Offshore-Anlagen Feuchte droht // Isoliertechnik – 1999. – V. 25, № 4. – P. 4-5.

11. Winkel John. Ekofisk. Economic performance of glass fiber reinforced plastic (GRP) piping at Ekofisk // Solut. Ind. Corros. Probl. Sandefjord, 7-9 June, 1993. Houston (Tex.) – P. 43/1-43/10.

12. Kane R.D., Wilhelm S.M., Asperger R.G., Schofield M.J. Options for mitigation of internal corrosion of offshore production systems // Solut. Ind. Corros. Probl., Sandefjord, 7-9 June, 1993. Houston (Tex.)

13. Fisher K.P., Thomason W.H. Review of corrosion protection of submerged thermally insulated pipelines // Eng. Solut. Ind. Corros. Probl., Sandefjord, 7-9 June, 1993. Houston (Tex.) – P. 34/1-34/11.

14. Saetre O. Use of composite materials on offshore platforms. Corros. Contr. Low-Cost Reliab // 12th Int. Corros. Congr., Houston, Tex., Sept. 19-24, 1993: Proceedings. Vol. 4 Houston (Tex.). – P. 2529-2536.

15. Rocbuck A.H., Conlin T.M. Broussard Durwood. 21Offshore coatings work // Maintain. Struct. Coat. Proc. SSPC, Long Beach, Nov. 10 - 13, 1991. Pittsburg (Pa). – P. 319-328.

16. Miley J. Stingray. Pipeline replaces protection on gas risers in splash zone // Offshore Int. – 1995. – V. 55, № 5. – P. 124-126.

17. Keith G. Sheppard, Sunil Patel, Mukesh Taneja, and Rolf Weil. Comparisons of Several Accelerated Corrosiveness Test Methods for Thermal Insulating Materials // Corrosion of Metals Under Thermal Insulation - ASTM STP 880, W.I.Pollock, J.M. Barnhart, Eds., ASTM, Philadelphia. – 1985. – P. 220-230.

18. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Олейник С.В., Новиков С.Л., Андрианова Т.Ю. // Межотраслевой научно-технический сборник "Научно-технические достижения." – 1990. – № 2. – С. 44.

19. Andrejew N., Iwanow J., Kuznecow J., Olejnik S., Stezala S., Wlodarczyk S // Powloki ochronne – 1988. – № 4(92). – P. 9-13.

20. Фокин М.Н., Ломакина С.В., Целых О.Г., Шатова Т.С., Трубецкая Л.Ф. Исследование

особенностей коррозионного и электрохимического поведения алюминиевых сплавов и разработка мер защиты применительно к опреснительным установкам // Защита металлов. – Т. 29. – № 3. – 1993. – С. 346.

21. Ломакина С.В., Олейник С.В., Шатова Т.С., Целых О.Г. // Межотраслевой научно-технический сборник “Научно-технические достижения”. – 1993. – № 4. – С. 25.

22. Lomakina S.V., Shatova T.S., Kazansky L.P. Heteropoly anions as corrosion inhibitors for aluminium in high temperature water // Corr. Sci. – 1994. – V. 36, № 9. – P. 1645-1651.

23. Ершов Б.Г., Сухов М.Л., Карташов Н.И., Спицын В.И. // Известия АН СССР. – М., 1981. – № 6. – С. 1212.

24. Информация об основных направлениях деятельности Института физической химии РАН // Практика противокоррозионной защиты. – 1998. – № 1. – С. 9-19.

25. Dewitte M., VanPeteghem A. P., Wetlinck E. A new generation of corrosion protective coating // Wire J. Int. – 1990. – V. 23, № 5. – P. 30, 32, 35-36, 38, 40.

26. Rosbrook T., Thomason W. H., Byrd J. D. A review of the performance of flame sprayed aluminum coatings used on subsea components // Pap. N624 Corrosion'89, New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989. Houston (Tex): NACE. – 1989. – 9 p.

27. J.F. Delahunt, N. Nakachi Long Term Economic Protection with One-Coat of Inorganic Zinc-Rich // J. Prot. Coat. And Linings. – 1989. – V. 6, № 2. – P. 48-53.

28. B. del Amo, C.A. Gludice. Influence of some variables on behavior of zinc-rich paints based on ethyl silicate and epoxy binders // CI-DEPRINT (CIC-CONICET)-Anales, Argentina – 1990. – P. 2347-2356.

29. Belisle S.R., Dufreshe G.S. Nishimura. Seven-and eight-year performance data for zinc-based coatings in pulp and paper mills // 6th Int. Symp. Corros. Pulp and Pap. Ind., Helsinki, Aug. 29-Sept. 1. – 1989. – P. 95-108.

30. Вигант Г.Т., Захарова Н.Н., Митягин В.А., Петрова Г.Л. Цинк-силикатные покрытия для внутренней защиты емкостей для светлых нефтепродуктов // Защита металлов. – 1989. – Т. 25, № 6. – С. 989-992.

31. Thomson P.G., Boyd J.L. Results of Inorganic Zinc Silicate Drill Pipe Coating System // The Ocean Drilling Program. Materials Per-

formance. – Aug. 1990. – P. 68-72.

32. Dukic L. Field Testing the Durability of One-Component and Two-Component Zinc Silicate Coatings // Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ASTM STP 947, W. B. Harding and G. A. Di Bari, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia. – 1987. – P. 235-245.

33. Xiahong J., Chenge Z. The Evaluation of performance of coating systems for heavy corrosion zone of offshore platforms // Corros. and Corros. Contr. Offshore and Mar. Constr.: Proc. Int. Conf., Xiamen, Sept. 6-9, 1988. – Beijing, 1989.

34. Фришберг И.В., Юркина Л.П., Субботина О.Ю., Посохин Ю.П. Современные отечественные цинкнаполненные краски. Опыт их применения // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 2. – С. 8-13.

35. Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Гончаров В.Л., Акользин А.П. Перспективы использования электродиализного метода получения связующего цинк-силикатных покрытий // Практика противокоррозионной защиты. – 1996. – № 1. – С. 10-15.

36. Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Акользин А.П. Электродиализная установка для производства высокомолекулярного жидкого стекла-связующего цинк-наполненных грунтовок для долговременной защиты оборудования ТЭК от коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 1998. – № 1(7). – С. 26-29.

37. Ануфриев Н.Г., Гончаров В.Л., Иванов А.М., Акользин А.П. Новая технология производства связующего цинк-силикатных красок // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 4. – С. 7-10.

38. J.R. Coke. Protective coatings for offshore equipment and structures // Corrosion –89, New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989. – Paper № 215.

39. Ануфриев Н.Г., Олейник С.В., Акользин А.П. Изучение возможности применения цинк-наполненных кремнийорганических красок в жестких условиях // Практика противокоррозионной защиты. – 1997. – № 4(6). – С. 5-11.

40. Синявский В.С., Калинин В.Д. Алюминиевые сплавы и электрохимическая защита для обеспечения долговечности труб при добыче нефти // Технология легких

сплавов. – 1997. – № 6.

41. Corrosion protection for industry in Scotland // *Anti-Corros. Meth. and Mater.* – 1991. – V. 38, № 4. – P. 10-11.

42. Corneliusen Odd. A look in to the future for environmentally friendly high performance coatings for off shore structures in the North Sea End. Solutt // *Ind. Corros. Probl.*, Sandefjord, 7 - 9 June, 1993. Houston (Tex.) – 1993. – P. 31/1.

43. Greig Andrew. Developments related to the supply & application of coatings in Norway 1984 – 1994 // *Corros. Manag.* – 1995. – № 5. – P. 16-18.

44. Bohr-Riser aus Titanlegierungen für Nordsee-Plattform // *Werkst. und Korros.* – 1994. – V. 45, № 11. – P. 624-625.

45. Osman M.M., Khamis E., Hefny A.F., Michael A. Corrosion Inhibition of Steel by Triazolines in Saline Water // *Anti-Corros. Meth. and Mater.* – 1994. – V. 41, № 2. – С. 15-20.

46. Горынин И.В., Кузьмин Ю.Л., Легостаев Ю.Л., Малышевский В.А., Макаров Э.Ф. Способ защиты от эрозионно-коррозионного разрушения морских сооружений добычи нефти и газа в ледовых условиях. Пат. 2070620 Россия, МПК 6С23F 13/02. ЦНИИ констр. мат-лов “Прометей”. N 93026234/02; Заявл. 07.05.93; Оpubл. 20.12.96, Бюл. № 35.

47. Рыженков В.А., Погорелов С.И., Нарядкина Н.А., Ануфриев Н.Г., Кузнецова Н.Ю. Определение эффективности применения метода линейного поляризационного сопротивления // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2012. – № 2(64). – С. 42-47.

48. Орлов В.А. Цинк-силикатные покрытия. – М.: Машиностроение. – 1984 – 104 с.

49. Ануфриев Н.Г., Акользин А.П. Особенности применения цинк-силикатных защитных покрытий на стали // *Практика противокоррозионной защиты.* – 2010. – № 2(56). – С. 4-17.

References

1. Sinyavsky, V. S., Valkov, V. D., & Kalinin, V. D. (1986). *Corrosion and protection of aluminum alloys*. Moscow: Metallurgy.

2. Vygodsky, B. S., Podrazhansky, A. M., Gelfgat, M. A., Alikin, R. S. & Indrupsky, D. Y. (2012). *Aluminum riser assembly*. Patent RU 2457313.

3. Bird, M. F., Smith, H. M., & Bowley, C. V. (1989). Protection of offshore structures

against corrosion. Pap. No. 213. *Corrosion'89*, New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989. Houston (Tex.): NACE. 9.

4. Krokhmalny, A. M., Zin, I. N., Nagieva, Ya. M., & Kurbanova, R. A. (1990). Influence of polystyrene coatings on the corrosion fatigue resistance of steel 09G2S in the marine environment. *Phys.-chem. fur. mater.*, 26(5), 114-115.

5. Bush, H. E., Donham, James E., Alkire, John D., Ibarra, S., Stastny, T. M., & Place, M. C. (1989). Problems encountered and protective measures. *Metal Handbook*, 13, 1245-1259.

6. Engineered solutions for riser pipe expansion. (1990). *Anti-Corros. Meth. and mater.* 37(12), 16-17.

7. Swidzinski M. A. Offshore protection: painting for a 20-year (1997). *Prot. Coat. and Linings*, 14(5), 46-53.

8. Jackson, K. (1999). Recent advances in water-borne protective coatings. *Surface coat. Int.* 82(7), 340-343

9. Gas production platform uses rubber lining to combat corrosive seawater. (1999). *Anti-Corros. Meth. and mater*, 46(5), 378.

10. Friese, Karl-Rudolf. Offshore Anlagen Feuchte droht. (1999). *Isoliertechnik*, 25(4), 4-5.

11. Winkel, John Ekofisk. (1993). Economic performance of glass fiber reinforced plastic (GRP) piping at Ekofisk. *Solut. Ind. corros. Probl.* Sandefjord, 7-9 June, 1993. Houston (Tex.) 43/1-43/10.

12. Kane, R. D., Wilhelm, S. M., Asperger, R. G., & Schofield, M. J. (1993). Options for mitigation of internal corrosion of offshore production systems. *Solut. Ind. corros. Probl.*, Sandefjord, 7-9 June, 1993. Houston (Tex.)

13. Fisher, K. P., Thomason, W. H. (1993). Review of corrosion protection of submerged thermally insulated pipelines. *Eng. Solut. Ind. corros. Probl.*, Sandefjord, 7 – 9 June, 1993. Houston (Tex.) - 34/1-34/11.

14. Saetre, O. (1993). Use of composite materials on offshore platforms. *corros. contr. Low Cost Reliab. 12th Int. corros. Congr.*, Houston, Tex., Sept. 19-24, 1993: Proceedings. 4. Houston (Tex.). 2529-2536.

15. Rocbuck, A. H., Conlin, T. M. Broussard Durwood. (1991). 21 Offshore coatings work. *Maintain. Struct. Coat. Proc. SSPC*, Long Beach, Nov. 10-13, 1991. Pittsburgh (Pa), 319-328

16. Miley, J. Stingray. (1995). Pipeline replaces protection on gas risers in splash zone. *Offshore Int.* 55(5), 124-126.
17. Keith, G. Sheppard, Sunil Patel, Mukesh Taneja, and Rolf Weil. (1985). Comparisons of Several Accelerated Corrosiveness Test Methods for Thermal Insulating Materials. *Corrosion of Metals Under Thermal Insulation*. ASTM STP 880, W.I. Pollock, J.M. Barnhart, Eds., ASTM, Philadelphia, 220-230.
18. Kuznetsov, Yu. I., Andreev, N. N., Oleinik, S. V., Novikov, S. L., & Andrianova, T. Yu. (1990). *Scientific and technical achievements*, (2), 44.
19. Andrejew, N., Iwanow, J., Kuznecow, J., Olejnik, S., Stezala, S., & Wlodarczyk, S. (1998). *Powloki ochronne*, 4(92), 9-13.
20. Fokin, M. N., Lomakina, S. V., Tselykh, O. G., Shatova, T. S., & Trubetskaya, L. F. (1993). Study of the features of the corrosion and electrochemical behavior of aluminum alloys and the development of protection measures in relation to desalination plants. *Protection of metals*, 29(3), 346.
21. Lomakina, S. V., Oleinik, S. V., Shatova, T. S., & Tselykh, O. G. (1993). *Scientific and technical achievements*, (4), 25.
22. Lomakina, S. V., Shatova, T. S., & Kazansky, L. P. (1994). Heteropoly anions as corrosion inhibitors for aluminum in high temperature water. *Corr. Sci.*, 36(9), 1645-1651.
23. Ershov, B. G., Sukhov, M. L., Kartashov, N. I., Spitsyn, V. I. (1981). *Proceedings of the Academy of Sciences of the USSR*, (6), 1212.
24. Information about the main activities of the Institute of Physical Chemistry of the Russian Academy of Sciences (1998). *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 9-19.
25. Dewitte, M., VanPeteghem, A. P., & Wetlinck E. A new generation of corrosion protective coating. *Wire J. Int.*, 23(5), 30, 32, 35-36, 38, 40.
26. Rosbrook, T., Thomason, W. H., & Byrd, J. D. (1989). A review of the performance of flame sprayed aluminum coatings used on subsea components. *Pap. N624 Corrosion'89*, New Orleans, La, Apr. 17-21, 1989. Houston (Tex): NACE., 9.
27. Delahunt, J. F., Nakachi, N. (1989). Long Term Economic Protection with One-Coat of Inorganic Zinc-Rich. *J. Prot. Coat. And Linings*. 6(2), 48-53.
28. B. del Amo, C.A. Gludice. (1990). Influence of some variables on behavior of zinc-rich paints based on ethyl silicate and epoxy binders. *CIDEPRINT (CIC-CONICET)* - Anales, Argentina, 2347-2356.
29. Belisle, S., Dufreshe, R., Nishimura, G. S. (1989). Seven-and eight-year performance data for zinc-based coatings in pulp and paper mills. *6th Int. Symp. Corros. Pulp and Pap. Ind.*, Helsinki, Aug. 29-Sept. 1, 1989. 95-108.
30. Vigant, G. T., Zakharova, N. N., Mityagin, V. A., & Petrova, G. L. (1989). Zinc-silicate coatings for internal protection of tanks for light oil products. *Protection of metals*, 25(6), 989-992.
31. Thomson, P. G., Boyd, J. L. (1990). Results of Inorganic Zinc Silicate Drill Pipe Coating System. *The Ocean Drilling Program. materials performance*, Aug. 1990, 68-72.
32. Dukis, L. (1987). Field Testing the Durability of One-Component and Two-Component Zinc Silicate Coatings. Testing of Metallic and Inorganic Coatings, ASTM STP 947, W. B. Harding and G. A. Di Bari, Eds., *American Society for Testing and Materials*, Philadelphia. 235-245.
33. Xiahong, J., Chenge, Z. (1989). The Evaluation of performance of coating systems for heavy corrosion zone of offshore platforms. *Corros. and Corros. contr. Offshore and Mar. Constr.: Proc. Int. Conf.*, Xiamen, Sept. 6-9, 1988, Beijing, 1989.
34. Frishberg, I. V., Yurkina, L. P., Subbotina, O. Yu., & Posokhin, Yu. P. (1997). Modern domestic zinc-rich paints. Experience in their application. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, (2), 8-13.
35. Anufriev, N. G., Oleinik, S. V., Goncharov, V. L., & Akolzin, A. P. (1996). Prospects for the use of the electrodialysis method for obtaining a binder for zinc-silicate coatings. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, (1), 10-15.
36. Anufriev, N. G., Oleinik, S. V., & Akolzin, A. P. (1998). Electrodialysis plant for the production of high-modulus liquid glass-binding zinc-filled primers for long-term protection of fuel and energy complex equipment from corrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 7(1), 26-29.
37. Anufriev, N. G., Goncharov, V. L., Ivanov, A. M., & Akolzin, A. P. (2001). New technology for the production of binder zinc-silicate paints. *Paints and varnishes and their application*, (4),



7-10.

38. Coke, J. R. (1989). Protective coatings for offshore equipment and structures. *Corrosion-89*, New Orleans, La, Apr.17-21, 1989, 215.

39. Anufriev, N. G., Oleinik, S. V., & Akolzin, A. P. (1997). Study of the possibility of using zinc-filled organosilicon paints in harsh conditions. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 6(4), 5-11.

40. Sinyavsky, V. S., Kalinin, V. D. (1997). Aluminum alloys and electrochemical protection to ensure the durability of pipes in oil production. *Technology of light alloys*, (6).

41. Corrosion protection for industry in Scotland. (1991). *Anti-Corros. Meth. and mater.*, 38(4), 10-11.

42. Corneliussen Odd. A look in to the future for environmentally friendly high performance coatings for off shore structures in the North Sea End. Solut. (1993). *Ind. corros. Probl.*, Sandefjord, 7 - 9 June, 1993. Houston (Tex.), 31/1.

43. Greig, Andrew. (1995). Developments related to the supply & application of coatings in Norway 1984 – 1994. *Corros. Manag*, (5), 16-18.

44. Bohr-Riser aus Titanlegierungen für

Nordsee-Plattform. (1994). *Werkst. and Korros*, 45(11), 624-625.

45. Osman, M. M., Khamis, E., Hefny, A. F., & Michael, A. (1994). Corrosion Inhibition of Steel by Triazolidines in Saline Water. *Anti-Corros. Meth. and mater*, 41(2), 15-20.

46. Gorynin, I. V., Kuzmin, Yu. L., Legostaev, Yu. L., Malyshevsky, V. A., & Makarov, E. F. *Method of protection against erosion-corrosion destruction of offshore facilities for oil and gas production in ice conditions*. Pat. 2070620 Russia, IPC 6C23F 13/02. Central Research Institute of Design mat-lov "Prometheus". N 93026234/02; Appl. 05/07/93; Published 20.12.96, Bull. No. 35.

47. Ryzhenkov, V. A., Pogorelov, S. I., Naryadkina, N. A., Anufriev, N. G., & Kuznetsova, N. Yu. (2012). Determination of the effectiveness of the application of the method of linear polarization resistance. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 2(64), 42-47.

48. Orlov, V. A. (1984). *Zinc-silicate coatings*. Moscow: Mechanical engineering.

49. Anufriev, N. G., Akolzin, A. P. (2010). Features of the use of zinc-silicate protective coatings on steel. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 56(2), 4-17.

Информация об авторах

Ануфриев Николай Геннадиевич, к.х.н., в.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Кузенков Юрий Александрович, к.х.н., заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Nikolay G. Anufriev, Ph.D. in Chemistry, leading researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation

Yuri A. Kuzenkov, Ph.D. in Chemical sciences, Head of the Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS, Moscow, Russian Federation



**ОБОРУДОВАНИЕ
НЕФТЕГАЗОДОБЫЧИ
И НЕФТЕГАЗОПЕРЕРАБОТКИ -
КОРРОЗИЯ И ЗАЩИТА**

**EQUIPMENT FOR OIL AND GAS
PRODUCTION AND OIL AND GAS
PROCESSING – CORROSION AND
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2.

**Оценка влияния различных факторов на коррозию сталей
при конденсации влаги в условиях
транспортировки коррозионно-агрессивного газа**

К.А. Ибатуллин, Р.К. Вагапов ✉

ООО «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий – Газпром ВНИИГАЗ»,
142717, Российская федерация, Московская обл., г.о. Ленинский, п. Развилка, проезд Проектируе-
мый № 5537, здание 15, строение 1

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Аннотация. Проблема внутренней коррозии является актуальной проблемой при транспортировке по газопро-
водам добываемой продукции с присутствием коррозионно-агрессивных компонентов. Наличие в добываемом
газе CO_2 или H_2S в сочетании с присутствием конденсационной воды, а также ряд иных факторов, стимулирую-
ют интенсивное развитие углекислотной или сероводородной коррозии локального характера. Для определения
предельных скоростей локальной коррозии выполнены коррозионные испытания в условиях конденсации влаги,
которая проявляется, когда возникает градиент температур и происходит быстрое охлаждение транспортируе-
мого газа. Выполнены исследования по оценке влияния основных эксплуатационных факторов на коррозионные
процессы при конденсации влаги на внутренней поверхности газопровода: влажности, температуры, типа стали,
наличия сварного шва и присутствия спирта, моноэтиленгликоля и кислотных сред. Установлено, что многие вы-
шеперечисленные коррозионные параметры ускоряют локальную коррозию углеродистых и низколегированных
сталей, скорость развития которой достигает нескольких мм/год. Определено, что скорость развития коррози-
онных процессов при конденсации водно-гликолевого и водно-спиртового растворов зависит от количества и
состава конденсирующейся на металлической поверхности жидкости. Высоколегированная сталь 12X18H10T (с
18% Cr) показала стойкость к условиям коррозии при конденсации влаги.

Ключевые слова: углекислотная коррозия, сероводородная коррозия, локальная коррозия, конденсация
влаги, скорость коррозии.

Для цитирования: Ибатуллин К.А., Вагапов Р.К. Оценка влияния различных факторов на коррозию сталей при
конденсации влаги в условиях транспортировки коррозионно-агрессивного газа // Практика противокоррозионной за-
щиты. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 31-46. doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2.

Статья получена: 20.06.2022, опубликована 01.09.2022.

**Evaluation of the influence of various factors on the corrosion of steels
during moisture condensation under
the conditions of transportation of a corrosive gas**

K.A. Ibatullin, R.K. Vagapov ✉

LLC Gazprom VNIIGAZ,
15, Proyektiruyemy proyezd №5537, bld. 1, Razvilka, Leninsky municip.,
Moscow region, 142717, Russian Federation

e-mail: R_Vagapov@vniigaz.gazprom.ru

Abstract. The problem of internal corrosion is an urgent problem in the transportation of produced products
with the presence of corrosive-aggressive components through gas pipelines. The presence of CO_2 or H_2S in the
produced gas in combination with the presence of condensation water, as well as a number of other factors,
stimulates the intensive development of carbon dioxide or hydrogen sulfide corrosion of a local nature. To
determine the limiting rates of local corrosion, corrosion tests were performed under conditions of moisture
condensation, which occurs when a temperature gradient occurs and the transported gas is rapidly cooled. A
study was carried out to assess the influence of the main operational factors on corrosion processes during
moisture condensation on the inner surface of the gas pipeline: humidity, temperature, type of steel, the presence
of a weld and the presence of alcohol, monoethylene glycol and acidic environments. It has been established
that many of the above corrosion parameters accelerate local corrosion of carbon and low alloy steels, the

development rate of which reaches up to several mm/year. It has been determined that the rate of development of corrosion processes during the condensation of water-glycol and water-alcohol solutions depends on the amount and composition of the liquid condensing on the metal surface. High-alloy steel 12X18H10T (with 18% Cr) showed resistance to corrosion conditions during moisture condensation.

Keywords: carbon dioxide corrosion, hydrogen sulfide corrosion, local corrosion, moisture condensation, corrosion rate.

For citation: Ibatullin, K. A., Vagapov, R. K. (2022). Evaluation of the Influence of Various Factors on the Corrosion of Steels during Moisture Condensation under the Conditions of Transportation of a Corrosive Gas. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(3), 31-46. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-2.

Received: June 20, 2022. Published: September 01, 2022.

Введение

На газовых объектах уделяется повышенное внимание проблемам обеспечения безопасности и долговечности трубопроводных систем, изготовленных преимущественно из углеродистых или низколегированных сталей [1, 2]. Одним из основных рисков является опасность развития внутренней коррозии по причине присутствия в добываемых флюидах H_2S и CO_2 , и при участии дополнительных коррозионных факторов (присутствия воды, повышенных температур и др.). На современном этапе многие газопроводы эксплуатируются в условиях повышенных количеств CO_2 [3, 4] или H_2S [5-7]. Основную опасность для стальных трубопроводов в таких условиях представляет высокая степень локализации коррозионных дефектов [3, 8, 9]. Дополнительным коррозионно-опасным последствием в присутствии H_2S является наводороживание с последующим сероводородным растрескиванием трубы.

На газовых объектах, коррозионные условия которых отличаются от нефтяных, можно выделить несколько основных зон образования коррозии [10]:

- нижняя часть трубы при скоплении влаги (bottom-of-line corrosion (BOL));
- верхняя часть трубы при конденсации влаги (top-of-line corrosion (TOL));
- места скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны, перепад высот и т. д.).

В основном, при изучении коррозии, в том числе и для объектов добычи и транспортировки углеводородного сырья, внимание уделяется коррозионным процессам в водной фазе (BOL коррозия) [11, 12]. Особыми являются проявления TOL по коррозионному поведению материалов в условиях, воспроизводящих образование конденсационной воды в процессе транспорта газа, которые ограниченно изучены применительно

к российским газовым объектам. Проведенный нами анализ показал, что исследование TOL коррозии преимущественно отражено в работах зарубежных авторов [8, 13-15].

В статье нами было уделено внимание TOL коррозии, для начала протекания которой необходимы высокое влагосодержание газа и создание термобарических условий для выделения воды из газовой среды и конденсации ее на внутренней поверхности верхней части трубы. Как было показано ранее [9, 10], TOL воздействие на стальной поверхности проявляется в виде локальных дефектов: питтингов и/или язвенных поражений, формирующихся при развитии и соединении друг с другом отдельных (одиночных) питтингов. При конденсации влаги отличительной характеристикой является локализация коррозионных процессов, что делает TOL коррозию опасной по отношению к трубопроводам и требующей детального рассмотрения. Коррозионные факторы при проведении TOL испытаний были выбраны с учетом эксплуатационных условий российских газовых объектов при сероводородной (СВК) и углекислотной (УКК) коррозиях.

Методика проведения испытаний

При планировании и проведении испытаний в газовой среде при УКК в условиях конденсации влаги за основу были взяты испытания, описанные в [16] для атмосферных испытаний при конденсации влаги. Коррозионными ячейками служили стеклянные эксикаторы объемом до 8 дм³. Внутри размещали стеклянные трубки («холодильники»), по которым пропускали охладитель (для снижения температуры до 10...15 °С). Для создания насыщенного водяного пара в эксикатор наливали жидкость (воду отдельно или совместно со спиртом

(ВСР) / гликолем). В испытательную ячейку были вмонтированы вход и выход охладителя и газообразных CO_2 (совместно с N_2 при создании парциальных давлений CO_2 ниже 0,1 МПа) или H_2S . Газы подавались по трубке до дна эксикатора через слой жидкости, для ускорения насыщения парами воды. Стальные образцы для образования на них пленки влаги за счет конденсации размещали на «холодильниках». Для проведения испытаний при более высоких, чем окружающая среда, температурах использовали воздушный термостат. Таким образом, проводили испытания в условиях конденсации влаги при УКК при обычной (20...25 °С) и повышенной (50 °С) температурах [10].

Для испытаний были использованы различные образцы углеродистых и низколегированных сталей (Ст20, 09Г2С, Х65, 12Х18Н10Т) и сталь, из которой изготавливают насосно-компрессорные трубы марки J55LT. Разница температур между воздушной средой (20...25 °С) и искусственно охлаждаемой стальной поверхностью (10 °С) достигала до 10...15 °С.

После испытаний проводилась фиксация и измерение скорости коррозии (K). Определялась общая скорость коррозии по потере массы образца ($K_{общ.}$) и локальная ($K_{лок.}$). По результатам наших испытаний локальные дефекты были представлены преимущественно в виде питтингов.

Локальная коррозия определялась по глубине коррозионного поражения:

- средняя ($K_{лок.ср.}$) – путем усреднения по всем локальным дефектам;
- максимальная ($K_{лок.макс.}$) – по самому глубокому локальному поражению.

Оценка K проводилась согласно рекомендациям ГОСТ 9.908-85 [17]. Определение питтинговой коррозии проводилось микроскопически, после удаления продуктов коррозии измерением расстояния между плоскостью устья и дном питтинга (метод двойной фокусировки) по ГОСТ 9.908-85 [17], где рекомендовано максимальную глубину проникновения питтинговой коррозии рассчитывать, как среднее арифметическое измерений наиболее глубоких питтингов в зависимости от их количества на поверхности.

Результаты и их обсуждение

Имитационные испытания для газовой среды, содержащей CO_2 или H_2S , проводились и раньше [18, 19]. Но в паровой среде над жидкостью, где располагались испытательные образцы, из-за отсутствия на них пленки влаги коррозия была низкой (преимущественно K ниже 0,1 мм/год).

Известно [15], что отличительной чертой TOL коррозии для условий присутствия CO_2 является наличие большого количества конденсационной влаги. Речь идет именно о постоянной пленке влаги, которая выпадает на поверхности стали.

Именно TOL коррозия, характерная для газопроводов, отличает коррозионные условия газовых объектов от нефтяных [10]. В условиях газопровода, когда влажный неподготовленный газ после выхода из скважины на поверхность транспортируется по трубопроводу, пары воды из газовой фазы конденсируются на внутренней поверхности трубы из-за градиента температур между потоком влажного газа и окружающей средой, что и приводит к TOL коррозии.

Углеродистая и низколегированная стали являются часто используемыми конструкционными материалами при строительстве газопроводов, в том числе и за рубежом, и не содержат в своем составе достаточного количества хрома, придающего коррозионную стойкость [20]. Такие стали не обладают стойкостью к УКК и подвергается TOL коррозии, приводящей к разрушению трубопроводов. В [21] сообщается, что скорость TOL коррозии стали Х65 может достигать 3 мм/год и сопровождаться существенной локализацией процесса коррозионного разрушения. В другом примере сообщается, что по результатам толщинометрии утонение подводного газопровода было таково, что скорость локальной TOL коррозии составляла 0,95...1,9 мм/год [22]. Данные замеров толщины на Бованенковском месторождении показали наличие на газопроводе из стали 09Г2С глубоких локальных повреждений (питтингов). По этим замерам был посчитан глубинный показатель коррозии, рассчитанный по глубине дефектов за период времени с начала эксплуатации месторождения. Значение $K_{лок.}$ находилось в диапазоне от 0,25 до 2,8 мм/год [23].

Случаи локальных повреждений на газопроводах, транспортирующих продукцию с коррозионно-агрессивными компонентами, выявлялись и на других газовых объектах: Уренгойском (ачимовские отложения) [24] и Юбилейном [25] месторождениях.

С учетом отличий в условиях эксплуатации разных газовых объектов важным является проведение анализа влияния основных коррозионных факторов в газопроводе на протекание ТОО коррозии.

Присутствие влаги

Как было подтверждено в [26], K зависит от условий влажности паровой среды. В присутствии $MgCl_2$ при снижении количества водяных паров в воздушном пространстве над раствором происходило уменьшение относительной влажности (H). Это будет, в свою очередь, уменьшать количество выпадающего на стальную поверхность водного конденсата (вплоть до полного предотвращения его выпадения). В качестве примера нами были рассмотрены зависимости для насыщенного и полунасыщенного $MgCl_2$ (рис. 1). Для создания условий для различной степени выпадения влаги были взяты: дистиллированная вода ($H = 100\%$), разбавленный в 2 раза водой насыщенный раствор $MgCl_2$ ($H \approx 66\%$), и насыщенный

раствор $MgCl_2$ ($H \approx 33\%$). Так, при $H = 100\%$ график 1 остывания насыщенного водяного пара от температуры опыта ($t_{\text{среды}}$) 23°C до температуры холодильника ($t_{\text{хол}}$) 12°C (переход 1') приводит к перепаду количества водяных паров на $\approx 10 \text{ г/м}^3$, что дает необходимое для объема испытательной ячейки и площади холодных элементов количество конденсата. При аналогичном падении температуры (переход 2') для $H \approx 66\%$ (график 2, для полунасыщенного $MgCl_2$) по мере снижения температуры примерно до 16°C образования конденсата не происходит, т.к. не достигается $H = 100\%$ (точка росы). При последующем остывании количество образующегося конденсата пропорционально разнице содержания водяных паров над графиком 1 (отрезок в области, превышающей $H = 100\%$): перепад в количестве водяных паров на 3 г/м^3 . В условиях насыщенного раствора $MgCl_2$ (график 3) при $H \approx 33\%$ подобное изменение температур (переход 3') не может привести к конденсации (не достигается $H = 100\%$).

В табл. 1 приведены результаты испытаний по определению K в зависимости от условий влажности паровой среды. При $H \approx 33\%$ (насыщенный раствор $MgCl_2$), когда при перепаде температур не наступают условия конденсации влаги, $K_{\text{общ.}} = 0,0012 \text{ мм/год}$, локаль-

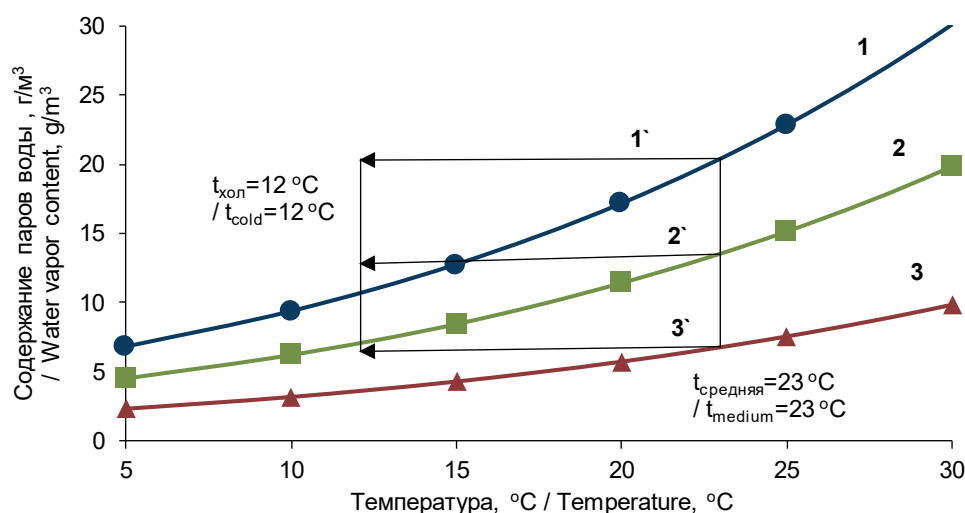


Рис. 1. Содержание паров воды над: 1 – дистиллированной водой ($H = 100\%$), 2 – разбавленным в 2 раза насыщенным раствором $MgCl_2$ ($H \approx 66\%$), и 3 – насыщенным раствором $MgCl_2$ ($H \approx 33\%$) [26]

Fig. 1. The water vapor content above: 1 – distilled water ($H = 100\%$), 2 – in 2-times diluted a saturated of $MgCl_2$ solution ($H \approx 66\%$), and 3 – a saturated of $MgCl_2$ solution ($H \approx 33\%$) [26]

Таблица 1. K стали 09Г2С после испытаний в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 [26]

Table 1. K of steel 09Mn2Si after testing under conditions of moisture condensation in the presence of CO_2 [26]

$H, \%$	$K, \text{мм/год} / K, \text{mm/year}$		
	$K_{\text{общ.}}^{\text{, мм/год}} / K_{\text{ср.}}^{\text{, mm/year}}$	$K_{\text{лок.ср.}}^{\text{, мм/год}} / K_{\text{лок.мед.}}^{\text{, mm/year}}$	$K_{\text{лок.макс.}}^{\text{, мм/год}} / K_{\text{лок.макс.}}^{\text{, mm/year}}$
100	0,014	0,400	0,600
66	0,0070	отсутствует	отсутствует
33	0,0012	отсутствует	отсутствует

ные дефекты не образуются (поверхность стального образца сохраняется неизменной). В условиях $H \approx 66\%$ (полунасыщенный раствор $MgCl_2$) при незначительном перепаде в количестве водяных паров (3 г/м^3) хотя на стальной поверхности наблюдаются следы взаимодействия с коррозионно-опасными каплями влаги и CO_2 , локальная коррозия не развивается, а $K_{\text{общ.}} = 0,0070 \text{ мм/год}$. Это объясняется незначительным количеством влаги на стали.

Локальные дефекты на стали возникли при $H = 100\%$ в условиях CO_2 . При этом $K_{\text{общ.}}$ остается на низком уровне ($0,014 \text{ мм/год}$), а $K_{\text{лок.ср.}}$ и $K_{\text{лок.макс.}}$ достигает до $0,4$ и $0,6 \text{ мм/год}$ соответственно.

Перепад температур

Снижение температуры и связанное с ним изменение количества влаги в воздухе оказывает влияние на образование и развитие TOL коррозии [27, 28]. По результатам TOL испытаний в присутствии CO_2 на углеродистых и низколегированных сталях (Ст20, 09Г2С, J55LT и др.) нами было установлено [10], что локальная коррозия ($K_{\text{лок.ср.}} = 0,4...1,43 \text{ мм/год}$; $K_{\text{лок.макс.}} = 0,54...1,95 \text{ мм/год}$) выше при более высокой разнице температур между воздушной средой и поверхностью стального образца, что может быть связано с большим количеством выпадающей влаги. Пример ускорения K для стали Ст20 при повышении температуры с $20...25^\circ\text{C}$ до 50°C (табл. 2). При этом $K_{\text{общ.}}$ для всех испытанных

сталей остается на низком уровне (ниже $0,1 \text{ мм/год}$). Проведенные обработка и анализ полученных коррозионных данных испытаний на различных конструкционных сталях показали (рис. 2), что наблюдается зависимость $K_{\text{общ.}}$ и $K_{\text{лок.макс.}}$ от количества влаги, сконденсировавшейся на стальной поверхности. На графиках содержание водной фазы приведено относительно к температуре испытаний и к температуре «холодильника» (трубок, по которым проходит охлажденная вода), где располагались и охлаждались испытываемые образцы.

Зафиксированные на объектах зарубежных газовых месторождений, характеризующихся высоким содержанием CO_2 , случаи TOL коррозии [22, 29, 30] приводили к развитию локальных дефектов со скоростью $0,95...1,9 \text{ мм/год}$. Анализ показывает, что полученные при имитационных испытаниях углеродистых сталей (табл. 2) скорости локальной TOL коррозии (до нескольких мм/год) имеют схожий порядок с данными по питтинговой коррозии, зафиксированными при эксплуатации газовых объектов [21-23].

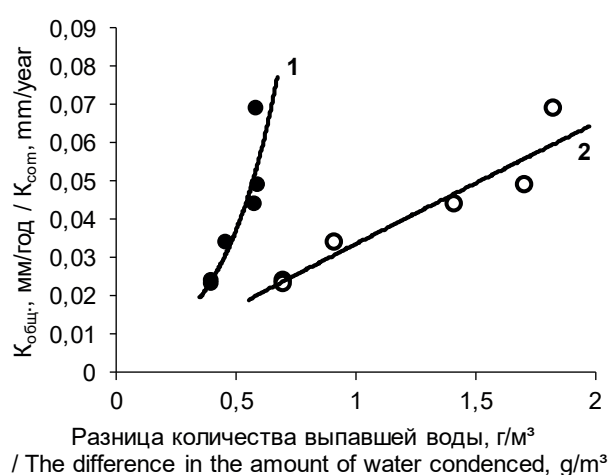
Влияние состава испаряемой жидкости

В качестве испытываемой жидкости был испытан также ВСР или водно-гликолевый раствор, т.к. на газовых объектах метанол и моноэтиленгликоль (МЭГ) используются в качестве ингибиторов гидратообразования [31-33]. Транспортируемая жидкость может представлять собой ВСР или водно-

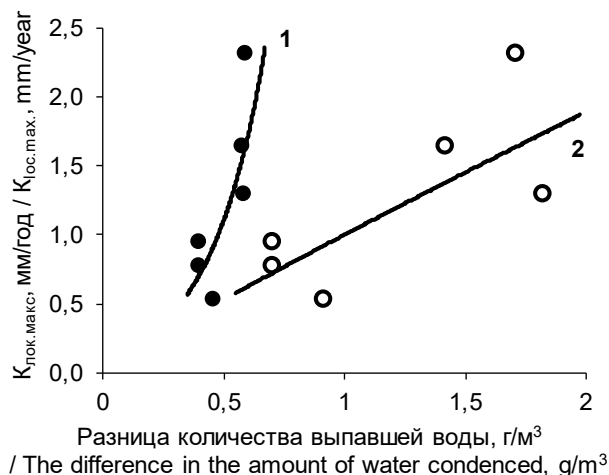
Таблица 2. Значение K в условиях конденсации влаги и парциального давления CO_2 (0,1 МПа) при обычной (20...25 °С) и повышенной (50 °С) температурах

Table 2. Parameter K under moisture condensation conditions and CO_2 partial pressure (0,1 МПа) at room (20...25 °С) and high (50 °С) temperatures

Тип стали / Агрессивная среда / Условия Steel type / Corrosion environment / Conditions	$K_{общ.}$, мм/год / $K_{com.}$, mm/year	$K_{лок. макс.}$, мм/год / $K_{loc. max.}$, mm/year
Нержавеющая сталь 12Х18Н10Т / Stainless steel 12Х18Н10Т	0,0001	Локальная коррозия отсутствует / There is no local corrosion
Углеродистая сталь Ст20 / вода / Carbon Steel St20 / Water	0,02	0,8
Углеродистая сталь Ст20 / вода / Повышенная температура / Carbon Steel St20 / Water / Elevated temperature	0,2	1,9
Углеродистая сталь Ст20 / 10% водно-спиртовой раствор (ВСР) / Carbon steel St20 / 10% water-alcohol solution (In CP)	0,05	0,8
Углеродистая сталь Ст20 / 10% ВСР / Повышенная температура / Carbon Steel St20 / 10% HRV / Elevated temperature	0,09	1,7
Углеродистая сталь Х65 / вода / Сварной шов / Carbon Steel X 65 / Water / Weld	0,08	1,6



a



b

Рис. 2. Зависимость $K_{общ.}$ (а) и $K_{лок. макс.}$ (б) для углеродистых и низколегированных сталей от разницы количества сконденсировавшейся на стальной поверхности воды, приведенная к температуре испытаний (1) и к температуре «холодильника» (2) в присутствии CO_2 и в условиях конденсации влаги по [4]

Fig. 2. Dependence of the $K_{com.}$ (a) and $K_{loc. max.}$ (b) of carbon and low-alloy steels on the difference in the amount of water condensed on the steel surface relative to the test temperature (1) and to the temperature of the «cooler» (2) in the presence of CO_2 and under moisture condensation conditions according to [4]

гликолевый раствор различной концентрации в зависимости от дозировки спирта/МЭГ и количества воды (конденсационной или пластовой), меняясь в различных местах трубопроводной системы и инфраструктурных газовых объектов.

Для первоначальных испытаний был выбран ВСР (в качестве спирта использовался изопропанол) с содержанием спирта 10%. Как видно (табл. 2), на стали Ст20 $K_{\text{лок.ср.}}$ и $K_{\text{лок.макс}}$ достигают 0,8 и 1,7 мм/год при 20...25 и 50 °С соответственно, а $K_{\text{общ.}}$ остается низкой и не превышает 0,061 мм/год. Однако в условиях переработки добываемого газа концентрация спирта в ВСР может быть выше и после его регенерации может достигать до 85...90%. В процессе таких технологических превращений происходят нагрев / охлаждение ВСР, что будет сопровождаться его конденсацией. Поэтому нами были проведены испытания TOL коррозии для углеродистой стали X65 в присутствии CO_2 во всем возможном диапазоне ВСР. Видно (рис. 3), что в этих условиях при конденсации ВСР (до содержания спирта 75%) происходит рост скорости TOL коррозии. Но, начиная с 75...80% концентрации, спирт начинает подавлять протекание УКК в пленке сконденсировавшейся жидкости, и наблюдается тенденция к ее снижению.

В отличие от водных условий испытаний (VOL коррозия), когда добавление спир-

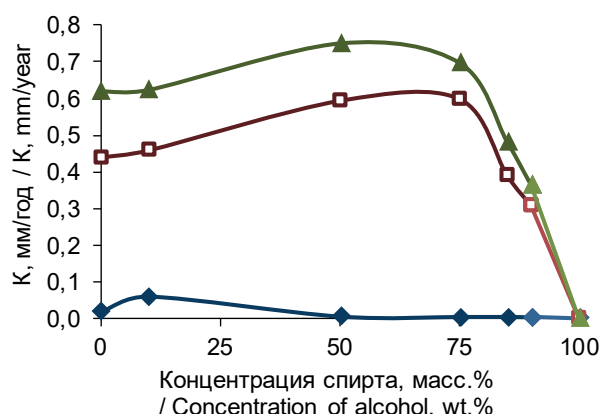


Рис. 3. Зависимость K стали Ст20 от концентрации спирта (масс.%) в испаряемой ВСР по [34]: $K_{\text{общ.}}$ – нижний график, $K_{\text{лок.ср.}}$ – средний график и $K_{\text{лок.макс.}}$ – верхний график

Fig. 3. Dependence K of St20 on the concentration (wt.%) of the alcohol in evaporated water-alcohol solution according to [34]: $K_{\text{общ.}}$ – lower line, $K_{\text{лок.ср.}}$ – medium line, $K_{\text{лок.макс.}}$ – higher line

та может напрямую (в некоторой степени) уменьшать процессы разрушения стали (при замене коррозионной воды на спирт), в условиях TOL коррозии определяющую роль играет состав сконденсировавшейся на поверхности стали среды, который может отличаться от концентрации спирта в исходном испаряемом ВСР. Соответствующим образом состав сконденсированного на стали

Таблица 3. Зависимость K стали Ст20 от концентрации МЭГ в испаряемом растворе после испытаний при 20 °С в условиях конденсации влаги в присутствии CO_2 [33]

Table 3. Dependence K of steel 20 on the concentration of MEG in evaporated solution after testing at 20 °C under conditions of moisture condensation in the presence of CO_2 [33]

Концентрация МЭГ (масс.%), / Concentration of MEG (wt.%)	K , мм/год / K , mm/year		
	$K_{\text{общ.}}$, мм/год / $K_{\text{общ.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.ср.}}$, мм/год / $K_{\text{лок.ср.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.макс.}}$, мм/год / $K_{\text{лок.макс.}}$, mm/year
55	0,005	0,303	0,385
65	0,003	0,352	0,5
75	0,004	отсутствует	отсутствует
85	0,002	отсутствует	отсутствует

слоя жидкости (при увеличении содержания спирта) повлияет и на протекание УКК. Данная тенденция наблюдается для ВСП в достаточно широком диапазоне концентраций спирта в воде (в испаряемой жидкости). В условиях TOL коррозии важным является состав конденсируемой на стальной поверхности жидкости, именно в которой и протекают коррозионные процессы. Когда концентрация спирта в сконденсированной на стали ВСП достигает высоких значений, $K_{\text{лок.}}$ начинает снижаться.

Результаты наших испытаний подтверждают (табл. 3), что для водно-гликолевых растворов наблюдается схожая тенденция. При концентрации МЭГ в растворе 55...65% на стали Ст20 еще фиксируются локальные дефекты: $K_{\text{лок.ср.}}$ и $K_{\text{лок.макс}}$ составляют 0,303...0,352 и 0,385...0,5 мм/год соответственно. Но при больших содержаниях гликоля (75...85%) предотвращается образование локальной коррозии [33].

Влияние стали

Наиболее стойкими в таких агрессивных условиях могут быть сплавы с повышенным содержанием хрома. Как видно (табл. 2) только сталь 12X18H10T (с 18% Cr), оказалась по данным TOL испытаний, стой-

кой: локальные дефекты отсутствовали, а внешний вид образца остался без изменений. Такие коррозионно-стойкие стали могут быть эффективны и стойки к УКК за счет образования защитных хроматных пленок на стали [35].

Одним из мест большего коррозионного разрушения и нестойкости к проявлениям УКК могут быть зона сварных соединений трубопроводов [34]. Именно эти места, подвергшиеся термическому воздействию, будут обладать гетерогенностью по отношению к остальной поверхности трубы, в связи с чем могут подвергаться повышенной коррозионной опасности при УКК. Дополнительным усугубляющим моментом является то, что выпуклость сварного шва приводит к возможности задержки и скопления водной жидкости до и после него. В табл. 4 приведены результаты по TOL испытаниям образцов из трубной стали X65, вырезанных из основного металла («тела трубы», без сварного шва) и со сварным швом (в середине образца). По данным наших исследований при конденсации и создании тонкой постоянной пленки влаги в присутствии CO_2 на образцах из основного тела трубы $K_{\text{лок.макс}}$ составляет 0,265...0,387 мм/год. В этих же условиях на сварном шве $K_{\text{лок.макс.}}$ может до-

Таблица 4. Значения $K_{\text{общ.}} / K_{\text{лок.ср.}} / K_{\text{лок.макс}}$ на стали X65 для образцов из основного металла и образцов со сварным швом

Table 4. Parameter of $K_{\text{ср.}} / K_{\text{лок.ср.}} / K_{\text{лок.макс.}}$ on steel X65 for base metal and welded seam

Тип образца / Type of sample	Номер образца / Number of sample	K , мм/год / K , mm/year		
		$K_{\text{общ.}}$, мм/год / $K_{\text{ср.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.ср.}}$, мм/год / $K_{\text{лок.ср.}}$, mm/year	$K_{\text{лок.макс.}}$, мм/год / $K_{\text{лок.макс.}}$, mm/year
Основной металл / Base metal	1	0,0643	0,269	0,299
	2	0,0459	0,241	0,387
	3	0,0756	0,21	0,265
Сварной шов / Welded seam	4	0,0889	0,489	0,867
	5	0,0885	0,703	1,460
	6	0,0668	0,622	1,571

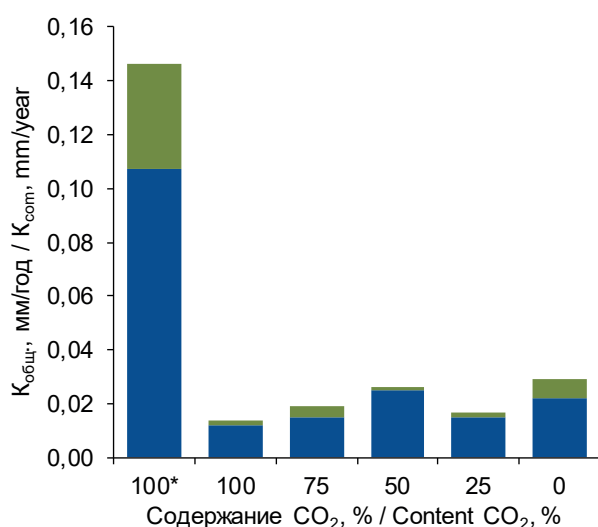
стигать до 0,867...1,571 мм/год. В TOL условиях локальная УКК развивается на сварном шве в 3...4 раза быстрее, чем на образце из основного тела трубы, а локальные дефекты размещаются преимущественно в зоне сварного шва.

Парциальное давление CO_2

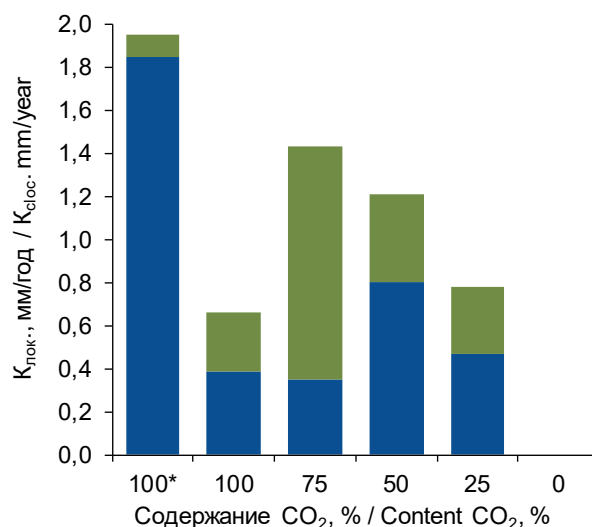
Как было указано в [9], УКК в TOL условиях зависит от парциального давления CO_2 . При использованных в ходе опытов содержаниях CO_2 (0, 25, 50, 75 и 100%) соответствующее парциальное давление составляло: 0; 0,025; 0,05; 0,075 и 0,1 МПа CO_2 . На рис. 4 приведены обобщенные данные испытаний на трубной стали 09Г2С при конденсации влаги в условиях присутствия CO_2 . Видно (рис. 4а), что при всех содержаниях CO_2 (0...100%) $K_{общ}$ не превышает 0,03 мм/год при 20...25 °С. Но она повышается в 10 раз, когда при снижении температуры (до 15 °С) с более высокого значения (50 °С) увеличивается количество выпадающей влаги, по сравнению с началь-

ными значениями 20...25 °С. Значения $K_{общ}$ превышают уже значение 0,1 мм/год при большем градиенте температур.

Схожая тенденция при повышении температуры (с 20...25 °С до 50 °С) наблюдается и с $K_{лок.}$, рост которой достигает 2-3 раза (рис. 4б). Видно, что в отсутствие CO_2 локальные коррозионные дефекты не образуются. С увеличением содержания CO_2 (от 25 до 75%) растет и $K_{лок.}$, которая достигает величин до 1,43 мм/год. Затем она несколько снижается при дальнейшем увеличении до 100% CO_2 . Возможно, это связано с образованием продуктов коррозии в виде карбоната железа: при 100% содержании CO_2 более интенсивно образующийся и заполняющий питтинги на поверхности стали сидерит препятствует более глубокому развитию локальных дефектов. Осадок $FeCO_3$ в питтинге может создавать пространственные затруднения в подводе коррозионных агентов вглубь дефекта [26, 36, 37].



а



б

Рис. 4. K , измеренная при условии конденсации влаги (воды) на образцах из углеродистой стали в присутствии CO_2 при температуре 20 °С: А – $K_{общ}$; В – $K_{лок.}$ (нижний столбец – среднее значение; верхний – разница между максимальными и средними значениями)
* испытания при повышенной температуре 50 °С

Fig. 4. The rate of corrosion, measured under conditions of moisture (water) condensation on samples of carbon steel in the presence of CO_2 , temperature 20 °С: А – $K_{com.}$; В – $K_{loc.}$ (bottom column – medium value; upper – difference between maximum and medium values)
* test at elevated temperature 50 °С

Влияние кислых сред

Добываемые углеводороды могут содержать в своем составе кислые компоненты. Например, карбоновые кислоты (CH_3COOH или др.), являясь летучими, особенно при повышенных температурах, будут делать конденсирующую при TOL коррозии водную среду более кислой и усиливать коррозию стали [38, 39]. Проведенные испытания TOL коррозии в условиях конденсации жидкости, содержащей CH_3COOH , и в присутствии CO_2 показали, что происходит усиление локализации дефектов на стали (табл. 5). Значения $K_{общ.}$ остаются на достаточно низком уровне, развивается, в основном, локальная коррозия. Повышение концентрации CH_3COOH в испаряемой жидкости приводит к усилению почти в 2 раза $K_{лок.}$. Схожего порядка усиление TOL коррозии в условиях УКК и присутствия CH_3COOH наблюдали и зарубежные исследователи [40, 41].

Образующиеся продукты коррозии (карбонаты железа) могут обладать определенным защитным эффектом, который в кислых условиях снижается. Добавление CH_3COOH сдвигает pH фактор в сконденсировавшейся пленке влаги в область более кислых значений, при которых образовавшиеся продукты коррозии будут растворяться [42, 43].

H_2S также способен сильно подкислять водные среды, ускоряя СВК. Однако воздействие H_2S -содержащих сред связано не только с интенсификацией самого коррозионного процесса, но и, в наибольшей степени, с вызываемыми ими наводороживанием

стали, и последующим за ним сероводородным растрескиванием [44].

Видно (табл. 6), что при СВК при TOL условиях высокими являются как $K_{общ.}$ (0,792...0,821 мм/год), так и скорость развития локальных дефектов. На сталях Х65 и Ст20 в H_2S -содержащих средах $K_{лок.ср.}$ и $K_{лок.макс.}$ находятся в диапазоне 1,232...1,732 мм/год.

По данным зарубежных исследователей [45] особенностью TOL коррозии в условиях присутствия H_2S является её развитие даже в условиях низкого содержания влаги, что, по-видимому, объясняется высокой реакционной способностью данного «кислого» газа. Отмечается [46, 47], что образующийся при TOL коррозии на поверхности стали сульфид железа (FeS) не обладает защитным эффектом от СВК. Как было показано в [7], пленка продуктов коррозии из FeS на конструкционных (углеродистых и низколегированных) сталях не защищает не только от коррозии, но и от проникновения в них водорода в условиях BOL коррозии.

Проведенный нами испытания показали, что при TOL коррозии H_2S также вызывает наводороживание стали, которое оценивалось по остаточной пластичности (по числу гибов проволочного образца стали СВ 08А до разрушения в соответствии с ГОСТ 1579-93 [48]). Видно (табл. 6), что произошло уменьшение пластичности (число гибов 7) образца стали СВ 08А на 60% по сравнению с исходной пластичностью проволоки, не подвергнутой испытанию (18 гибов).

В ходе испытаний были выявлены методические особенности выполнения тести-

Таблица 5. Значение K , измеренные на одних и тех же образцах углеродистой стали Ст20 при конденсации влаги в присутствии 0,1 МПа CO_2 и температуре 20 °С

Table 5. Parameters of K , measured on the same samples under conditions of moisture condensation on samples of carbon steel St20 in the presence of 0,1 MPa CO_2 , temperature 20 °C

Концентрация CH_3COOH , мг/л / Concentration of CH_3COOH , mg/l	$K_{общ.}$, мм/год / $K_{ср.}$, mm/year	$K_{лок.ср.}$, мм/год / $K_{лок.макс.}$, mm/year	$K_{лок.макс.}$, мм/год / $K_{лок.макс.}$, mm/year
250	0,05	0,4	0,6
100	0,05	0,81	1,015

Таблица 6. Результаты испытаний стали при конденсации влаги в присутствии H_2S
Table 6. Results of test of the steel under moisture condensation in the presence of H_2S

Тип стали / Type of steel	$K_{\text{общ.}}$, мм/год / $K_{\text{cor.}}$, mm/year	$K_{\text{лок. ср.}}$, мм/год / $K_{\text{loc. med.}}$, mm/year	$K_{\text{лок. макс.}}$, мм/год / $K_{\text{loc. max.}}$, mm/year	Число гибов*
Технология продувки H_2S				
Ст20	0,792	1,232	1,366	7
X65	0,821	1,513	1,732	
Технология разового дозирования H_2S				
X65	0,198	0,671	0,83	18

*Исходное число гибов проволоки до испытаний при СВК составляло 18
/ *The initial number of wire bends before the tests at the HCS was 18

рования при TOL коррозии (табл. 6). Вышеприведенные результаты TOL испытаний были проведены по технологии постоянной продувки H_2S испытательной ячейки. Тестирование при использовании технологии разового дозирования H_2S показало, что такие условия являются недостаточно имитирующими СВК: $K_{\text{общ.}}$ и $K_{\text{лок.}}$ ниже в 4 и 2 раза соответственно (по сравнению с технологией постоянной продувки H_2S). А наводороживание стали вообще не происходит: число гибов проволоки после испытаний остается на исходном уровне. Это показывает, что количество сероводорода при разовом дозировании H_2S является недостаточным для снижения пластичности стали.

Выводы

1. Проведенные испытания в условиях TOL коррозии показали, что при транспорте газа в присутствии CO_2 и конденсации влаги на большинстве углеродистых и низколегированных сталей могут развиваться локальные дефекты. Наиболее стойкими в таких агрессивных условиях могут быть стали с повышенным содержанием хрома.

2. Большой градиент температур среды и поверхности стали приводит к большему

выпадению влаги и соответственно к усилению локальной коррозии. Испытания показали, что для начала TOL коррозии требуется высокий уровень влажности паровой среды, достаточный для конденсации влаги на стальной поверхности.

3. Сварные швы и околошовная зона, подвергающиеся термическому воздействию, обладая гетерогенностью по отношению к остальной поверхности трубы, подвергаются большему воздействию TOL коррозии. Локальные дефекты преимущественно размещаются на сварном шве и в околошовной зоне образца стали.

4. В водно-спиртовой / водно-гликолевой среде при испытаниях на TOL коррозию важную роль играет содержание спирта / МЭГ в водном конденсате на стали, а не в испаряемой жидкости. При концентрации спирта / МЭГ в воде от 75...80% и выше может наблюдаться снижение агрессивности и подавление протекания УКК в плёнке сконденсировавшейся на стали жидкости.

5. К повышению скорости TOL коррозии и глубины локальных дефектов приводит присутствие в среде CH_3COOH . H_2S в TOL условиях ускоряет как общую, так и локальную коррозию. Совместно с СВК при TOL

испытаниях происходит наводороживание стали.

Литература

1. Кантюков Р.Р., Запечалов Д.Н., Вагапов Р.К. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов // Записки Горного института. – 2021. – Т. 250, № 4. – С. 578-586. doi:10.31897/PMI.2021.4.11
2. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission, Woodhead Publishing // Edited by A. M. El-Sherik. – 2017. – 890 pp.
3. Alamri A.H. Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview // Engineering Failure Analysis. – 2020. – V. 116. – Article 104735. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>
4. Вагапов Р.К. Стойкость сталей в эксплуатационных условиях газовых месторождений, содержащих в добываемых средах агрессивный CO_2 // Материаловедение. – 2021. – № 8. – С. 41-47. doi: 10.31044/1684-579X-2021-0-8-41-47
5. Мокшаев А.Н., Сорокин Н.И., Барышев С.Н. Обеспечение надежности и эффективности эксплуатации оборудования опасных производственных объектов Оренбургского НГКМ при сверхпроектном сроке службы // Газовая промышленность. – 2018. – № 3. – С. 39-41.
6. Филиппов А.Г., Токман А.К., Потапов А.Г. и др. Эксплуатация скважин Астраханского газоконденсатного месторождения. М.: ООО «Газпром экспо». – 2010. – 171 с.
7. Вагапов Р.К. Исследование наводороживания и коррозии стального оборудования и трубопроводов на объектах добычи H_2S -содержащего углеводородного сырья // Вопросы материаловедения. – 2021. – Т. 106, № 2. – С. 170-181. doi: 10.22349/1994-6716-2021-106-2-170-181
8. Singer M. Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // Corrosion. – 2017 – V. 73, № 8. – P. 1030-1055. <https://doi.org/10.5006/2222>
9. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н. Агрессивные факторы эксплуатационных условий, вызывающие коррозию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25, № 4. – С. 7-17. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1
10. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н., Ибатуллин К.А. Оценка коррозионной стойкости материалов в условиях конденсации влаги и наличия диоксида углерода // Вопросы материаловедения. – 2020. – Т. 101, № 1. – С. 163-175. doi: 10.22349/1994-6716-2020-101-1-163-175
11. Kermani B., Harrop D. Corrosion and Materials in Hydrocarbon Production: A Compendium of Operational and Engineering Aspects // John Wiley & Sons Ltd. – 2019. – 344 pp.
12. Papavinasam S. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry // Gulf Professional Publishing. – 2014. – 992 pp.
13. Pugh D., Asher S., Berchane N. et al. Top-of-Line Corrosion Control in Large Diameter Wet Gas Pipelines // International Petroleum Technology Conference. - Doha (Qatar). – 2009. – Paper IPTC-13733-MS.
14. Li H., Yap K.M., Srinivasan S. Evaluation of Top-of-Line Corrosion Model for Multiphase Oil and Gas Environments // NACE Corrosion conference. – 2018. – Paper 51318-11223.
15. Asher S.L., Sun W., Ojifinni R. et al. Top of the Line Corrosion Prediction in Wet Gas Pipelines // NACE Corrosion conference. – 2012. Paper C-2012-0001303.
16. Розенфельд И.Л., Жигалова К.А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика) – М.: Издательство «Металлургия». – 1966. – 347 с.
17. ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости.
18. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А., Олейник С.В. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. I. Жидкая фаза // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 4. – С. 368-374.
19. Кузнецов Ю.И., Андреев Н.Н., Ибатуллин К.А., Олейник С.В. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. II. Паровая фаза // Защита металлов. – 2003. – Т. 39, № 1. – С. 23-28.
20. Marsch J. Materials Selection For Offshore Pipelines - a European Perspective // NACE Corrosion conference. – 2012. – Paper 51312-01649.

21. Sun Y.H., Nešić S. A parametric study and modeling on localized CO₂ corrosion in horizontal wet gas flow // NACE Corrosion conference. – 2004. – Paper 380.
22. Piccardino J.R., Stuvik M., Gunaltun Y., Pornthep T. Internal Inspection of Wet Gas Lines Subject to Top of the Line Corrosion // NACE Corrosion conference. – 2004. – Paper 04354.
23. Слугин П.П., Полянский А.В. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – Т. 74, № 2. – С. 104-109.
24. Корякин А.Ю., Кобычев В.Ф., Колинченко И.В., Юсупов А.Д. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи Ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования // Газовая промышленность. – 2017. – № 12. – С. 84-89.
25. Байдин И.И., Харитонов А.Н., Величкин А.В., Ильин А.В., Подольский Е.С. Влияние углекислоты в природном газе газоконденсатной залежи нижнемеловых отложений Юбилейного нефтегазоконденсатного месторождения на эксплуатацию УКПГ-НТС // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – Т. 74, № 2. – С. 23-35.
26. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н., Ибатуллин К.А. Исследование коррозии объектов инфраструктуры газодобычи в присутствии CO₂ аналитическими методами контроля // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – № 10. – С. 23-30. doi: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-10-23-30>
27. Nyborg R., Dugstad A. Top of Line Corrosion and Water Condensation Rates in Wet Gas Pipelines // NACE Corrosion conference. – 2007. – Paper 07555.
28. Gunaltun Y.M., Larrey D. Water-condensation rate critical in predicting, preventing TLC in wet-gas lines // Oil & gas journal. – 2000. – V. 98, № 28. – P. 58-63.
29. Kaewpradap U., Singer M., Nešić S., Punpruk S. Top Of The Line Corrosion - Comparison Of Model Predictions With Field Data // NACE Corrosion conference. – 2012. – Paper 1449.
30. Gunaltun Y.M., Larrey D., Punpruk S., Suryani S. Design of Multiphase Offshore Gas Pipelines with High Risk of Sweet Top of the Lines Corrosion // NACE Corrosion conference. – 2013. – Paper 2290.
31. Precoor D. A Study Of Methanol Corrosion In Wet Sour Systems, With and Without Inhibition // NACE Northern Area Western Conference. – 2010. – Calgary (Alberta). – Paper 1-21.
32. Qasim A., Khan M.S., Lal B., Shariff A.M. A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2019. – V. 183. – Article 106418. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106418>
33. Вагапов Р.К., Запечалов Д.Н., Ибатуллин К.А. О закономерностях протекания внутренней коррозии и противокоррозионной защите морских объектов в условиях присутствия повышенных количеств диоксида углерода // Вести газовой науки. – 2020. – № 3. – С. 81-92.
34. Вагапов Р.К. Коррозионное разрушение стального оборудования и трубопроводов на объектах газовых месторождений в присутствии агрессивных компонентов // Технология металлов. – 2021. – № 3. – С. 47-54. doi: [10.31044/1684-2499-2021-0-3-47-54](https://doi.org/10.31044/1684-2499-2021-0-3-47-54)
35. Mu L.J., Zhao W.Z. Investigation on carbon dioxide corrosion behaviour of HP13Cr10 stainless steel in simulated stratum water // Corrosion Science. – 2010. – V. 52, № 1. – P. 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.056>
36. Pots B.F.M., Hendriksen E.L.J.A. CO₂ corrosion under scaling conditions - the special case of top-of-line corrosion in wet gas pipelines // NACE Corrosion conference. – 2000. – Paper 00031.
37. Вагапов Р.К., Михалкина О.Г., Запечалов Д.Н. Использование методов рентгеновской дифракции и хроматомасс-спектрометрии при оценке коррозии и ингибиторной защиты на объектах газовых месторождений // Коррозия: материалы, защита. – 2022. – № 1. – С. 37-48. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-1-37-48](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-1-37-48)
38. Singer M., Hinkson D., Zhang Z., Wang H., Nešić S. CO₂ Top-of-the-Line Corrosion in Presence of Acetic Acid: A Parametric Study // Corrosion. – 2013. – V. 69, № 7. – P. 719-735. <https://doi.org/10.5006/0737>
39. Svenningsen G., Nyborg R., Torri L., Cheldi T., Cavassi P. Top of Line Corrosion Testing for a Gas Field with Acetic Acid and Low CO₂ // NACE Corrosion conference. –

2016. – Paper 51316-7275.

40. Singer M., Nešić S., Gunaltun Y.M. Top of the Line Corrosion in Presence of Acetic Acid and Carbon Dioxide // NACE Corrosion conference. – 2004. – Paper 04437.

41. Andersen T.R., Halvorsen A.M.K., Valle A., Kojen G.P., Dugstad A. The influence of condensation rate and acetic acid concentration on TOL-corrosion in multiphase pipelines // NACE Corrosion conference. – 2007. – Paper 07312.

42. Nafday O.A., Nešić S. Iron carbonate film formation and CO₂ corrosion in the presence of acetic acid // NACE Corrosion conference. – 2005. – Paper 05295.

43. Jia Z., Li X., Du C., Liu Z., Ga J. Effect of acetic acid on CO₂ corrosion of 3Cr low-alloy steel // Materials Chemistry and Physics. – 2012. – V. 132. – P. 258-263. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.034

44. Rozenfeld I.L., Frolova L.V., Brusnikina V.M. Investigation of the corrosion and hydrogen absorption of steel and inhibition of these processes in aqueous media containing hydrogen sulfide // Soviet Scientific Reviews, Section B. Chemistry reviews. – Amsterdam: OPA Ltd. – 1987. – V. 8. – P. 115.

45. Pugh D.V., Asher S.L., Cai J., et al. Top-Of-Line Corrosion Mechanism For Sour Wet Gas Pipelines // NACE Corrosion conference. – 2009. – Paper 9285.

46. Svenningsen G., Kvarekvål J. Sour Top of Line Corrosion // NACE Corrosion conference. – 2018. – Paper 10964.

47. Li C., Sun W., Ling S., Pacheco J.L. Experimental Study of Top-of-Line Corrosion In Slightly Sour Environments // NACE Corrosion conference. – 2012. – Paper 1306.

48. ГОСТ 1579-93 Проволока. Метод испытания на перегиб.

References

1. Kantyukov, R. R., Zapevalov, D. N., & Vagapov, R. K. (2021). Analysis of the application and impact of carbon dioxide media on the corrosion state of oil and gas facilities. *Journal of Mining Institute*, 250(4), 578-586. doi:10.31897/PMI.2021.4.11

2. El-Sherik, A. M. (2017). *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission*. Woodhead Publishing.

3. Alamri, A. H. (2020). Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines – An overview. *Engineering Failure Analysis*, 116, 104735. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2020.104735>

4. Vagapov, R. K. (2022). Resistance of Steels under Operating Conditions of Gas Fields Containing Aggressive CO₂ in the Produced Media. *Inorganic Materials: Applied Research*, 13(1), 240-245. <https://doi.org/10.1134/S2075113322010397>

5. Mokshaev, A. N., Sorokin, N. I., & Baryshev S. N. (2018). Providing reliability and operating efficiency of the equipment at the hazardous production facilities of the Orenburg NGKM beyond design lifetime. *Gazovaya Promyshlennost'*, (3), 39-41.

6. Filippov, A. G., Tokman, A. K., Potapov, A. G., et al. (2010). *Operation of Wells of the Astrakhan' Gas Condensate Field*. Moscow: Gazprom Expo LLC.

7. Vagapov, R. K. (2021). Study of hydrogenation and corrosion of steel equipment and pipelines at the production facilities of H₂S-containing hydrocarbon raw materials. *Voprosy Materialovedeniya*, 106(2), 170-181. doi: 10.22349/1994-6716-2021-106-2-170-181

8. Singer, M. (2017). Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment. *Corrosion*, 73(8), 1030-1055. <https://doi.org/10.5006/2222>

9. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N. (2020). Aggressive environmental factors causing corrosion at gas production facilities in the presence of carbon dioxide. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 25(4), 7-17. doi: 10.31615/j.corros.prot.2020.98.4-1

10. Vagapov, R., Zapevalov, D., & Ibatullin K. (2021). The Evaluation of the Corrosion Resistance of Materials under the Conditions of Moisture Condensation in the Presence of Carbon Dioxide. *Inorganic Materials: Applied Research*, 12(6), 1606-1614. <https://doi.org/10.1134/S2075113321060289>

11. Kermani, B., Harrop, D. (2019). *Corrosion and Materials in Hydrocarbon Production: A Compendium of Operational and Engineering Aspects*. John Wiley & Sons Ltd.

12. Papavinasam, S. (2014). *Corrosion Control in the Oil and Gas Industry*. Gulf Professional Publishing.

13. Pugh, D., Asher, S., & Berchane, N., et al. (2009). Top-of-Line Corrosion Control in Large Diameter Wet Gas Pipelines. *International Petroleum Technology Conference*, Paper IPTC-13733-MS.
14. Li, H., Yap, K.M., & Srinivasan, S. (2018). Evaluation of Top-of-Line Corrosion Model for Multiphase Oil and Gas Environments. *NACE Corrosion conference*, Paper 51318-11223.
15. Asher, S. L., Sun, W., & Ojifinni, R. et al. (2012). Top of the Line Corrosion Prediction in Wet Gas Pipelines. *NACE Corrosion conference*, Paper C-2012-0001303.
16. Rosenfeld, I. L., Zhigalova, K. A. (1966). *Accelerated Methods of Corrosion Testing of Metals (Theory and Practice)*. Moscow: Metallurgiya.
17. Unified system of corrosion and ageing protection. Metals and alloys. Methods for determination of corrosion and corrosion resistance indices. (1985). *GOST 9.908-85*. Moscow: Standartinform.
18. Kuznetsov, Yu. I., Andreev, N. N., Ibatullin, K. A., & Oleinik, S. V. (2002). Protection of low-carbon steel from carbon dioxide corrosion with volatile inhibitors. I. Liquid phase. *Protection of metals*, 38(4), 322-328.
19. Kuznetsov, Yu. I., Andreev, N. N., Ibatullin, K. A., & Oleinik, S. V. (2003). Protection of low-carbon steel from carbon dioxide corrosion with volatile inhibitors. II. Vapor phase. *Protection of metals*, 39(1), 19-22.
20. Marsch, J. (2012). Materials Selection For Offshore Pipelines - a European Perspective. *NACE Corrosion conference*, Paper 51312-01649.
21. Sun, Y. H., Nešić, S. (2004). A parametric study and modeling on localized CO₂ corrosion in horizontal wet gas flow. *NACE Corrosion conference*, Paper 380.
22. Piccardino, J. R., Stuvik M., Gunaltun Y., & Pornthep T. (2004). Internal Inspection of Wet Gas Lines Subject to Top of the Line Corrosion, *NACE Corrosion conference*, Paper 04354.
23. Slugin, P. P., Polyansky, A. V. (2018). The optimal method of combating carbon dioxide corrosion of pipelines at the Bovanenkovo oil and gas condensate field. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*, 74(2), 104-109.
24. Koryakin, A. Yu., Kobychiev, V. F., Kolinchenko, I. V., & Yusupov, A. D. (2017). Conditions of the carbon dioxide corrosion on the production facilities of achimovskie deposits, methods of monitoring and forecasting. *Gazovaya Promyshlennost'*, (12), 84-89.
25. Baydin, I. I., Kharitonov, A. N., Velichkin, A. V., Il'in, A. V., & Podolyanskiy, E. S. (2018). Effect of carbonic acid gas presence in natural gas of the gas-condensate Lower-Cretaceous deposit at Yubileynoye oil-gas-condensate field on operation of UKPG-NTS. *Nauka i Tekhnika v Gazovoy Promyshlennosti*, 74(2), 23-35.
26. Vagapov, R.K., Zapevalov, D.N., & Ibatullin, K.A. (2020). Study of corrosion of gas production infrastructure objects in the presence of CO₂ by the methods of analytical control. Industrial laboratory. *Diagnostics of materials*, 86(10), 23-30. doi: 10.26896/1028-6861-2020-86-10-23-30.
27. Nyborg, R., Dugstad, A. (2007). Top of Line Corrosion and Water Condensation Rates in Wet Gas Pipelines. *NACE Corrosion conference*, Paper 07555.
28. Gunaltun, Y. M., Larrey, D. (2000). Water-condensation rate critical in predicting, preventing TLC in wet-gas lines. *Oil & gas journal*, 98(28), 58-63.
29. Kaewpradap, U., Singer, M., Nešić, S., & Punpruk, S. (2012). Top Of The Line Corrosion - Comparison Of Model Predictions With Field Data. *NACE Corrosion conference*, Paper 1449.
30. Gunaltun, Y. M., Larrey, D., Punpruk, S., & Suryani, S. (2013). Design of Multiphase Offshore Gas Pipelines with High Risk of Sweet Top of the Lines Corrosion. *NACE Corrosion conference*, Paper 2290.
31. Precoor, D. (2010). A Study Of Methanol Corrosion In Wet Sour Systems, With and Without Inhibition. *NACE Northern Area Western Conference*, Paper 1-21.
32. Qasim, A., Khan, M. S., Lal, B., & Shariff, A. M. (2019). A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 183, 106418. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106418>
33. Vagapov, R. K., Zapevalov, D. N., & Ibatullin, K. A. (2020). On patterns of internal corrosion processes and rust protection at marine facilities affected by increased amounts of CO₂. *Vesti Gazovoy Nauki*, (3), 81-92.
34. Vagapov, R. K. (2021). The destruction of steel equipment and pipelines at gas fields

due to corrosion processes in the presence of aggressive components. *Technology of Metals*, (3), 47-54. doi: 10.31044/1684-2499-2021-0-3-47-54

35. Mu, L. J., Zhao, W. Z. (2010). Investigation on carbon dioxide corrosion behaviour of HP13Cr110 stainless steel in simulated stratum water. *Corrosion Science*, 52(1), 82-89. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.08.056>

36. Pots, B. F. M., Hendriksen, E. L. J. A. (2000). CO₂ corrosion under scaling conditions - the special case of top-of-line corrosion in wet gas pipelines. *NACE Corrosion conference*, Paper 00031.

37. Vagapov, R. K., Mikhalkina, O. G., & Zapevalov, D. N. (2022). Use of X-ray diffraction and chromatomass spectrometry for assessment of corrosion and inhibitor protection at facilities of gas fields. *Corrosion: materials, protection*, (1), 37-48. doi: 10.31044/1813-7016-2022-0-1-37-48

38. Singer, M., Hinkson, D., Zhang, Z., Wang, H., & Nešić, S. (2013). CO₂ Top-of-the-Line Corrosion in Presence of Acetic Acid: A Parametric Study. *Corrosion*, 69(7), 719-735. <https://doi.org/10.5006/0737>

39. Svenningsen, G., Nyborg, R., Torri, L., Cheldi, T., & Cavassi, P. (2016). Top of Line Corrosion Testing for a Gas Field with Acetic Acid and Low CO₂. *NACE Corrosion conference*, Paper 51316-7275.

40. Singer, M., Nešić, S., & Gunaltun, Y. M. (2004). Top of the Line Corrosion in Presence of Acetic Acid and Carbon Dioxide. *NACE*

Corrosion conference. Paper 04437.

41. Andersen, T. R., Halvorsen, A. M. K., Valle, A., et al. (2007). The influence of condensation rate and acetic acid concentration on TOL-corrosion in multiphase pipelines. *NACE Corrosion conference*, Paper 07312.

42. Nafday, O. A., Nešić, S. (2005). Iron carbonate film formation and CO₂ corrosion in the presence of acetic acid. *NACE Corrosion conference*, Paper 05295.

43. Jia, Z., Li, X., Du, C., et al. (2012). Effect of acetic acid on CO₂ corrosion of 3Cr low-alloy steel. *Materials Chemistry and Physics*, 132, 258-263. doi:10.1016/j.matchemphys.2011.08.034

44. Rozenfeld, I. L., Frolova, L. V., & Brusnikina, V. M. (1987). Investigation of the corrosion and hydrogen absorption of steel and inhibition of these processes in aqueous media containing hydrogen sulfide. Soviet Scientific Reviews, Section B. *Chemistry reviews*, 8, Amsterdam: OPA Ltd.

45. Pugh, D. V., Asher, S. L., Cai, J., et al. (2009). Top-Of-Line Corrosion Mechanism For Sour Wet Gas Pipelines. *NACE Corrosion conference*, Paper 9285.

46. Svenningsen, G., Kvarekvål, J. (2018). Sour Top of Line Corrosion. *NACE Corrosion conference*, Paper 10964.

47. Li, C., Sun, W., Ling, S., Pacheco, J. L. (2012). Experimental Study of Top-of-Line Corrosion In Slightly Sour Environments. *NACE Corrosion conference*, Paper 1306.

48. Wire. Bend test method. (1993). *GOST 1579-93*. Moscow: Standartinform.

Информация об авторах

Руслан Кизитович Вагапов, к.х.н., начальник лаборатории, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Константин Анатольевич Ибатуллин, к.х.н., ведущий научный сотрудник лаборатории, Общество с ограниченной ответственностью «Научно-исследовательский институт природных газов и газовых технологий Газпром ВНИИГАЗ» (ООО «Газпром ВНИИГАЗ»), Московская область, Российская Федерация

Information about authors

Ruslan K. Vagapov, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation

Konstantin A. Ibatullin, Ph.D. in Chemistry, Leading Researcher, Limited-liability company «Gazprom VNIIGAZ», Moscow region, Russian Federation



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-3.

**Исследование аминокэфиров синтетической нефтяной кислоты,
полученной аэробным окислением нафтен-парафиновых
углеводородов, в качестве ингибиторов коррозии**

**В.М. Аббасов, Л.М. Эфендиева, Д.Б. Агамалиева✉,
Г.Ю. Рустамли, Р.М. Юсифов, Ч.Э. Агаев**

Институт Нефтехимических процессов имени Ю.Г. Мамедалиева
Национальной академии наук Азербайджана,
Азербайджан, AZ 1025, г. Баку, проспект Ходжалы, д. 30

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Аннотация. В данной статье приведены результаты исследований в области синтеза аминокэфиров, полученных на основе моно-, ди-, триэтанолamina и синтетической нефтяной кислоты в мольном соотношении 1:1. Строение и структура полученных веществ подтверждены при помощи ИК-спектроскопии. Исследовано ингибиторно-бактерицидное влияние аминокэфиров на процесс коррозии. Изучено ингибиторное влияние синтезированных аминокэфиров на CO_2 коррозию стали при концентрациях 25, 50, 100 мг/л. Образцы Т-1, Т-2, Т-3 при концентрации 25 мг/л в течение 20 ч. показали ингибиторный эффект соответственно 40, 36...74, 15%, при концентрации 50 мг/л соответственно 79, 96...92, 04%, при концентрации 100 мг/л соответственно 98, 09...99, 59%. С целью исследования антимикробной активности полученных аминокэфиров приготовлены их растворы в различных средах (изопропиловый спирт 60%) при пяти различных концентрациях (5; 50; 500; 600; 700 мг/л) и изучено их влияние на жизнедеятельность сульфатредуцирующих бактерий при температуре 30...32 °С в течение 15 суток. Установлено, что при концентрации 600 мг/л синтезированные аминокефире проявляют 95,2...100%-ный бактерицидный эффект, а при концентрации 700 мг/л проявляют 100%-ный бактерицидный эффект, полностью подавляя жизнедеятельность бактерий. Синтезированные комплексы даже при низких концентрациях проявляют более высокий бактерицидный эффект.

Таким образом, исследованы бактерицидные и ингибирующие CO_2 -коррозию свойства аминокэфиров, синтезированных на основе синтетической нефтяной кислоты, полученной в процессе аэробного окисления выделенных из дизельной фракции (интервал кипения 190...330 °С) парафин-нафтенных углеводородов в присутствии модифицированного переходными металлами наноразмерного $\gamma-Al_2O_3$ катализатора, и этаноламинов.

Ключевые слова: биокоррозия, синтетическая нефтяная кислота, аминокефире, ингибитор, сульфатредуцирующие бактерии.

Для цитирования: Аббасов В.М., Эфендиева Л.М., Агамалиева Д.Б., Рустамли Г.Ю., Юсифов Р.М., Агаев Ч.Э. Исследование аминокэфиров синтетической нефтяной кислоты, полученной аэробным окислением нафтен-парафиновых углеводородов в качестве ингибиторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2022. – Т. 27, № 3. – С. 47-56. doi: 10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-3.

Статья получена: 15.04.2022, опубликована 01.09.2022.

**Study of aminoesters of synthetic petroleum acid produced by aerobic
oxidation of naphthen-paraffin hydrocarbons, as corrosion inhibitors**

**V.M. Abbasov, L.M. Afandiyeva, D.B. Aghamaliyeva✉,
G.Y. Rustamly, R.M. Yusifov, Ch.E. Agaev**

Y.H. Mammadaliyev's Institute of Petrochemical Processes
of the National Academy of Sciences of Azerbaijan,
30, Khojaly av., Baku, AZ 1025, Azerbaijan

e-mail: durna.agamaliyeva@mail.ru

Abstract. This article presents the results of research in the field of synthesis of amino esters obtained on the basis of mono, di, triethanolamine and synthetic petroleum acid in a molar ratio of 1:1. The structure and structure of the obtained substances were confirmed by IR spectroscopy. The inhibitor-bactericidal effect of amino esters

on the corrosion process has been studied. The inhibitory effect of the synthesized amino esters on CO_2 steel corrosion at concentrations of 25, 50, and 100 mg/L was studied. Samples T-1, T-2, T-3 at a concentration of 25 mg/l for 20 hours showed an inhibitory effect of 40,36...74,15%, respectively, at a concentration of 50 mg/l, respectively 79,96...92,04 %, at a concentration of 100 mg/l, respectively, 98,09...99,59%. In order to study the antimicrobial activity of the obtained amino esters, their solutions were prepared in various media (isopropyl alcohol 60%) at five different concentrations (5; 50; 500; 600; 700 mg/l) and their effect on the vital activity of sulfate-reducing bacteria (SRB) was studied at 30...32 °C for 15 days. It has been established that at a concentration of 600 mg/l, the synthesized amino esters exhibit a 95,2...100% bactericidal effect, and at a concentration of 700 mg/l, they exhibit a 100% bactericidal effect, completely suppressing the vital activity of bacteria. The synthesized complexes exhibit a higher bactericidal effect even at low concentrations. Thus, the bactericidal and CO_2 -corrosion-inhibiting properties of amino esters synthesized on the basis of synthetic petroleum acid obtained in the process of aerobic oxidation of paraffin-naphthenic hydrocarbons isolated from the diesel fraction (boiling range 190...330 °C) in the presence of transition-metal-modified nano-sized $\gamma-Al_2O_3$ catalyst, and ethanolamines.

Keywords: biocorrosion, synthetic petroleum acids, aminoester, inhibitor, sulfate-reducing bacteria.

For citation: Abbasov, V. M., Afandiyeva, L. M., Aghamaliyeva, D. B., Rustamly, G. Y., & Yusifov, R. M. (2022). Study of aminoesters of synthetic petroleum acid produced by aerobic oxidation of naphthen-paraffin hydrocarbons as corrosion inhibitors. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 27(3), 47-56. doi:10.31615/j.corros.prot.2022.105.3-3.

Received: April 15, 2022. Published: September 01, 2022.

Введение

Коррозия металлов и защита от нее являются важнейшей научной и экономической проблемой в современном мире. Необходимость защиты от коррозии широко используемых в промышленности металлических материалов в процессе их применения в особо агрессивных средах и в условиях высоких температур делают эту проблему еще более актуальной. В настоящее время проблема защиты от коррозии конструкций и оборудования нефтегазохимической и других областей промышленности является очень актуальной как для Азербайджана, так и для других стран. В экономически развитых странах коррозия металлов наносит большой вред экономике, в связи с чем решение этой проблемы играет важную роль для более эффективного развития экономики [1, 2].

Эксплуатация конструкционных материалов и оборудования нефтегазохимической промышленности в агрессивных технологических условиях с сероводородом, углекислым газом, сульфатредуцирующими бактериями, наряду с экономическими потерями, также сопровождается экологическим ущербом. Многие нефтяные месторождения в настоящее время откачиваются для увеличения добычи нефти. Минерализованные пластовые воды, длительное время удерживающие сероводород в скважинах, вызывают сероводородную коррозию. Наличие в окружающей среде сульфатредуцирующих бактерий (СРБ) приводит к образованию

биогенного сульфида водорода и ускоряет процесс коррозии [3].

Одним из наиболее распространенных методов уменьшения уровня коррозионных потерь является применение ингибиторов. Однако изменение условий эксплуатации оборудования и сооружений на разных стадиях переработки и разнообразие агрессивных коррозионных сред требуют подбора и создания новых ингибиторов коррозии и обновления технологии защиты ингибиторами. В то же время разработка многофункциональных реагентов для защиты от коррозии имеет большое научное и практическое значение [4-6].

Применение эффективных методов борьбы с опасными видами коррозии – CO_2 -коррозией и биокоррозией – имеет важное значение и играет большую роль в обеспечении надежной эксплуатации нефтегазовых продуктов. Именно применение ингибиторов в борьбе с CO_2 -коррозией, можно сказать, практически не имеет другой альтернативы. Таким образом, затраты на поиск новых высококачественных многофункциональных ингибиторов коррозии с экономической точки зрения более рентабельны, чем инвестиции в любые другие средства защиты. Поэтому существует постоянная потребность в обеспечении нефтяной промышленности более эффективными многофункциональными ингибиторами. Следует отметить, что в среде CO_2 эти ингибиторы могут взаимодействовать с металлом, образуя барьер, препятствующий попаданию на поверх-

ность агрессивных компонентов.

В связи с этим нами осуществлен синтез аминоэфиров на основе синтетической нефтяной кислоты, полученной в процессе окисления нафтен-парафиновых углеводородов нефти в аэробной среде в присутствии гетерогенных катализаторов на основе наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, и изучено их ингибирующее действие при различных концентрациях против CO_2 -коррозии и биокоррозии.

Экспериментальная часть и анализ полученных результатов

Для этой цели в качестве объекта исследования была взята фракция с интервалом кипения 190...330 °С, выделенная из смеси азербайджанских нефтей. Перед проведением процесса окисления фракцию очищали от ароматических углеводородов по известной методике [8, 9]. Полученную после деароматизации смесь нафтен-парафиновых углеводородов окисляли в жидкой фазе в присутствии модифицированно-

го солями переходных металлов (*Mn* и *Cr*) наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ катализатора [7]. Аминоэфиры (Т-1, Т-2, Т-3 соответственно) были синтезированы на основе синтетических нефтяных кислот (СНК), полученных в результате процесса окисления, и этаноламинов (моноэтаноламина, диэтаноламина и триэтаноламина). Для получения аминоэфиров мольное соотношение СНК и этаноламинов составляло 1:1. Реакцию проводили при температуре 80...85 °С в течение 7...8 ч. в присутствии катализатора *NaOH*, используя бензол в качестве растворителя. Количество катализатора в расчете на сырье ~2...3% по массе. Выход полученных аминоэфиров составил 98...99% [10].

Состав синтезированных аминоэфиров определен с помощью ИК-спектроскопии, и на *рис. 1* представлен ИК-спектр аминоэфира Т-3. ИК-спектр снят на спектрометре ALPHA IQ-Furye немецкой фирмы BRUKER в интервале длин 600...4000 cm^{-1} .

В показанном на *рис. 1* ИК- спектре наблюдаются следующие полосы поглоще-

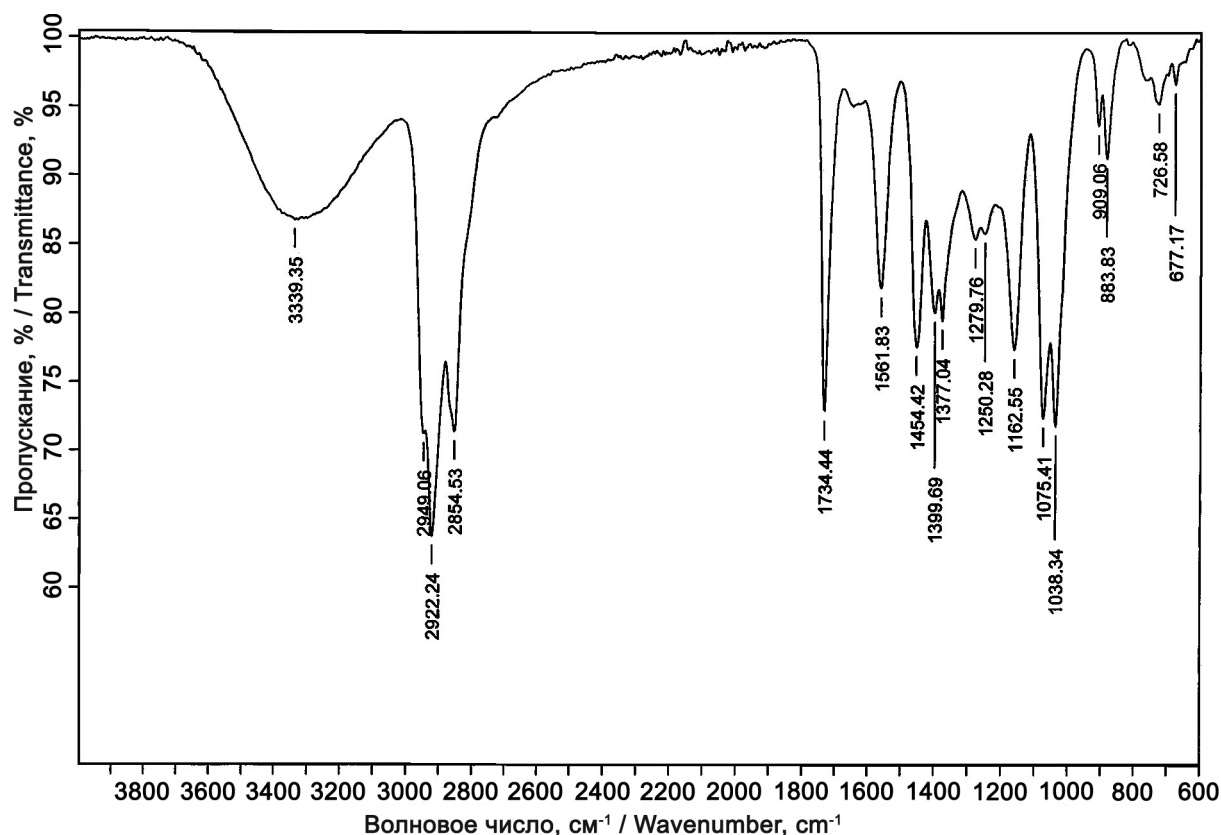


Рис. 1. ИК-спектр аминоэфира Т-3

Fig. IR spectrum of T-3 aminoester

ния:

- деформационные (726, 1377, 1454 см^{-1}) и валентные (2854, 2922, 2949 см^{-1}) колебания C–H связи группы CH_3 и CH_2 ;
- валентные (1250 см^{-1}) колебания C–N связи;
- валентные (1162 см^{-1}) колебания C–O связи сложного эфира;
- валентные (1734 см^{-1}) колебания C=O связи сложного эфира;
- валентные (1038, 1075 см^{-1}) колебания C–O связи спирта;
- валентные (3339 см^{-1}) колебания H–O связи спирта.

Изучено влияние синтезированных аминокислот на кинетику коррозии стали в 1 %-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO_2 . Для проведения исследований использовали аппарат "ACM Instruments Gill AC № 1197", оснащенный программой "ACM Instruments Version 5".

Сначала был приготовлен 1 %-ный водный раствор NaCl, который насыщали CO_2 под давлением 9 бар и продолжали подачу газа в среду до окончания эксперимента. Определяли скорость коррозии электродов как в безингибиторной среде, так и в среде с ингибитором при температуре 50 °C в течение 5, 10, 20 ч. В табл. 1 показаны результаты значений тока коррозии, коэффициента задержки, скорости коррозии и других параметров при добавлении в среду синтезированных ингибиторов Т-1, Т-2 и Т-3 при всех трех концентрациях – 25, 50 и 100 мг/л.

В табл. 1 показаны значения ингибиторного эффекта против CO_2 -коррозии синтезированных ингибиторов при различных концентрациях и времени. Как видно из табл. 1, если в безингибиторной среде скорость коррозии по истечении 5, 10 и 20 ч соответственно составила 3,13 мм/год, 3,68 мм/год, 4,14 мм/год, то в среде ингибитора Т-1 при концентрации 25 мг/л она составила 0,42 мм/год, 0,55 мм/год, 0,92 мм/год; при концентрации 50 мг/л она составила 0,14 мм/год, 0,22 мм/год, 0,28 мм/год и при концентрации 100 мг/л она достигла минимальных значений 0,003 мм/год, 0,016 мм/год, 0,019 мм/год. В другом исследовании в табл. 1 показаны значения ингибирующих свойств ингибитора аминокислоты Т-2 при концентрациях 25 мг/л, 50 мг/л и 100 мг/л в течение 5, 10 и 20 ч соответственно; при концентрации 25 мг/л

потеря металла составила примерно 0,001 мг, 0,002 мг, 0,003 мг; при концентрации 50 мг/л соответственно 0,0002 мг, 0,0004 мг, 0,0011 мг; при концентрации 100 мг/л соответственно 0,00045 мг, 0,00047 мг, 0,0005 мг. По данным табл. 1 можно отметить, что при увеличении концентрации ингибитора Т-3 от 25 мг/л до 100 мг/л в течение 5, 10 и 20 ч коррозионный защитный эффект возрастал 31,52%, 35,61%, 50,4% соответственно.

На рис. 2 показан график зависимости изменения скорости коррозии от времени при использовании аминокислот Т-1, Т-2 и Т-3 при концентрации 100 мг/л в качестве ингибиторов CO_2 -коррозии по сравнению с безингибиторной средой. Аминокислоты Т-1, Т-2 и Т-3 при концентрации 100 мг/л показали наивысший защитный антикоррозионный эффект, соответственно равный 99,54%, 99,29% и 99,27%.

В целом, при использовании всех трех ингибиторов при более высокой концентрации (150 мг/л) против CO_2 -коррозии значение бактерицидного эффекта практически было равным значению защитного эффекта при концентрации 100 мг/л, в связи с этим для всех трех ингибиторов в течение 20 ч интервала времени установлена оптимальная концентрация 100 мг/л.

Исследование бактерицидных свойств

Изучение влияния 60%-ных растворов синтезированных соединений в изопропиловом спирте (Т-1, Т-2, Т-3) на жизнедеятельность СРБ осуществляли следующим образом.

Исследования проводили с использованием СРБ вида «*Desulfovibrio desulfuricans*» и штамма 1143. СРБ являются облигантными анаэробными бактериями, восстанавливающими сульфаты до сульфида водорода. Для развития СРБ наиболее оптимальной средой служит питательная среда Постгейт В с pH среды в пределах 7,0...7,5. Эксперименты проводились в предварительно стерилизованных пробирках по методике [11]. Изучено влияние синтезированных образцов Т-1, Т-2, Т-3 на инкубационный период СРБ в течение 14 дней. Безреагентные и реагентные среды были использованы для сравнения. Бактериальную среду объемом 1 мл разбавляли дистиллированной водой, пересаживали в питательную среду

Таблица 1. Результаты антикоррозионного действия ингибиторов Т-1, Т-2 и Т-3 в 1%-ном водном растворе NaCl, насыщенном CO₂, при 50 °С

Table 1. Results of the corrosion protection effect of T-1, T-2 and T-3 inhibitors in a 1% aqueous solution of NaCl saturated with CO₂ at 50 °C

Название ингибитора / The name of inhibitors	Концентрация ингибитора, мг/л / Concentration of inhibitor, mg/l	Время, ч. / Time, hour	Ток коррозии, mA / Corrosion current, mA	Коэффициент задержки, γ / Delay factor, γ	Скорость коррозии, мм/год / Corrosion rate, mm/year	Потеря металла, мг / Total metal loss, mg	Защитный эффект коррозии Z, % / Corrosion protective effect Z, %
Без ингибитора / Without inhibitor		5	2701,6	-	3,1311	0,0015982	-
		10	3175,4	-	3,6803	0,003579	-
		20	3575,2	-	4,1436	0,0080605	-
Т-1	25	5	361,94	7,46	0,419485	0,000579	86,65
		10	477,34	6,65	0,553241	0,000862	84,97
		20	792,48	4,51	0,918488	0,001707	77,83
	50	5	124,43	22,03	0,144213	0,000434	95,40
		10	191,04	16,62	0,221412	0,000544	93,99
		20	244,06	14,65	0,282868	0,000847	93,18
	100	5	29,032	1252,44	0,002504	0,000415	99,92
		10	18,105	227,32	0,01619	0,00043	99,56
		20	16,341	218,78	0,01894	0,000452	99,54
Т-2	25	5	742,1	3,64	0,860097	0,0005494	72,50
		10	1027,85	3,09	1,1912	0,001828	67,63
		20	1223,9	2,92	1,4184	0,003326	65,74
	50	5	254,76	18,38	0,17033	0,000204	94,56
		10	257,21	12,35	0,298103	0,000512	91,90
		20	602,06	5,09	0,697791	0,001139	83,15
	100	5	39,487	217,44	0,0144	0,000451	99,54
		10	22,114	161,42	0,022818	0,000472	99,38
		20	25,544	139,96	0,0296057	0,000503	99,29
Т-3	25	5	1071,15	3,16	0,99131	0,001126	68,34
		10	1151,43	2,76	1,3345	0,0011796	63,74
		20	1828,85	1,33	2,1196	0,0031983	48,85
	50	5	158,87	12,69	0,2467	0,000369	92,12
		10	412,41	6,91	0,477986	0,000423	87,01
		20	614,33	5,82	0,712009	0,001065	82,82
	100	5	44,668	714,86	0,00438	0,000313	99,86
		10	32,894	153,99	0,0239	0,00034	99,35
		20	26,199	136,46	0,030365	0,000377	99,27

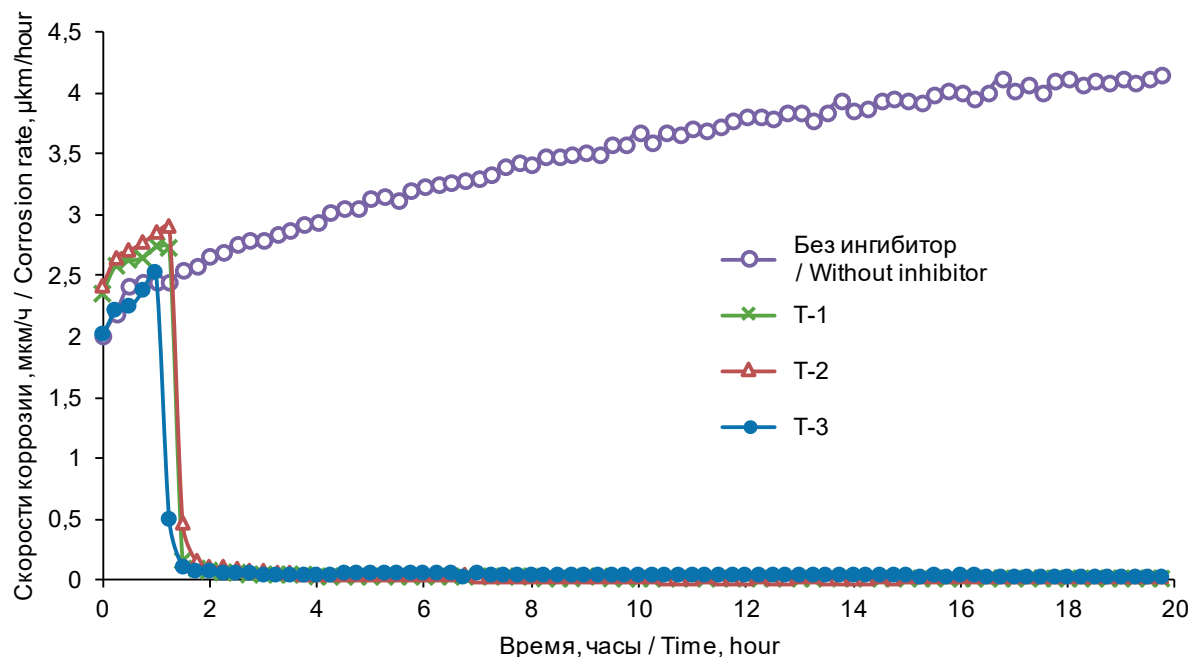


Рис. 2. График зависимости скорости коррозии от времени при использовании ингибиторов Т-1, Т-2, Т-3

Fig. 2. Graph of time-dependent graph of corrosion rate when using T-1, T-2, T-3 inhibitors

Postgate В в 10 мл пробирки в соотношении 1:9 и хранили в термостате при 30...32 °С в

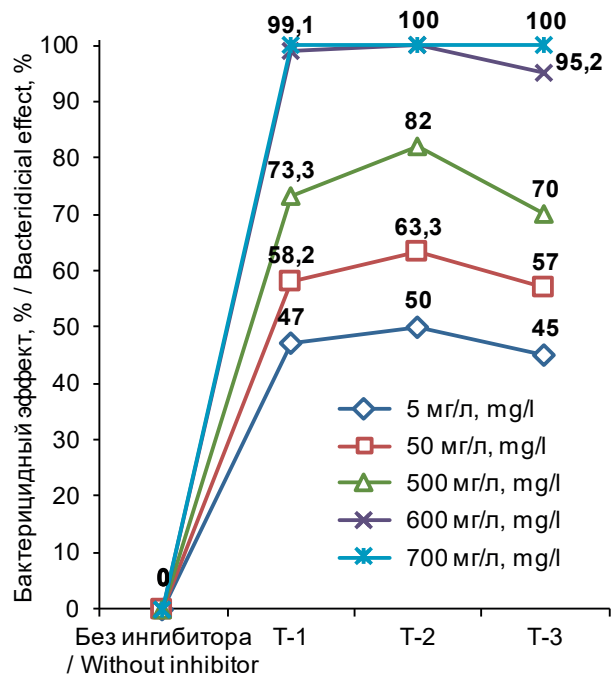


Рис. 3. График влияния образцов Т-1, Т-2, Т-3 на бактерицидный эффект

Fig. 3. Graph of the influence of samples T-1, T-2, T-3 on the bactericidal effect

течение 7 дней. В завершении эксперимента количество бактерий, проросших в среде, определяли под микроскопом. В конце эксперимента было установлено, что в неингибированной контрольной среде количество бактерий составляет $n=10^8$. Далее в пробирки добавляли синтезированные аминоксиферы при концентрациях 5, 50, 500, 600 и 700 мг/л и снова выдерживали их в указанных выше условиях при температуре 30...32 °С в течение 7...14 суток, и в течение первых суток наблюдалось влияние этих аминоксиферов на жизнедеятельность бактерий. Влияние реагентов на жизнедеятельность СРБ в концентрациях 5, 50, 500, 600 и 700 мг/л представлено на рис. 3.

В заключении исследований испытуемые образцы были оттитрованы йодометрическим методом, и по количеству H_2S был рассчитан защитный эффект [12]. При титровании были использованы фиксанольные растворы йода и гипосульфита натрия. Содержание H_2S рассчитывали по следующему уравнению (1):

$$X(H_2S) = \frac{N(J) \cdot V(J) - N(Na_2S_2O_3) \cdot V(Na_2S_2O_3)}{V(H_2O)} \cdot 17000, \quad (1)$$

$$N(J) = 0,1 \text{ Н},$$

$V(J) = 10$ мл,
 $N(Na_2S_2O_3) = 0,1$ Н,
 $V(Na_2S_2O_3) = 7$ мл,
 $V(H_2O) = 20$ мл,

где 17000 – показывает растворимость 0,1 N раствора гипосульфита натрия в 1000 мл.

На основе найденного значения H_2S защитный эффект ингибитора определяется по следующему уравнению (2):

$$Z = \frac{(C_0 - C_{ing})}{C_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где C_0 – содержание сероводорода в контрольной среде, мг/л;

C_{ing} – содержание сероводорода, образующегося в среде реагента, мг/л.

По указанной методике для всех исследуемых образцов Т-1, Т-2, и Т-3 рассчитан бактерицидный эффект и полученные результаты приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, аминоксифы Т-1, Т-2, Т-3 при концентрации 50 мг/л проявляют 47...63,3% бактерицидный эффект, а при концентрации 600...700 мг/л проявляют 95,2...100% бактерицидный эффект. Ком-

Таблица 2. Результаты зависимости бактерицидного эффекта от концентрации синтезированных аминоксифов Т-1, Т-2 и Т-3

Table 2. Results of the dependence of the bactericidal effect on the concentration of the synthesized aminoesters Т-1, Т-2 and Т-3

Условное обозначение и состав аминоксифов / Symbol and composition of the aminoesters	Концентрация вещества, C, мг/л / Concentration of a substance, C, mg/l	Число бактерий (число клеток/мл) / The number of bacteria (number of cells/ml)	Содержание H_2S , мг/л / Content of H_2S , mg/l	Бактерицидный эффект, $\Sigma_{бак}$, % / Bactericidal effect, Σ_{bac} , %
Т-1	5	10^6	272	47
	50	10^4	213	58,2
	500	10^3	136	73,3
	600	–	4,5	99,1
	700	–	–	100
Т-2	5	10^5	255	50
	50	10^4	187	63,3
	500	10^2	93,5	82
	600	–	–	100
	700	–	–	100
Т-3	5	10^6	280,5	45
	50	10^4	221	57
	500	10^3	153	70
	600	10^1	24	95,2
	700	–	–	100
Контроль I – Содержание H_2S в среде без тест-культуры – 24 мг/л Control I – Amount of H_2S in the medium without test-culture – 24 mg/l				
Контроль II – Содержание H_2S в среде с тест-культурой – 510 мг/л Control II – Amount of H_2S in the medium with test-culture – 510 mg/l				
Контроль III – Количество бактерий в питательной среде – 10^8 число клеток/мл Control III – Number of bacteria in nutrition medium – 10^8 number of cells/ml				

плексы были сравнены с используемыми в промышленности бактерицид-ингибиторами (АМДОР-ИК-7) и АМДОР-ИК-10).

На основе этого можно заключить, что если в среде реагента содержится сто миллионов (10^8) бактерий, то в среде реагента при концентрации 600...700 мг/л число бактерий снижается с 10^8 до 0. Бактерицидный характер синтезированных аминокэфиров заключается в том, что они легко взаимодействуют с внутриклеточными ферментами, растворяя клеточные стенки и вызывая их разрушение.

Обсуждение результатов

Исследования показали, что синтетические нефтяные кислоты растворяются в изопропиловом спирте, поэтому они обладают более сильным бактерицидным действием. В этом случае ингибитор-бактерицид, легко растворяя плазматическую мембрану стенки бактериальной клетки и проникая в клетку, предотвращает рост бактерий. В результате проведенных исследований можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Осуществлен синтез синтетической нефтяной кислоты жидкофазным каталитическим окислением нафтен-парафиновых углеводородов, выделенных из фракции с интервалом кипения 190...330 °С смеси азербайджанских нефтей в присутствии наноразмерного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с высоким выходом.

2. На основе полученной в процессе окисления синтетической нефтяной кислоты и этаноламинов осуществлен синтез аминокэфиров с выходом 98...99% и показан ~99,3...100 %-ный защитный эффект этих аминокэфиров в отношении CO_2 коррозии при концентрации 100 мг/л.

3. Испытано влияние синтезированных ингибиторов в микробиологической коррозионной среде на СРБ типа «*Desulfovibrio desulfuricans*» и установлено, что они обладают высоким бактерицидным эффектом. На основе количества образующегося сероводорода рассчитан бактерицидный эффект представленных образцов. Показано, что синтезированные при мольном соотношении 1:1 аминокэфиры (Т-1, Т-2 и Т-3) при

концентрации 700 мг/л проявляют 100% бактерицидный эффект.

Можно сделать вывод, что органические бактерицидные аминокэфиры, синтезированные на основе моно-, ди-, триэтаноламина и синтетической нефтяной кислоты, обладают высоким бактерицидным действием за счет наличия функциональных групп.

Литература

1. Popoola L.T., Grema A.Sh., Latinwo G.K. et. al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation // International Journal of Industrial Chemistry. – 2013. – V. 1, № 4. – P. 35.
2. Groysman A. Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry // Koroze a ochrana materialu. – 2017. – V. 3, № 61. – P. 100-117.
3. Das G.S. Influence of hydrogen sulfide on CO_2 corrosion in pipeline steel // International Journal of Engineering Research & Technology. – 2014. – V. 3, № 4. – P. 2224-2228.
4. Abbasov V.M., Rzayeva N.Sh., Ibrahimli Sh.N. Amine complexes on the basis of nitrated corn oil as a component to the conservation liquids and as an inhibitor against CO_2 corrosion // Processes of petrochemistry and oil-refining. – 2021. – V. 22, № 1. – P. 137-143.
5. Ibragimova M.J., Mammadkhanova S.A., Abdullazade A.B. et al. Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion // Theory and Practice of Corrosion Protection. – 2020. – V. 4, № 25. – P. 18-25.
6. Babayeva V.G., Memmedbeyli E.G., Agamaliyeva D.B. et al. Synthesis of complexes of norborn-5-ene-2-carboxylic acid amide with hexylchloride and study of its effect to biocorrosion process // Theory and Practice of Corrosion Protection. – 2019. – V. 4, № 24. – P. 41-50.
7. Abbasov V., Aliyeva L., Afandiyeva L. et al. Aerobic oxidation of naphthene-paraffinic hydrocarbons of petroleum in the presence of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modified by transition metals // Processes of petrochemistry and oil-refining. – 2020. – V. 1, № 21. – P. 80-89.
8. Алиева А.З., Аббасов В.М., Ибрагимов Х.Д. и др. Жидкофазное окисление

нефтяных углеводородов в присутствии наноструктурированного Mn-содержащего катализатора // Наногетерогенный катализ. – 2018. – Т. 3, № 1. – С. 57-61.

9. Насибова Г.Г., Алиева А.З., Зейналов Э.Б., Нуриев Л.Г., Агаев Б.К. Получение синтетических нефтяных кислот в присутствии бромированного углеродного нанокатализатора // Азербайджанское нефтяное хозяйство. – 2016. – № 2. – С. 54-56.

10. Afandiyeva L.M., Aghamaliyeva D.B., Rustamli G.Y. et. al. Study of bactericide-inhibitory properties of aminoesters, obtained on the bases of synthetic petroleum acids / "International conference on actual problems of chemical engineering, dedicate to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil And Industry University". – Baku: – 2020. – 24-25 December, – P. 10-14.

11. Postgate J.R., Campbell L.L. Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria // Bacteriol. Revs. – 1966. – V. 30, № 4, – P. 732-738.

12. ОСТ 39-234-89. Иодометрический метод определения сероводорода в воде.

References

1. Popoola, L. T., Grema, A. Sh., Latinwo, G. K. et. al. (2013). Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *International Journal of Industrial Chemistry*, 1(4), 35.

2. Groysman, A. (2017). Corrosion problems and solutions in oil, gas, refining and petrochemical industry. *Koroze a ochrana material*, 3(61), 100-117.

3. Das, G. S. (2014). Influence of hydrogen sulfide on CO₂ corrosion in pipeline steel. *International Journal of Engineering Research & Technology*, 3(4), 2224-2228.

4. Abbasov, V. M., Rzayeva, N. Sh., & Ibrahimli, Sh. N. (2021). Amine complexes on the basis of nitrated corn oil as a component to the conservation liquids and as an inhibitor against CO₂ corrosion. *Processes of*

petrochemistry and oil-refining, 22(1), 137-143.

5. Ibragimova, M. J., Mammadkhanova, S. A., Abdullazade, A. B. et al. (2020). Influence of oligomethylenaryl sulphonates based on the light gas oil of catalytic cracking on the process of biocorrosion. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 4(25), 18-25.

6. Babayeva, V. G., Memmedbeyli, E. G., Agamaliyeva, D. B. et al. (2019). Synthesis of complexes of norborn-5-ene-2-carboxylic acid amide with hexylchloride and study of its effect to biocorrosion process. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 4(24), 41-50.

7. Abbasov, V., Aliyeva, L., Afandiyeva, L. et al. (2020). Aerobic oxidation of naphthene-paraffinic hydrocarbons of petroleum in the presence of γ -Al₂O₃ modified by transition metals. *Processes of petrochemistry and oil-refining*, 1(21), 80-89.

8. Aliyeva, A. Z., Abbasov, V. M., Ibrahimov, H. C. et al. (2018). Liquid-Phase Oxidation of Petroleum Hydrocarbons in the Presence of Nanostructured Mn-Containing Catalysts. *Nanoheterogeneous catalysis*, 3(1), 57-61.

9. Nasibova, G. G., Aliyeva, A. Z., Zeynalov, E. B. et al. (2016). The obtaining of synthetic oil acids in the catalyst presence of bromine carbon nanocatalysts. *Azerbaijan Oil Industry Journal*, (2), 54-56.

10. Afandiyeva, L. M., Aghamaliyeva, D. B., Rustamli, G. Y. et al. (2020). Study of bactericide-inhibitory properties of aminoesters, obtained on the bases of synthetic petroleum acids. "International conference on actual problems of chemical engineering, dedicate to the 100th anniversary of the Azerbaijan State Oil And Industry University", Baku, – 24-25 December, 10-14.

11. Postgate, J. R., Campbell, L. L. (1966). Classification of Desulfovibrio species the non sporulating sulfate-reducing bacteria. *Bacteriol. Revs.*, 30 (4), 732-738.

12. Iodometric method for the determination of hydrogen sulfide in water. (1989). OST 39-234-89.



Информация об авторах

Аббасов Вагиф Магеррам оглы, академик, директор, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Агамалиева Дурна Бабек кызы, к.х.н., заведующая лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Эфендиева Лала Магомед кызы, д.х.н., заведующая лабораторией, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Рустамли Гюлай Юсиф кызы, докторант, с.н.с., Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Юсифов Рашад Махир оглы, технолог, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Агаев Чингиз Ельчин оглы, технолог, Институт нефтехимических процессов имени академика Ю. Г. Мамедалиева НАНА, г. Баку, Азербайджан

Information about authors

Vagif M. Abbasov, Doctor of Chemistry, Professor, Academician, Director, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Durna B. Aghamaliyeva, Ph.D. in Chemistry, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Lala M. Efendiyeva, Doctor of Chemistry, assistant Professor, Head of Laboratory, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Gulay Y. Rustamly, researcher, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Rashad M. Yusifov, technologist, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

Chingiz E. Aghayev, technologist, Institute of Petrochemical Processes named after Yu.G. Mammadaliyev of the National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku, Azerbaijan

В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, Н.В. Шель, Л.Г. Князева, А.Н. Зазуля

Защита металлов от атмосферной коррозии масляными покрытиями

Объем издания: 14,5 п.л. (232 стр.)
Стоимость 520 руб.

В монографии обобщены литературные данные и результаты собственных исследований авторов, проводимых ими более пятнадцати лет и касающихся кинетики реакции восстановления растворенного кислорода и анодной ионизации металлов под тонкими пленками влаги и защитных неметаллических покрытий на основе товарных и отработанных

нефтяных и синтетических масел.

Приводится классификация и свойства широкого круга защитных неметаллических составов. Рассматриваются атмосферная коррозия некоторых конструкционных материалов, защитные свойства композиций, содержащих полиамиды, безоксидная пассивация стали азотсодержащими соединениями – компонентами масляных фаз, результаты многолетних промышленных испытаний эффективности некоторых антикоррозионных покрытий подобного рода.

Впервые в отечественной литературе приводятся подобные данные для поли- α -олефиновых синтетических масел и их тонких поверхностных пленок на основе Мобил-1. Сообщаются вязкостнотемпературные и реологические характеристики неингибированных и ингибированных защитных масляных композиций и тонких пленок, их влаго- и кислородопроницаемость и структура.

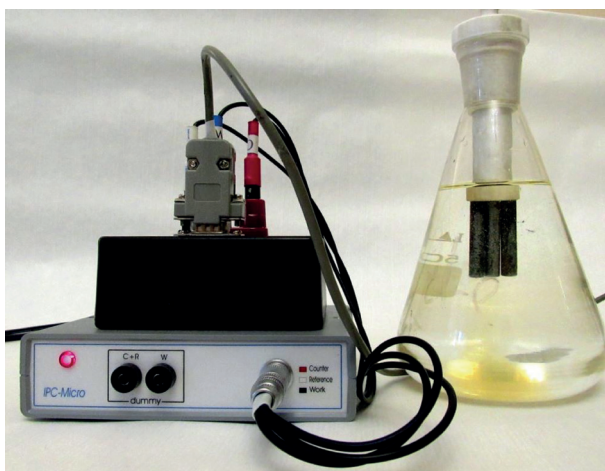
Рассматривается кинетика электродных процессов на углеродистой стали, покрытой масляными пленками в нейтральных и кислых хлоридных средах с изменяющейся и постоянной ионной силой. Оцениваются кинетические параметры электродных реакций в подобных условиях.

КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ «IPC-CorrMeter» новое программное обеспечение и оборудование

Программное обеспечение «IPC-CorrMeter» (ПО) на базе потенциостатов серии IPC предназначено для коррозионного контроля металлов, сплавов, определения коррозионности водных и водно-органических сред и оценки эффективности ингибиторов коррозии, металлических, конверсионных, металлонаполненных, CVD, PVD, тонких ЛКП, средств временной противокоррозионной защиты. ПО может применяться в научных и учебных организациях, на предприятиях энергетики, нефтяной, газовой, химической, металлургической, горнодобывающей, пищевой, лакокрасочной промышленности, машино- и приборостроения, гальванотехники, коммунального хозяйства.

ПРЕИМУЩЕСТВА

- функция автоматического коррозиметра и потенциостата IPC «2 в 1», экономичность;
- определение скоростей общей (K_n), питтинговой коррозии (P), потенциала коррозии (E_{corr}) и контактных токов (I);
- методики поляризационного сопротивления, амперометрии нулевого сопротивления, потенциометрии, хроноамперометрии, вольтамперометрии в одном приборе;
- компенсация омического сопротивления среды;
- непревзойденный диапазон скоростей коррозии – от 1 нм/год до 1 м/год !
- оперативная память коррозиметра «IPC-CorrMeter» – практически не ограничена, определяется только объемом жесткого диска !
- малые габариты прибора – на базе «IPC-Micro»;
- комбинированное питание (от аккумулятора 60 А·ч, 12 В или от сети переменного тока с адаптером) обеспечивает возможность автономной работы до 28 сут;
- возможности проведения коррозионных измерений на крупногабаритных изделиях, например, емкостях, трубах, буровых насосах при гидроиспытаниях, сваях;
- регистрация и обработка получаемых данных на персональных компьютерах;
- разработка датчиков для конкретных условий применения (систем ГВС, водно-органических охлаждающих жидкостей, водооборотных систем, повышенных температур и давлений (до 20 атм));
- консультации и техподдержка от разработчиков ПО, приборов, методик измерений, датчиков коррозии.



КОРРОЗИМЕТР-ПОТЕНЦИОСТАТ
«IPC-CorrMeter» с переходником и датчиком ДТФ-3Л при измерениях коррозионных показателей



ТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ (на базе «IPC-Micro»)

- скорость общей и питтинговой коррозии (K_p и P).....0,0001...62500 мкм/год;
- электродные потенциалы (E_{cor})..... ± 2500 мВ (0,01 мВ);
- сила постоянного тока (I)..... ± 10000 мкА (0,001мкА);
- время установки рабочего режима.....не более 5 мин;
- рабочие температуры:
 - IPC.....0...40 °С;
 - датчиков ДТФ-2 (3).....минус 50...+100 °С;
- режим работы.....двух-трехэлектродный;
- продолжительность непрерывной работы от аккумулятора 60 А·ч.....до 28 сут;
- габаритные размеры комплекта, мм, не более.....200×100×30.

КОНТАКТЫ:

- По методикам использования программы IPC-Cor-Meter и проведению коррозионного мониторинга, способам коррозионных измерений, изготовлению и конструкции коррозионных датчиков ДТФ-2, ДТФ-3 и др.: **Н.Г. Ануфриев**, +7(926)758-96-30, e-mail: anufrievng@mail.ru
- По применению программного обеспечения IPC-Corr-Meter, работе и обслуживанию потенциостатов серии IPC: **В.Э Касаткин**, e-mail: vadim_kasatkin@mail.ru
- Потенциостаты, датчики, переходники изготавливаются по специальному заказу для конкретных условий применения прибора. Срок поставки прибора и датчиков – не более 1 мес. со дня заказа.

Поставки: **Д.Н. Ануфриев**, +7(925)411-60-64, e-mail: 4116064@mail.ru

ЦЕНТР ПАТЕНТНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТКИ ТЕХНОЛОГИЙ

- **разработка оптимальных технологических решений, средств противокоррозионной защиты, методик, приборов** по заданиям предприятий, научных организаций, фирм и частных лиц в области защиты от коррозии в промышленности, строительстве, на транспорте, энергетике, добыче полезных ископаемых и других отраслях по базам зарубежных и отечественных патентов, собственных многолетних разработок и научных исследований;
- **выбор наиболее эффективных средств противокоррозионной защиты** путем проведения ускоренных, стендовых и натурных испытаний металлов, сплавов, лакокрасочных и металлических покрытий, ингибиторов коррозии металлов;
- **экспериментальная апробация и оптимизация технологий** в лабораторных, стендовых и производственных условиях на базе ведущих научных организаций и предприятий;
- **патентование в РФ и странах ЕАЗЭС, лицензирование и сертификация технологических решений, материалов, приборов.**

Контакты:

Николай Геннадиевич Ануфриев
8(930)335-28-91;
8(926)758-96-30
e-mail: anufrievng@mail.ru

ИНГИБИТОР КОРРОЗИИ БУРОВЫХ НАСОСОВ «КАРТЭК-28Б»

ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» обеспечивает высокоэффективную защиту от коррозии оборудования, изготовленного из разнородных металлов и сплавов, в водных средах – углеродистых и нержавеющих сталей, чугуна, нирезиста, порошковых материалов, латуни и других. Продукт преимущественно применяется для защиты от коррозии буровых насосов в процессе гидроиспытаний, а также теплоэнергетического оборудования – котлов, баков, емкостей, трубопроводов, химических реакторов, в период простаивания.

ОПИСАНИЕ И ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» представляет собой концентрированный водный раствор неорганических, комплексообразующих и буферных веществ.

Важным преимуществом ингибитора «КАРТЭК-28Б», в отличие от комплексоноватых, является быстрое нарастание защитного эффекта при воздействии водных сред при обычных и повышенных температурах на разнородные металлы и сплавы, в том числе, серый чугун, что особенно важно при кратковременных гидроиспытаниях без последующей сушки оборудования.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ И ХРАНЕНИЮ

Концентрация ингибитора, используемая для консервации оборудования, составляет 4 л/м³. Защитное действие образованных им плёнок после высыхания сохраняется не менее чем в течение 15 суток. При нахождении ингибирующего раствора в оборудовании защитный эффект сохраняется в течение неограниченного времени. Допускается многократное использование ингибирующего раствора. Гарантийный срок хранения 6 месяцев в таре изготовителя.

МЕРЫ ПРЕДОСТОРОЖНОСТИ

Раствор ингибитора «КАРТЭК-28Б» в воде (в концентрации 4 л/м³) в процессе использования не оказывает вредного воздействия на организм человека и окружающую среду, является пожаро-взрывобезопасным. Концентрированный раствор ингибитора «КАРТЭК-28Б» имеет слабощелочную реакцию и при его попадании в глаза и на кожу их промывают водой.

ВАРИАНТЫ УПАКОВКИ И ПОСТАВКИ

Ингибитор «КАРТЭК-28Б» поставляется на заказ в пластиковой таре ёмкостью 10-20 л.

НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ДОКУМЕНТАЦИЯ ТУ 2415-017-17804808-2005.



СЕРТИФИКАЦИЯ

**Сертификаты,
выданные Центральным НИИ коррозии и сертификации и ООО «КАРТЭК»
в III квартале 2022 г.**

Предприятие-изготовитель	Наименование продукции
Сертификаты	
WANHUA CHEMICAL (NINGBO) TRADING CO., LTD, Ningbo Zhejiang Province, P.R. China	Пенополиуретановая жесткая теплоизоляция на основе полиизоцианата-Wannate PM-200, полиола-Wanefoam RH9008 и полиола- Wanefoam RH9008-34-1
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Модифицированный асфальтен «GERTEKS-VA»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Добавка смазочная для буровых растворов «BaraLube W-612»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Эмульгатор для буровых эмульсий «EZ MUL NTR»
ООО «АРХИМ», г. Новозыбков	Кальция бромид технический (раствор) «GERTEKS-BROMID»
ООО «ГРИТ», г. Самара	Химические пенные шашки (ХПШ)
ООО «ГРИТ», г. Самара	Эмульгатор «GRIT-EM» марки А, В, С, Д, Ф
ООО "БелиНЭКО", Республика Беларусь, Брестская область, с/с Тельминский	Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой
ООО «СНК», г. Санкт-Петербург	Синергическая полимерная композиция «VEC» (марки VEC-1 и VEC-2, VEC-1S и VEC-2S)
ООО «Транскул», г. Москва	Синтетическое компрессорное холодильное масло типов TL-POE 15, TL-POE 22, TL-POE 32, TL-POE 46, TL-POE 55, TL-POE 68, TL-POE 100, TL-POE 120, TL-POE 170, TL-POE 220, TL-POE 320