

*На правах рукописи*



ЛАТЫПОВА ДИНА РИНАТОВНА

**ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ПЛАКИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
КОЛОННОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СРЕДАХ  
НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Специальность 05.16.09 – Материаловедение  
(машиностроение в нефтегазовой отрасли)

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Уфа – 2022

Работа выполнена на кафедре «Материаловедение и защита от коррозии» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет».

Научный руководитель - доктор технических наук, профессор  
**Бугай Дмитрий Ефимович**

Официальные оппоненты: **Розен Андрей Евгеньевич**  
доктор технических наук, профессор  
ФГБОУ ВО «Пензенский государственный  
технологический университет» / кафедра  
«Сварочное, литейное производство и материа-  
ловедение», заведующий кафедрой

**Швецов Олег Викторович**  
кандидат технических наук  
ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский  
политехнический университет Петра  
Великого» / Институт передовых  
производственных технологий, заместитель  
заведующего лабораторией ресурса материалов

Ведущая организация - ФГБОУ ВО «Самарский государственный  
технический университет» (г. Самара)

Защита состоится «15» июня 2022 года в 11.30 на заседании диссертационного совета Д 212.289.05 при ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» по адресу: 450064, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» и на сайте [www.rusoil.net](http://www.rusoil.net).

Автореферат разослан «\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 года.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

 Латыпов Олег Ренатович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследований

На предприятиях нефтегазовой отрасли установки переработки нефти являются важными элементами технологического цикла. Во время пусков и остановок оборудования температура в их объеме резко изменяется, что провоцирует конденсацию паров воды с последующей диффузией в нее из перерабатываемой среды кислых газов и адсорбцией ионов и частиц образовавшегося электролита на поверхности металла. Рост температуры приводит к активации электрохимических реакций при контакте металла оборудования с технологической средой.

Для обеспечения регламентируемого эксплуатационного периода атмосферной и атмосферно-вакуумной колонн (далее – колонного оборудования) в качестве конструкционного материала или его плакирующего покрытия применяют коррозионно-стойкие стали и сплавы. При этом наилучшую коррозионную стойкость показывают высоколегированные стали ферритного и аустенитного классов. Однако, как известно, коррозионно-стойкие стали в средах, содержащих ионы хлора, склонны к питтинговой коррозии, а присутствие растворенного в пленке водного конденсата диоксида углерода усугубляет ситуацию, так как в условиях образования хлороводорода происходит рост концентрации ионов активного депольризатора гидроксония в приэлектродном слое электролита. Перфорация плакирующего покрытия из коррозионно-стойкой стали при пробое оксидной пленки может привести к проникновению коррозионной среды на границу раздела низколегированной и коррозионно-стойкой сталей, инициируя контактную коррозию. Кроме того, небольшой диаметр питтингов может являться фактором активизации электрохимических процессов коррозии вследствие проявления щелевого эффекта.

В настоящее время проблема разрушения плакированных материалов при эксплуатации нефтезаводского оборудования остается недостаточно изученной как в плане выявления особенностей механизма коррозионного процесса, так и в направлении разработки и апробации действенных мероприятий по предупреждению и предотвращению этого вида разрушения, что свидетельствует об актуальности темы диссертационной работы.

## **Степень разработанности темы исследований**

К моменту начала работы над диссертацией в российских и зарубежных периодических изданиях и монографиях присутствовали фрагментарные сведения о применении плакированных сталей для изготовления оборудования нефтепереработки. Системных исследований влияния различных факторов на механизм разрушения металла в паре «конструкционная сталь – плакирующее покрытие» выявлено не было. Не удалось также обнаружить и сколько-нибудь детального изучения воздействия технологических жидкостей нефтепереработки на структуру и свойства плакированных материалов.

Теоретической и методологической основой проведенных исследований послужили работы В.С. Кузуба, В. Плудека, М.Л. Медведевой, В.В. Бурлова, Т.П. Парпуц, А. Groysman, J.D. Harston, R.C. John, A.D. Pelton, A.L. Young, W.T. Thompson, T.M. Besmann и других, направленные на изучение причин разрушения плакированных материалов в средах и условиях, характерных для эксплуатации оборудования нефтепереработки.

## **Соответствие паспорту заявленной специальности**

Тема работы и содержание исследований соответствуют **пунктам 3 и 9** области исследований, определяемой паспортом специальности 05.16.09 – «Материаловедение (по отраслям)»: «3. Разработка научных основ выбора материалов с заданными свойствами применительно к конкретным условиям изготовления и эксплуатации изделий и конструкций» и «9. Разработка способов повышения коррозионной стойкости материалов в различных условиях эксплуатации».

## **Цель и задачи диссертационной работы**

Установление причин и механизма разрушения плакированных материалов колонного оборудования предприятий нефтепереработки и проведение опытно-промышленной верификации полученных результатов.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1 Анализ мирового опыта исследований влияния технологических сред нефтепереработки на разрушение плакированных материалов. Разработка научно-методологического подхода к изучению особенностей разрушения металла в паре

«коррозионно-стойкая сталь - низколегированная сталь» в технологических средах колонного оборудования.

2 Обоснование выбора экспериментальных и расчетных методов исследований, а также разработка оригинальной методики, позволяющей с высокой достоверностью изучать влияние технологических сред колонного оборудования на механизм разрушения металла в паре «коррозионно-стойкая высоколегированная сталь - низколегированная сталь».

3 Исследование причин и механизма разрушения плакированных материалов колонного оборудования в технологических средах нефтепереработки.

4 Опытнo-промышленная верификация результатов проведенных исследований в технологических средах колонного оборудования нефтеперерабатывающего предприятия.

### **Научная новизна**

1 Впервые показано, что основной причиной разрушения плакированных материалов колонного оборудования может являться контактная коррозия на границе «плакирующее покрытие - низколегированная сталь», которая возникает при проникновении технологической жидкости в замкнутые полости малого объема в результате пробоя пассивной пленки в ходе питтинговой коррозии. Рост площади и глубины дефектов при перфорации плакирующего покрытия приводит к увеличению скорости коррозии: до четырех раз - при плакировании низколегированной стали 09Г2С сталью ферритного класса 08Х13 и до пяти раз – сталью аустенитного класса 12Х18Н10Т.

2 Установлено, что максимальная глубина питтингов на поверхности сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т достигается при значениях электродного потенциала, находящихся в областях начала пассивации и перепассивации. В области перепассивации питтинг выражен в наибольшей степени.

3 В среде, содержащей как  $CO_2$ , так и  $HCl$ , рост температуры промотирует питтинговую коррозию сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т, причем значения ее скорости достигают максимума в интервале 40-50 °С (температурный интервал инверсии

характера коррозии). Дальнейшее увеличение температуры приводит к повторной пассивации этих сталей и преобладанию общей коррозии.

4 У плакирующего покрытия из стали ферритного класса в интервале 70-90 °С выявлено активное растворение ферритной фазы и выделение карбидов хрома по границам зерен, в связи с чем в данных условиях рекомендуется применение стали аустенитного класса. Присутствие в электролите  $CO_2$  провоцирует развитие точечной и язвенной коррозии низколегированной стали в области ее контакта с плакирующим покрытием.

5 Определены значения эффективной защитной концентрации перспективного пленкообразующего ингибитора коррозии в зависимости от типа контактной пары и температуры технологической жидкости, при которых скорость контактной коррозии низколегированной стали не превышает 0,1 мм/год. Показано, что зависимость концентрации пленкообразующего ингибитора от температуры в контактных парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т имеет экспоненциальный характер.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в научном обосновании существенной роли контактной коррозии в разрушении плакированных материалов в технологических средах предприятий нефтепереработки, а также установлении особенностей механизма этого процесса.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

1 В ООО «Уфимское технико-технологическое предприятие» (ООО «УТТП») совместно с соискателем разработана и утверждена методика МЛИ-05-02-50805950-2020 «Методика лабораторных испытаний контактной коррозии углеродистой и коррозионно-стойкой сталей», которая предназначена для оценки эффективности ингибиторов при защите от контактной коррозии плакированных материалов колонного оборудования.

2 Опытно-промышленные испытания, проведенные совместно с ООО «УТТП», показали правомерность рекомендуемого повышения концентрации ингибитора коррозии, которое позволило обеспечить скорость коррозии

низколегированной стали 09Г2С не более 0,1 мм/год в технологической среде нефтеперерабатывающего предприятия.

3 Основные результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет» при проведении лабораторных работ в период подготовки бакалавров по направлению 18.03.02 программы «Техника защиты нефтегазового оборудования от коррозии» и магистрантов по направлению 18.04.02 программы «Антикоррозионная защита оборудования и сооружений» по дисциплине «Коррозионно-стойкие материалы».

### **Методология и методы исследований**

Методология исследований заключалась в поэтапном изучении влияния параметров коррозионной среды на электрохимические свойства плакированных материалов, исследовании механизмов развития и предупреждения процессов, вызывающих локальные виды коррозии. Применялись следующие методы и методики: стандартные методы измерения электрохимических параметров технологических жидкостей; разработанная при участии соискателя методика исследования питтинговой и контактной коррозии; усовершенствованные соискателем методики изучения одновременного влияния компонентов среды на скорость локальной коррозии металла колонного оборудования.

### **Положения, выносимые на защиту:**

1 Обоснование корректности выбора экспериментальных методов и методик исследования особенностей контактной коррозии плакированных материалов колонного оборудования.

2 Установленный механизм влияния компонентов технологической жидкости на развитие контактной коррозии в паре «коррозионно-стойкая сталь – низколегированная сталь» при переработке нефти.

3 Результаты опытно-промышленной верификации проведенных исследований в технологических средах колонного оборудования нефтеперерабатывающего предприятия.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов работы обеспечивалась путем применения широко апробированных, а также оригинальных методик экспериментальных

исследований, осуществленных на оборудовании, прошедшем государственную поверку. Перед построением графических зависимостей все экспериментальные данные обрабатывались с использованием подходов теории ошибок эксперимента и математической статистики.

Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на Междунар. науч.-техн. конф. «Современные технологии в нефтегазовом деле – 2017» (Уфа, 2017); Междунар. науч.-практ. конф. «Нефтегазопереработка – 2017» (Уфа, 2017); 68-71-й науч.-техн. конф. УГНТУ (Уфа, 2017-2020); II Внутривузовой науч.-практ. конф. «Современные технологии в образовании и промышленности: от теории к практике» (Уфа, 2018); Всеросс. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы освоения месторождений нефти и газа приарктических территорий России» (Архангельск, 2018); II Всеросс. науч.-практ. конф. «Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность» (Уфа, 2018); XI Междунар. науч.-практ. конф.: «Актуальные проблемы науки и техники – 2018» (Уфа, 2018); Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 100-летию РБ «Наука. Технология. Производство – 2019» (Уфа, 2019); Междунар. науч.-техн. конф. «Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019» (Уфа, 2019); Междунар. науч.-практ. конф. «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2019); II Всеросс. науч.-практ. конф. «Современные технологии: достижения и инновации -2020» (Уфа, 2020).

### **Публикации**

Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 25 научных трудах, в том числе 2 статьи - в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования РФ, 2 статьи – в рецензируемых журналах, включенных в базы данных Scopus и Web of Science, 21 работа – в материалах международных и всероссийских конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованных источников, включающего 104 наименования, содержит 158 с. машинописного текста, 78 рисунков, 24 таблицы и 4 приложений.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В **первой главе** обсуждаются результаты анализа российских и зарубежных источников в области разрушения низколегированных и коррозионно-стойких сталей оборудования нефтепереработки. Выявлено, что одной из основных причин отказов является локальная коррозия при контакте металла с технологическими жидкостями, содержащими ионы галогенов и кислые газы.

В связи с применением хлорсодержащих реагентов для интенсификации добычи нефти, поступающая на переработку, может содержать хлорорганические соединения и хлористые соли магния и натрия. В ходе термодеструктивных процессов при первичной перегонке нефти эти соединения диссоциируют с образованием хлороводорода. Одновременное присутствие диоксида углерода и хлороводорода в технологической жидкости приводит к промотированию локальной коррозии металла оборудования.

Способы защиты колонного оборудования от коррозии сводятся к применению коррозионно-стойких материалов и ингибиторов. Для снижения затрат используют низколегированные стали, плакированные коррозионно-стойкими материалами. Однако методы оценки эффективности защиты основываются на критериях, не учитывающих возможную перфорацию плакирующего покрытия с последующим развитием контактной коррозии низколегированной стали.

Установление причин и механизма локальной коррозии плакирующего покрытия из коррозионно-стойкой стали, его перфорации в области питтинга и дальнейшего развития контактной коррозии в паре «покрытие - подложка» позволит разработать эффективные мероприятия по снижению скорости коррозии или ее предотвращению.

Во **второй главе** изложены известные и оригинальные методы и методики исследований, использованные при выполнении диссертационной работы.

Объектом исследования служили образцы из стали 09Г2С, плакированной

коррозионно-стойкими сталями аустенитного и ферритного классов – 12Х18Н10Т (Рисунок 1, а) и 08Х13 (Рисунок 1, б) соответственно.

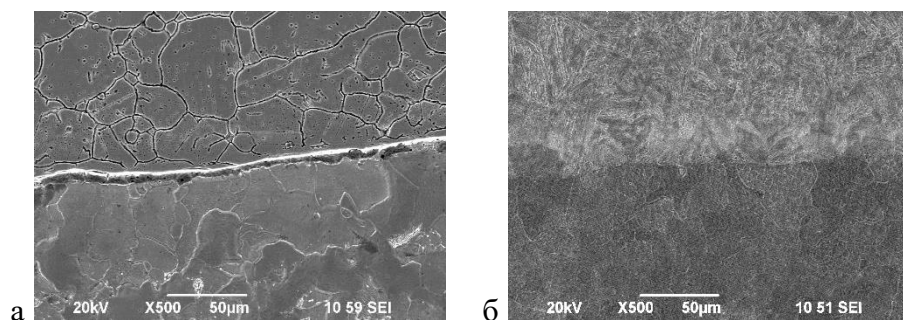
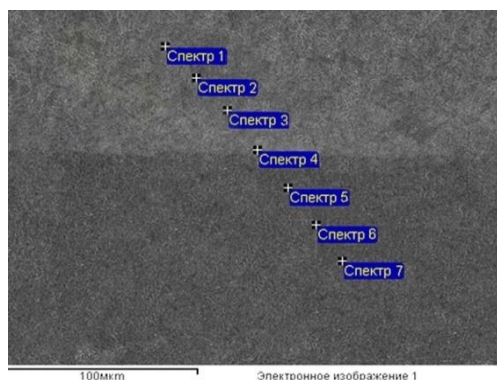


Рисунок 1 – Микроструктура образцов из стали 09Г2С, плакированной сталями 12Х18Н10Т (а) и 08Х13 (б) (500<sup>х</sup>)

Для определения элементного состава зоны соединения материалов в парах 08Х13 / 09Г2С и 12Х18Н10Т / 09Г2С проводили энергодисперсионную спектроскопию на микроскопе *JEOL JSM-6490LV* (Рисунки 2 и 3).



Спектр	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
Спектр 1	0,50	12,85	0,50	90,15
Спектр 2	0,59	10,86	0,30	89,14
Спектр 3	0,42	7,96	0,12	92,04
Спектр 4	0,21	4,86	0,16	95,14
Спектр 5	0,67	0,00	1,50	100,00
Спектр 6	0,53	0,00	1,76	100,00
Спектр 7	0,32	0,00	1,70	100,00

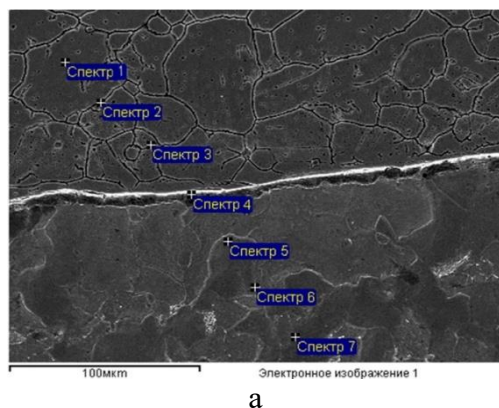
а

б

а - изображение во вторичных электронах с указанием спектров; б – элементный состав

Рисунок 2 – Распределение элементов в области соединения пары 08Х13 / 09Г2С

С целью имитации технологических жидкостей колонного оборудования применяли модельные среды, содержащие хлороводород (1 % *NaCl* и 1 % *NaCl* + 0,5 % *H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*) и диоксид углерода, наличие которого в данной среде обеспечивали путем ее барботирования. Хлороводород получали взаимодействием поваренной соли и серной кислоты.



Спектр	<i>Si</i>	<i>Cr</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>
Спектр 1	0,83	18,44	1,76	68,36	9,68
Спектр 2	2,11	18,04	0,00	67,60	11,45
Спектр 3	3,95	20,49	1,81	64,02	8,94
Спектр 4	0,00	9,28	0,00	90,72	0,00
Спектр 5	0,00	8,28	2,55	89,17	0,00
Спектр 6	0,60	0,00	1,66	98,34	0,00
Спектр 7	0,58	0,00	1,41	97,01	0,00

б

а - изображение во вторичных электронах с указанием спектров; б - элементный состав  
Рисунок 3 – Распределение элементов в области соединения пары 12X18H10T / 09Г2С

Исследование питтингообразования проводили путем экспозиции образцов из сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т в модельной среде в течение часа при температуре  $(50 \pm 1)$  °С, которая соответствует режимам, характерным для пусков и остановок оборудования, например, при проведении ремонтных или профилактических работ (20-90 °С). Далее осматривали поверхность образцов на металлографическом микроскопе «Метам-22М» при увеличении  $400\times$ .

Исследование влияния температуры и *pH* на скорость коррозии сталей проводили в электрохимической ячейке, позволяющей поддерживать постоянную температуру среды и контролировать ее изменение. Испытания осуществляли в течение 2 ч на образцах из сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т при температуре 20; 40; 50; 70 и 90 °С с одновременным контролем заданных параметров (температура, концентрация ионов и т.д.). Через определенные промежутки времени измеряли разность потенциалов между образцом и платиновым электродом сравнения, а также ток в цепи. Среднестатистическая относительная ошибка измерений величин электродного потенциала и тока не превышала 1,0 %.

Для оценки скорости коррозии стали 09Г2С в парах 09Г2С / 12Х18Н10Т и 09Г2С / 08Х13 проводили гравиметрические испытания в модели пластовой воды ( $NaHCO_3 - 0,08$  г/дм<sup>3</sup>;  $NaCl - 24$  г/дм<sup>3</sup>), содержащей диоксид углерода (5-8 см<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>), при 50 °С. Образцы из стали 09Г2С и указанные контактные пары помещали в

водно-солевой хлоридный раствор, подкисленный соляной кислотой или подщелоченный гидроксидом натрия.

Аналогичные испытания осуществляли в растворе  $NaCl$  с концентрацией 1; 2; 5; 10; 15; 20 и 30 % при значениях  $pH$  3; 5,5; 7; 10 и 12. Оценивали влияние питтингообразующих ионов  $Cl^-$  на скорость коррозии при различных  $pH$  среды. Контактные пары и одиночные образцы выдерживали в растворе до установления стационарного потенциала. Измерение потенциала и тока коррозии проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения. Среднестатистическая относительная ошибка измерения скорости коррозии не превышала 0,5 %.

Далее осуществляли потенциодинамические исследования двух пар образцов сталей - 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т - в среде 1 %  $NaCl$  + 0,5 %  $H_2SO_4$ . Данный раствор представлял собой модель конденсата в оборудовании нефтепереработки, в которой преобладали ионы  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  и  $S_2O_3^{2-}$ .

Для оценки влияния дифференциальной аэрации плакирующих покрытий из сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т при имитации их питтинговой коррозии проводили измерение электродного потенциала в модельной среде на поверхности образцов с предварительно просверленными отверстиями, внутри отверстий и на их стенках. Отверстия ( $\varnothing$  3; 5 и 7 мм) имитировали сквозные питтинги.

В **третьей главе** представлены результаты определения ряда электрохимических параметров образцов из стали 09Г2С, находящихся в контакте со сталями 08Х13 и 12Х18Н10Т, в зависимости от состава модельной среды, ее  $pH$ , температуры, а также влияния этих факторов на скорость общей и локальной коррозии данных сталей.

На поверхности образцов из стали 08Х13 за время эксперимента питтингов обнаружено не было, в то время как на образцах из стали 12Х18Н10Т наблюдались очаги питтинговой коррозии (Рисунок 4). Присутствие в среде хлороводорода способствовало пробоем пассивной пленки и развитию питтинговой коррозии стали аустенитного класса. Для выявления влияния температуры на скорость коррозии образцов из сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т в среде хлороводорода построили соответствующую зависимость (Рисунок 5).

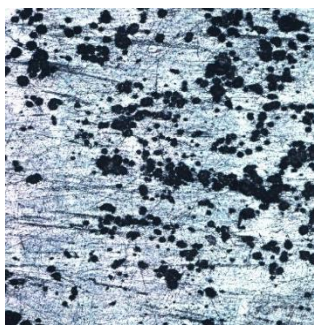


Рисунок 4 - Питтинговая коррозия стали 12X18H10T в растворе 1 % NaCl + 0,5 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 50 °C (400<sup>×</sup>)

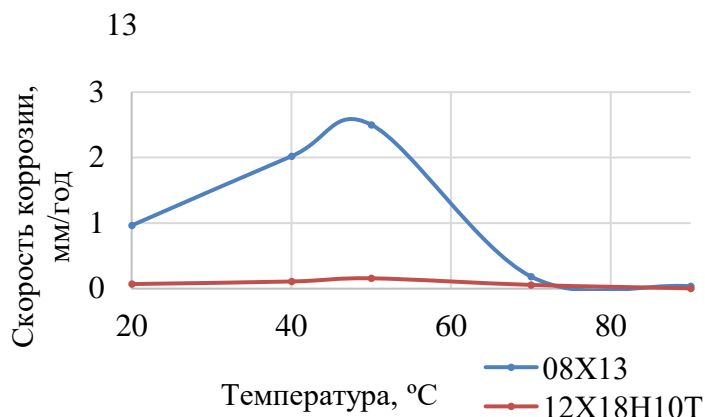


Рисунок 5 – Зависимость скорости коррозии образцов из сталей 08X13 и 12X18H10T в среде хлороводорода от температуры

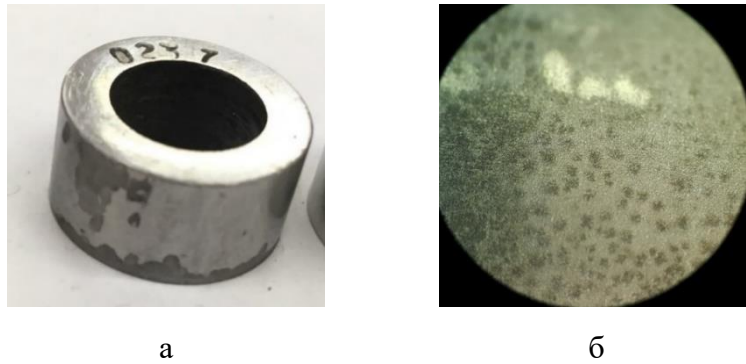
Скорость коррозии образцов из стали 08X13 имеет максимум при температуре 50 °C. Электродный потенциал сдвигается в область пассивации, однако пассивная пленка за счет присутствия в среде хлороводорода имеет локальные дефекты, в связи с чем наблюдается значительное увеличение скорости коррозии в интервале 30-50 °C. При этом происходит активное растворение ферритной фазы и выпадение карбидов хрома по границам зерен.

Результаты гравиметрических испытаний образцов контактной пары 09Г2С / 12X18H10T в модели пластовой воды, представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Результаты гравиметрических испытаний цилиндрических образцов из стали 09Г2С и контактной пары 09Г2С / 12X18H10T в модели пластовой воды

Вид образца	$S, \text{ м}^2$	$K_m, \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$	$I, \text{ мм/год}$
Контроль	0,000508	0,608	0,676
09Г2С / 12X18H10T	0,000508	1,752	1,950

Образцы из стали 09Г2С покрывались пленкой карбонатов железа вследствие присутствия CO<sub>2</sub>. Наблюдалась общая коррозия металла. Однако в случае контакта с образцами из стали 12X18H10T имела место контактная коррозия стали 09Г2С с образованием точечных и язвенных поражений (Рисунок 6).



а - язвенная коррозия и коррозия пятнами; б - точечная коррозия (42<sup>х</sup>)

Рисунок 6 – Локальная коррозия образцов из стали 09Г2С

Установлено, что в паре 09Г2С / 12Х18Н10Т, где анодом выступают образцы из стали 09Г2С, их скорость коррозии увеличивается примерно в три раза по сравнению с одиночными образцами из стали 09Г2С, то есть при разрушении лакирующего покрытия стенки оборудования растворение подложки из стали 09Г2С происходит намного быстрее, чем в отсутствие лакирования.

Показано, что в парах 09Г2С / 12Х18Н10Т и 09Г2С / 08Х13 происходит существенное изменение электродного потенциала стали 09Г2С, приводящее к росту тока коррозии, который увеличивается больше в паре 09Г2С / 12Х18Н10Т при значениях  $pH$  от 7 до 10. Это связано с перепассивацией стали 12Х18Н10Т с последующим разрушением пассивной пленки вследствие роста ее толщины и разрыхления структуры, что приводит к проникновению к подложке коррозионной среды и активации электрохимического растворения стали 09Г2С.

В ходе потенциодинамических исследований пар 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т получали поляризационные кривые, позволяющие оценить участки устойчивого пассивного состояния коррозионно-стойких сталей, а также значения потенциалов питтингообразования (Таблица 2). Установлено, что дифференциальная аэрация образцов при имитации питтинговой коррозии приводит к значительному смещению электродного потенциала лакирующего покрытия в анодную область (на 123 мВ в паре 09Г2С / 08Х13) при приближении к отверстию диаметром 3 мм. Анализ полученных результатов позволил выявить зависимость максимальных значений изменения электродного потенциала лакированной стали 09Г2С в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т (Рисунок 7) от диаметра отверстия.

Таблица 2 – Результаты потенциодинамических исследований контактных пар 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т

Электрохимические параметры	Область активного растворения	Значения критического потенциала и логарифма тока	Область пассивного состояния	Область перепассивации
09Г2С / 08Х13				
Потенциал, мВ	от - 450 до - 50	- 150	от 50 до 450	от 450 до 1500
Логарифм тока, ток в мА	от - 0,0016 до 1,9376	6,4676	от 1,9376 до 2,6547	от 2,6547 до 16,1510
09Г2С / 12Х18Н10Т				
Потенциал, мВ	от - 300 до - 50	- 150	от 50 до 490	от 490 до 1500
Логарифм тока, ток в мА	от 0,0001 до 0,0271	0,0638	от 0,0271 до 0,0125	от 0,0125 до 29,7980

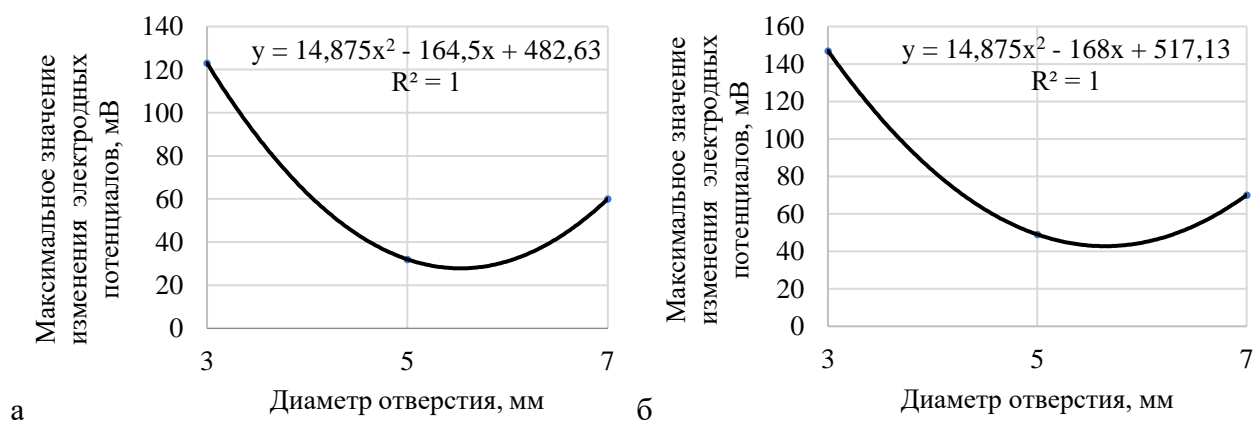


Рисунок 7 – Зависимость максимального значения изменения электродного потенциала плакированной стали 09Г2С в парах 09Г2С / 08Х13 (а) и 09Г2С / 12Х18Н10Т (б) от диаметра отверстия

Аппроксимация зависимостей максимальных значений разности потенциалов стали 09Г2С в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т от диаметра отверстия (Рисунок 7) показала, что при его увеличении до 5,5 мм происходит уменьшение этой разности, то есть возможность активной локальной коррозии плакирующего покрытия ощутимо уменьшается. При этом данные зависимости имеют параболический характер.

Экстраполяция приведенных зависимостей показывает, что при развитии питтинга диаметром до 0,1 мм разность потенциалов между поверхностью



плакирующего покрытия и его дном может достигать 466 мВ для пары 09Г2С / 08Х13 и 502 мВ для пары 09Г2С / 12Х18Н10Т, то есть почти в 4 и 5 раз больше, чем при развитии язвенной коррозии. При этом и скорость растворения локального гальванического элемента будет значительно выше. Уменьшение максимальных значений разности потенциалов в данных парах с увеличением диаметра отверстия (до 5 мм) вызвана, по-видимому, ростом в нем содержания продуктов коррозии. В случае отверстий большего диаметра (7 мм) максимальные значения разности потенциалов вновь возрастают, что связано, скорее всего, с облегчением диффузии окислителей к поверхности стали 09Г2С внутри отверстия. Несмотря на большой участок пассивного состояния плакирующего покрытия в паре 09Г2С / 12Х18Н10Т его склонность к развитию питтинговой коррозии выше. Следовательно, питтинговая коррозия плакирующего покрытия приводит к росту разности потенциалов между его поверхностью и поверхностью низколегированной стали, что способствует ускорению перфорации плакирующего покрытия и дальнейшему разрушению стали 09Г2С.

Далее исследовали особенности питтинговой коррозии плакирующего покрытия в условиях пробоя пассивной пленки в выделенных выше областях электродных потенциалов. В течение 30 мин поддерживали определенные значения электродных потенциалов плакированных образцов в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т. При этом наблюдали появление питтингов на поверхности плакирующего покрытия. На Рисунке 8 показана поверхность плакированного образца пары 09Г2С / 12Х18Н10Т после проведения испытаний. В области потенциалов устойчивого пассивного состояния питтинги на стали 12Х18Н10Т образовывались редко и имели небольшую глубину.

После испытаний образцы извлекали из модельной среды и измеряли глубину питтингов и язв с помощью ультразвукового профилометра «*Surtronic S-100*» (Рисунок 9).



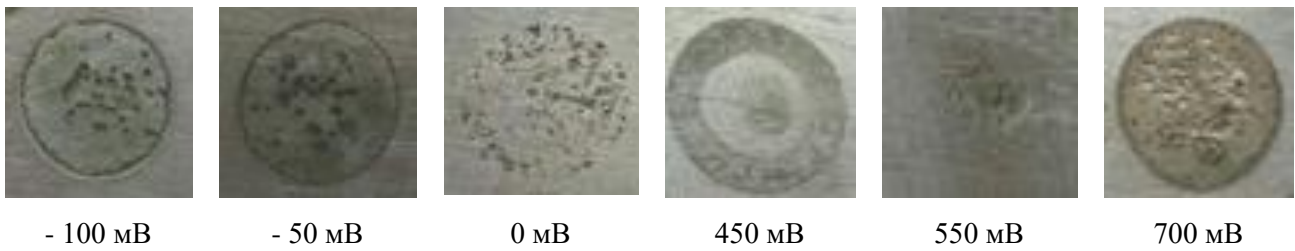


Рисунок 8 – Питтинги на поверхности плакированного образца пары 09Г2С / 12Х18Н10Т при различных значениях электродного потенциала ( $100\times$ )

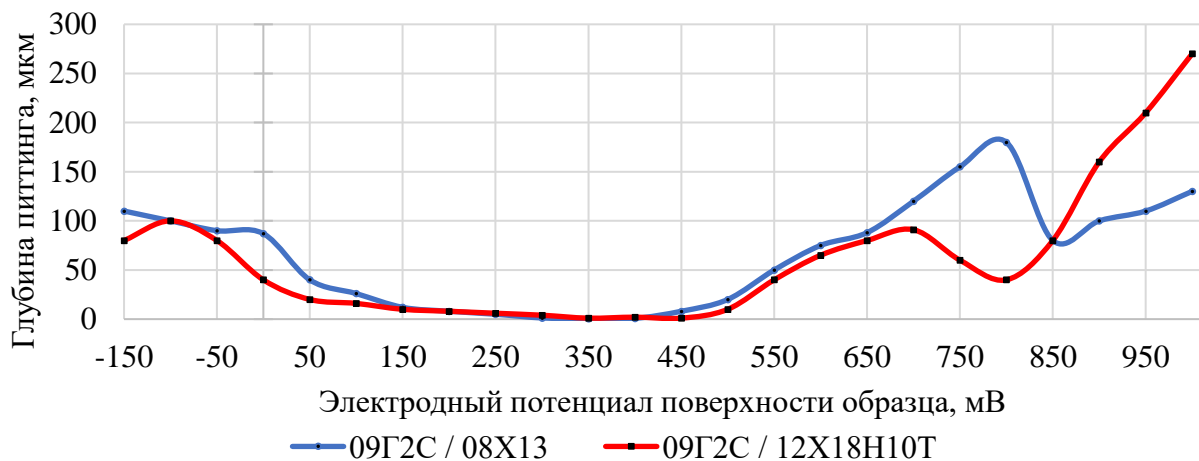


Рисунок 9 – Глубина питтингов на плакированных образцах в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т при различных электродных потенциалах

Из Рисунка 9 следует, что наибольшая глубина питтингов достигается при значениях потенциалов в областях начала пассивации и перепассивации. Причем в области перепассивации происходят максимальные по глубине пробой пассивной пленки: до 180 мкм - для пары 09Г2С / 08Х13 (450 мВ и выше) и до 270 мкм - для пары 09Г2С / 12Х18Н10Т (490 мВ и выше). Профилограмма поверхности плакированных образцов находится в четкой корреляции с соответствующими участками анодной поляризационной кривой для стали 12Х18Н10Т. В области устойчивого пассивного состояния (50 – 490 мВ) глубина питтингов невелика - 10-20 мкм, что соответствует величине шероховатости поверхности.

Таким образом, развитие питтинговой и контактной коррозии в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т протекает в четыре характерных стадии: 1 – пробой оксидной пленки на поверхности коррозионно-стойкой стали;

2 – развитие питтинга в зонах пробоя; 3 – контактная коррозия, провоцирующая язвенную коррозию низколегированной стали; 4 – сквозное разрушение низколегированной стали.

В четвертой главе приведены результаты определения эффективной концентрации пленкообразующего ингибитора коррозии при защите металла колонного оборудования.

При переработке нефти, содержащей мелкодисперсные глобулы пластовой воды, в ходе конденсации последней кроме хлорид-ионов образуются также и другие депассиваторы - гидрокарбонат-ионы  $HCO_3^-$  и сульфит-ионы  $SO_3^-$ . Они приводят к образованию на стали 09Г2С растворимых продуктов коррозии.

Методами планирования эксперимента определяли влияние концентрации ионов основных солей пластовой воды на скорость коррозии стали 09Г2С. Установлено, что наиболее существенным фактором роста скорости коррозии металла является концентрация хлоридов. При ее значении более  $353 \text{ мг/дм}^3$  имеет место анодный процесс с образованием растворимого хлорида железа.

Гравиметрические испытания эффективности пленкообразующего ингибитора коррозии РИК-207 (производитель ООО «УТТП») выполняли в среде  $1 \% NaCl + 0,5 \% H_2SO_4$  с постоянной продувкой  $CO_2$  концентрацией  $5-8 \text{ см}^3/\text{м}^3$  при 20; 30; 50 и 70 °С. Применяли цилиндрические образцы из стали 09Г2С в контакте со сталями 08Х13 и 12Х18Н10Т. В среду дозировали ингибитор, показавший в ней эффективность более 85 % для стали 09Г2С при 20 °С.

С ростом температуры среды до 50 °С, несмотря на достаточно высокую эффективность ингибитора (более 80 %) при концентрации 20 г/т, скорость коррозии контрольных образцов из стали 09Г2С превышает допустимое значение, рекомендуемое для углеродистых сталей (0,1 мм/год). В паре 09Г2С / 08Х13 даже в среде с ингибитором скорость коррозии увеличивается в 3,3 раза, а в паре 09Г2С / 12Х18Н10Т - почти в 5 раз. Это вызвано появлением локальных коррозионных элементов на поверхности коррозионно-стойких сталей и частичным растворением пассивной пленки вследствие присутствия активных анионов ( $Cl^-$  и  $HCO_3^-$ ), что приводит к увеличению разности потенциалов между компонентами

контактной пары и росту тока коррозии на анодном компоненте. При 70 °С концентрация  $CO_2$  в растворе снижается за счет уменьшения растворимости газа, что способствует поляризации стали 09Г2С и пассивации стали 12Х18Н10Т, в результате чего скорость коррозии обеих сталей снижается.

Полученные результаты позволяют назначить эффективные концентрации пленкообразующего ингибитора в зависимости от типа контактной пары и температуры среды (Рисунок 10).

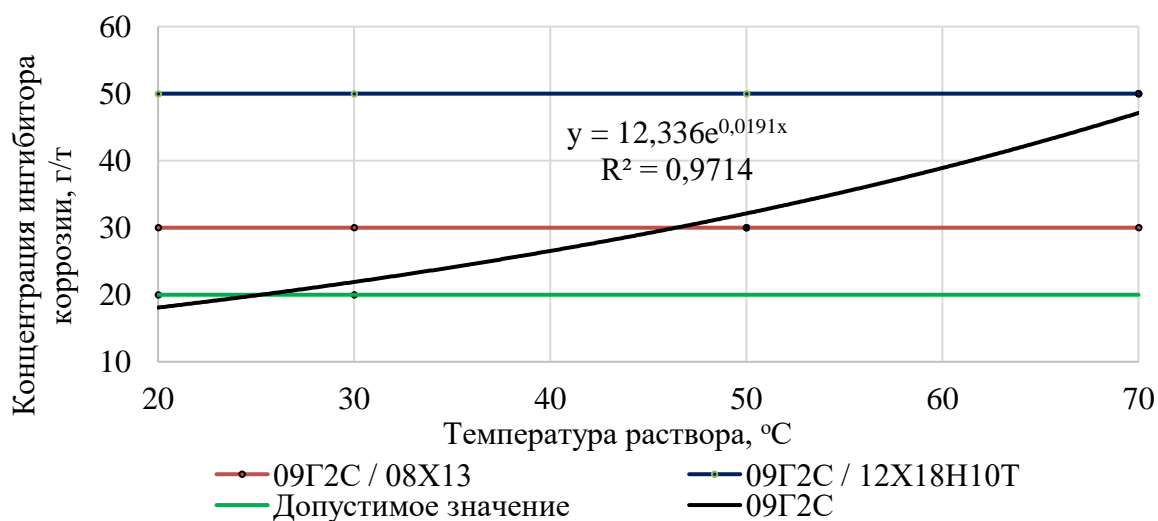


Рисунок 10 – Зависимость концентрации ингибитора от типа контактной пары и температуры среды

Зависимость концентрации ингибитора от температуры среды для стали 09Г2С носит экспоненциальный характер, и уже при температуре 30 °С требуется увеличение его дозировки до 22 г/т. При этом для контактных пар 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т необходимо увеличение концентрации реагента в 1,5 и 2,5 раза соответственно.

Для оценки корректности полученных результатов провели опытно-промышленные гравиметрические испытания образцов-свидетелей на стенде ООО «УТТП» в условиях нефтеперерабатывающего завода. Пластины из стали 09Г2С скрепляли болтовым соединением с пластинами из коррозионно-стойких сталей. Экспозиция контактных пар в ингибированной модельной среде при

каждой дозировке реагента длилась в течение месяца. Результаты опытно-промышленных испытаний приведены в Таблице 3.

Таблица 3 – Результаты опытно-промышленных испытаний контактных пар

Вид образцов	Скорость коррозии, мм/год			
	контроль	при стандартной дозировке ингибитора, г/т	при рекомендуемой дозировке ингибитора, г/т	
		20	30	50
09Г2С	0,264	0,097	0,047	0,023
09Г2С / 08Х13	0,362	0,125	0,086	0,055
09Г2С / 12Х18Н10Т	0,395	0,186	0,066	0,046

Из Таблицы 3 следует, что рекомендуемое в данном случае повышение концентрации ингибитора позволило обеспечить регламентируемую скорость коррозии - не более 0,1 мм/год. Полученный результат практически совпадает с данными лабораторных исследований.

Химический анализ оборотной воды после опытно-промышленных испытаний контактной пары 09Г2С / 08Х13 выявил уменьшение концентрации ионов трехвалентного железа в 7,6 раза при дозировке ингибитора 30 г/т, что свидетельствует о значительном снижении скорости коррозии оборудования.

Таким образом, разработанная методика позволяет оценивать реальную эффективность ингибиторной защиты от локальной коррозии колонного оборудования, выполненного из плакированных низколегированных сталей, а также адекватно назначать требующуюся концентрацию ингибитора в ходе лабораторных и промышленных испытаний.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1 Анализ литературных источников и технической документации позволил научно обосновать предпринятый подход к исследованию причин ускоренного разрушения плакированных материалов колонного оборудования нефтезаводов. Разработана корректная методология изучения особенностей разрушения металла в паре «коррозионно-стойкая высоколегированная сталь - низколегированная сталь» при контактной коррозии материалов в агрессивных средах колонного оборудования. Предложены соответствующие известные и оригинальные методы и

методики, позволившие успешно реализовать разработанную методологию изучения локальных коррозионных процессов в указанных контактных парах.

2 Предложена методика определения электрохимических параметров процесса локальной коррозии низколегированной стали в парах с коррозионно-стойкими сталями ферритного и аустенитного классов. Установлено, что при контакте сталей разных структурных классов происходит сдвиг электродного потенциала стали 08Х13 в анодную область. Однако в образующейся пассивной пленке вследствие присутствия в среде хлороводорода имеются питтинги, особенно в интервале температур 40-50°С. Ток коррозии сталей 08Х13 и 12Х18Н10Т имеет экстремальный характер и достигает максимума при 40 °С. Превышение 50 °С способствует пассивации поверхности этих сталей. При испытаниях стали ферритного класса 08Х13 в интервале температур 70-90 °С наблюдается интенсивное растворение ферритной фазы и выпадение карбидов хрома по границам зерен.

3 Определены эффективные значения концентрации пленкообразующего ингибитора РИК-207 в зависимости от компонентов контактной пары и температуры среды. Показано, что зависимость концентрации ингибитора от температуры имеет экспоненциальный характер, поэтому для стали 09Г2С уже при 30 °С требуется увеличение дозировки реагента до 22 г/т, а при 70 °С – до 47 г/т. При этом в контактной паре 09Г2С / 08Х13 при 30 °С необходимо увеличение концентрации ингибитора по сравнению со стандартной (20 г/т) в 1,5 раза, а в паре 09Г2С / 12Х18Н10Т – в 2,5 раза.

4 Опытнo-промышленная верификация разработанной методики назначения концентрации перспективного ингибитора для защиты от контактной коррозии низколегированной стали 09Г2С в парах 09Г2С / 08Х13 и 09Г2С / 12Х18Н10Т показала, что удалось обеспечить регламентируемую скорость коррозии материалов – не более 0,1 мм/год – в водном конденсате колонного оборудования.

Содержание работы опубликовано в 25 научных трудах, в том числе:

**- в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, выпускаемых в РФ, в соответствии с требованиями ВАК Минобрнауки России**

1 Латыпова, Д.Р. Влияние температуры водносолевого раствора на развитие питтинговой коррозии / Д.Р. Латыпова // Нефтегазовое дело. – 2019. – Т. 17, № 3. – С. 68-73.

2 Латыпова, Д.Р. Исследование коррозии контактной пары сталей 09Г2С/12Х18Н10Т в технологических средах колонного оборудования / Д.Р. Латыпова, Д.Е. Бугай, О.Р. Латыпов, В.Н. Рябухина // Нефтегазовое дело. – 2020. – Т. 18, № 6. – С. 122-129.

**- в рецензируемых научных журналах ВАК, включенных в базы данных Scopus и Web of Science**

3 Латыпова, Д.Р. Влияние электродного потенциала на глубину проникновения питтинговой коррозии в поверхностные структуры плакированной стали / Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Нанотехнологии в строительстве. – 2018. – Том 10, № 3. – С. 167-178.

4 Method of investigation of local corrosion processes on samples from clad steel / Dina Latypova, Oleg Latypov // Corrosion in the Oil & Gas Industry 2020: E3S Web of Conferences 225, 01005 (2021). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202122501005>.

**- в материалах различных конференций и семинаров**

5 Калимуллина, Э.Р. Предупреждение контактной коррозии теплообменного оборудования в кислородосодержащих минерализованных средах / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов // Современные технологии в нефтегазовом деле - 2017: матер. Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – В 2-х т. – Т. 1. – С. 357-359.

6 Дайрова, К.Н. Защита от питтинговой коррозии колонны гидроочистки дизельного топлива / К.Н. Дайрова, Д.Р. Латыпова // Нефтегазопереработка - 2017: матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2017. – С. 209-210.

7 Дайрова, К.Н. Изучение питтинговой коррозии колонны гидроочистки дизельного топлива / К.Н. Дайрова, Д.Р. Латыпова, Д.Е. Бугай // Матер. 68-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – В 2 кн. – Кн.1. – С. 341.

8 Калимуллина, Э.Р. Развитие контактной коррозии в кислородосодержащих минерализованных средах / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Матер. 68-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – В 2 кн. – Кн.1. – С. 352.

9 Овчинникова, В.В., Щелевая коррозия нефтезаводского оборудования в условиях действия ионов хлора / В.В. Овчинникова, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Матер. 68-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2017. – В 2 кн. – Кн.1. – С. 365.

10 Калимуллина, Э.Р. Защита холодильного оборудования от локальной коррозии / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов // Матер. 69-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – В 2 т. – Т.1. – С. 395.

11 Муканова, С.С. Влияние температуры на скорость питтинговой коррозии нефтеперерабатывающего оборудования, выполненного из нержавеющей сталей / С.С. Муканова, Д.Р. Латыпова, Д.Е. Бугай // Матер. 69-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018. – В 2 т. – Т.1. – С. 409.

12 Латыпова, Д.Р. Контактная коррозия плакированного слоя атмосферной колонны / Д.Р. Латыпова // Современные технологии в образовании и промышленности: от теории к практике: матер. II Внутривузовской науч.-практ. конф. - Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2018. – С. 165-167.

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

14 Калимуллина, Э.Р. Локальная коррозия теплообменного оборудования / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2018. – С. 166-169.

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

16 Муканова, С.С. Питтинговая коррозия установки первичной переработки нефти / С.С. Муканова, Д.Р. Латыпова // Малоотходные, ресурсосберегающие химические технологии и экологическая безопасность: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа: Изд-во «Нефтегазовое дело», 2018. – С. 182-184.

17 Латыпова, Д.Р. Влияние температуры на глубину питтинговой коррозии нефтеперерабатывающего оборудования, выполненного из нержавеющей сталей / Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов // Актуальные проблемы науки и техники - 2018: матер. XI Междунар. науч.-практ. конф. молодых ученых. - Уфа: Изд-во «УГНТУ», 2018. - В 2 т. – Т.2. – С. 75-78.

18 Калимуллина, Э.Р. Влияние электродного потенциала стали на скорость контактной коррозии холодильного оборудования / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова, Д.Е. Бугай, О.Р. Латыпов // Наука. Технология. Производство - 2019: матер. Междунар. науч.-техн. конф., посвященной 100-летию Республики Башкортостан. - Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – С. 164-165.

19 Калимуллина, Э.Р. Изучение контактной коррозии холодильного оборудования / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов // Матер. 70-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – В 2 т., Т.1. – С. 269.

20 Муканова, С.С. Оценка коррозионной стойкости сталей различных классов в среде хлороводорода / С.С. Муканова, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов // Матер. 70-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – В 2 т., Т. 1. – С. 272.

21 Латыпова, Д.Р. Локальная коррозия нержавеющей стали в колоннах АТ и АВТ / Д.Р. Латыпова, С.С. Муканова // Современные технологии в нефтегазовом деле – 2019: матер. Междунар. науч.-техн. конф. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2019. – В 2 т., Т. 2. – С. 15-17.

22 Калимуллина, Э.Р. Влияние pH водно-солевого раствора на скорость контактной коррозии теплообменного оборудования / Э.Р. Калимуллина, Д.Р. Латыпова // Новые технологии – нефтегазовому региону: матер. Междунар. науч.-практ. конф. – Тюмень, 2019. – В 4 т., Т.3. – С. 105-106.

23 Латыпова, Д.Р. Изменение структуры коррозионно-стойкой стали в присутствии хлороводорода / Д.Р. Латыпова, Д.Е. Бугай // Матер. 71-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – В 2 т., Т.1. – Уфа, 2020. – С. 246.

24 Распутина, Е.А. Исследование влияния природы коррозионных агентов на структуру коррозионно-стойкой стали / Е.А. Распутина, Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Матер. 71-й науч.-техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – В 2 т., Т.1. – Уфа, 2020. – С. 249.

25 Латыпова, Д.Р. Исследование питтинговой коррозии колонного оборудования, выполненного из коррозионно-стойкой стали / Д.Р. Латыпова, О.Р. Латыпов, Д.Е. Бугай // Современные технологии: достижения и инновации-2020: матер. II Всеросс. науч.-практ. конф. – Уфа, 2020. – С. 210-212.