

**ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПРИРОДНЫХ  
ГАЗОВ И ГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ – ГАЗПРОМ ВНИИГАЗ»  
(ООО «Газпром ВНИИГАЗ»)**

На правах рукописи



**Вагапов Руслан Кизитович**

**РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКСНЫХ МЕТОДОВ ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
РАБОТОСПОСОБНОСТИ ГАЗОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ  
КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ СРЕД**

25.00.19 - Строительство и эксплуатация нефтегазопроводов, баз и хранилищ

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени доктора технических наук

Москва - 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1 АНАЛИЗ ОПЫТА ЭКСПЛУАТАЦИИ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СУХОПУТНЫХ И МОРСКИХ ГАЗОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД</b> .....	15
1.1 Анализ опыта эксплуатации в условиях воздействия агрессивных компонентов .....	22
1.1.1 Агрессивность и защита в H <sub>2</sub> S-содержащих средах .....	23
1.1.2 Агрессивность и защита в CO <sub>2</sub> -содержащих средах .....	29
1.2 Агрессивность сред и защита при использовании CO <sub>2</sub> для решения технологических задач .....	49
1.3 Агрессивность сред и защита при переработке агрессивного газа ..	57
1.4 Выводы по главе 1 .....	70
<b>2 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ПО АГРЕССИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ ГАЗОПРОВОДОВ</b> .....	73
2.1 Обработка исходных данных по эксплуатационным условиям .....	73
2.2 Факторы, влияющие на агрессивность эксплуатационных сред.....	80
2.2.1 Анализ основных агрессивных факторов .....	80
2.2.2 Анализ дополнительных факторов, влияющие на агрессивность сред .....	84
2.3 Оценка влияния скорости потока среды на агрессивность эксплуатационных условий газопровода .....	85
2.4 Выводы по главе 2 .....	90
<b>3 РАЗВИТИЕ КРИТЕРИЕВ ОЦЕНКИ АГРЕССИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СРЕД И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ СПОСОБОВ ЗАЩИТЫ ГАЗОПРОВОДОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТИ</b> .....	92
3.1 Нормативно-методическое регламентирование при оценке агрессивности сред .....	93
3.2 Критерии оценки агрессивности сред .....	107
3.3 Анализ опыта и современного состояния методов обеспечения работоспособности газопроводов .....	115

3.4	Выводы по главе 3 .....	133
<b>4</b>	<b>ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГАЗОПРОВОДОВ: ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ .....</b>	<b>136</b>
4.1	Требования по технологическим и защитным свойствам ингибиторов коррозии .....	144
4.2	Анализ технологий применения ингибиторов коррозии .....	150
4.3	Показатели и оценка эффективности ингибиторов коррозии .....	160
4.4	Коррозионный мониторинг как инструмент контроля эффективности защиты газопровода.....	169
4.5	Выводы по главе 4 .....	189
<b>5</b>	<b>НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ПО ПРОВЕДЕНИЮ ИМИТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ В КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ ГАЗОПРОВОДОВ .....</b>	<b>191</b>
5.1	Комплекс методов по проведению имитационных испытаний.....	192
5.2	Имитационные испытания в условиях конденсации влаги, характерных для условий транспортировки агрессивных сред.....	198
5.3	Апробация новых аналитических и физических методов испытаний для совершенствования оценки работоспособности газопроводов .....	216
5.4	Оценка агрессивности эксплуатационных сред по результатам данных, полученных методом рентгеновской дифракции .....	232
5.5	Выводы по главе 5 .....	238
<b>6</b>	<b>РЕШЕНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ГАЗОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ СРЕД.....</b>	<b>241</b>
	Заключение .....	281
	Список сокращений и условных обозначений.....	284
	Список литературы .....	286

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

На современном этапе развития и эксплуатации трубопроводного транспорта газа весьма актуальной является проблема обеспечения надежности и безаварийности газопроводов. Она включает в себя различные направления исследований: анализ воздействий среды и решение геотехнических задач, обоснование необходимого уровня требований при изготовлении и строительстве газопроводов, квалифицированный уровень технического обслуживания и разработку эффективных методов борьбы с наружной и внутренней коррозией на трубопроводах.

Техногенная проблема коррозионного разрушения трубопроводов нефтегазового комплекса оказывает существенное влияние на поддержание в работоспособном состоянии важных инфраструктурных объектов. Коррозионные повреждения и разрушения имеют высокую цену и последствия для газопроводов. Одними из наиболее опасных проявлений, угрожающих целостности трубопроводов, является наличие в транспортируемой углеводородной продукции сероводорода ( $H_2S$ ) или диоксида углерода ( $CO_2$ ), которые в присутствии водной среды инициируют протекание сероводородной (СВК) или углекислотной (УКК) коррозии соответственно. В таких условиях при разрушении и потере герметичности эксплуатируемых сооружений, помимо материальных и временных затрат на ремонт и восстановление работы газопроводных систем, не менее опасны последствия экологического характера.

В настоящее время в ПАО «Газпром» продолжается разработка  $H_2S$ -содержащих Астраханского и Оренбургского месторождений, где существует опасность потерь прочностных характеристик элементов газопроводов из-за наводороживания стали. Начата и активно ведется эксплуатация крупнейших Бованенковского и Уренгойского нефтегазоконденсатных месторождений (НГКМ), характеризующихся фактами интенсивного развития УКК, и соответствующими проявлениями опасных локальных дефектов на

газопроводах. Отсутствие единых нормативных требований и рекомендаций при проектировании новых газовых объектов привело к недооценке опасности УКК, и отсутствию необходимых защитных мероприятий. Это обусловило необходимость принятия срочных мер, выделения дополнительных затрат на ремонт, устранение коррозионного ущерба, оперативную разработку и внедрение мер защиты для обеспечения необходимого ресурса газопроводов месторождений в процессе их эксплуатации.

Дополнительными источниками коррозионно-опасного влияния  $\text{CO}_2$  на стальные газопроводы является расширение использования в технологических целях на объектах:

- подземного хранения газа (ПХГ), где  $\text{CO}_2$  используется в качестве части буферного газа;
- объектов газодобычи при интенсификации (закачка  $\text{CO}_2$  в пласт);
- отделения и захоронения  $\text{CO}_2$  при его повышенных количествах в добываемых флюидах (при его утилизации или при производстве сжиженного природного газа (СПГ)).

Вопросы коррозионного влияния  $\text{CO}_2$  на трубопроводы (далее технологические газопроводы) в вышеуказанных случаях и совершенствование мер их защиты являются актуальными в настоящее время и на среднесрочную перспективу. Однако, их исследования в отечественной научной практике являются недостаточными.

В связи с этим, в представленной работе перспективным и важным для безаварийной работы газопроводов, контактирующих с коррозионно-активным  $\text{CO}_2$  и другими агрессивными факторами, является развитие теоретических, практических и методических основ, позволяющих решить проблему ограничения коррозионных воздействий для обеспечения работоспособности газопроводов.

Решение настоящей проблемы, включает:

- разработку критериальной оценки агрессивности среды;

- совершенствование методических и технологических аспектов применения средств защиты (ингибиторов коррозии и др.);
- организацию мониторинга и развитие нормативного регулирования при эксплуатации газопроводов в коррозионно-агрессивных условиях.

В связи с этим совокупность решаемых проблем является актуальной с научной и практической точки зрения.

### **Степень разработанности темы**

Значительный опыт эксплуатации и защиты от агрессивного воздействия газовых объектов в условиях УКК был получен при эксплуатации газопроводов сухопутных месторождений Краснодарского и Ставропольского краев в 1960-1970-е годы и отражен в работах Н.Е. Легезина, В.П. Кузнецова, С.Н. Хазанджиева, А.А. Кутовой, З.П. Обуховой, Т.В. Кемхадзе. Вместе с тем, сравнительный анализ объектов и условий эксплуатации показал, что этот опыт в значительной мере не может быть перенесен на газопроводы действующих и перспективных месторождений (Бованенковское и Уренгойское НГКМ) по причине существенных конструкционных и эксплуатационных различий. А отечественный опыт эксплуатации и защиты газопроводов подводного расположения в присутствии коррозионно-агрессивных газов ранее полностью отсутствовал.

Вопросы защиты от агрессивного влияния в условиях СВК, на примере газопроводов Астраханского и Оренбургского месторождений, изучались в работах ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в 1970-1980 годы под руководством Н.Е. Легезина. Однако, они остаются актуальными и требуют дальнейшего изучения проблемы наводороживания стали и подбора эффективных средств защиты, предотвращающих эти опасные процессы и др. В последние годы прорабатываются проекты по использованию  $\text{CO}_2$  для интенсификации добычи на Оренбургском месторождении и по отделению и захоронению «кислых газов» на Астраханском месторождении, что расширяет круг задач по обеспечению безопасности эксплуатации таких газопроводов.

Вопросы и механизмы разрушений в наиболее опасных для газопроводов условиях при наличии коррозионно-агрессивных газов и конденсации влаги, которые являются для них основными, в отечественной научной практике не изучались.

Ранее не рассматривавшиеся совместно, актуальные аспекты обеспечения надежности при эксплуатации газопроводов месторождений и технологических газопроводов имеют много общего. Для комплексного решения данной проблемы необходимо регламентирование всех основных составляющих в системе обеспечения работоспособности (оценка опасности, подбор и применение средств защиты, мониторинг состояния и др.) с разработкой рекомендаций по защите газопроводов. Существующие рекомендации касались преимущественно только нефтяных объектов (в основном, методов испытаний), условия эксплуатации которых отличаются и не могут быть применены к газопроводам. Важным фактором исследования является отличие фазового состава добываемых углеводородов (газ и жидкая нефть), что будет влиять на условия развития коррозии (механизмы разрушения) и, соответственно, на способы обеспечения надежности эксплуатации нефте- или газопроводов.

Таким образом, проблема работоспособности газопроводов в коррозионно-агрессивных средах за счет разработки комплексных методов ее обеспечения является актуальной и требует предметного рассмотрения.

**Целью диссертационной работы** является разработка комплекса методов для обеспечения работоспособности газопроводов, транспортирующих продукцию с присутствием коррозионно-агрессивных компонентов.

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

- выявление особенностей и условий эксплуатации газопроводов с определением значений/параметров агрессивных компонентов (парциального давления  $\text{CO}_2$ , минерализации, температуры).

- совершенствование научно-методических подходов к анализу и обработке исходных данных, влияющих на агрессивность транспортируемых сред, с целью последующего определения и использования при имитационных испытаниях параметров, наиболее оптимально отражающих условия эксплуатации.

- определение отличительных особенностей взаимодействия стали с агрессивными средами, критериев оценки их опасности для надежности газопроводов и разработка предложений по предиктивной оценке влияния основных агрессивных факторов на трубопроводы (для оптимизации лабораторных испытаний).

- установление обоснованных технических требований, параметров оценки эффективности и технологий применения ингибиторов коррозии, являющихся одним из основных методов защиты газопроводов из углеродистой/низколегированной сталей в присутствии  $\text{CO}_2$ .

- анализ и совершенствование методического обеспечения при проведении имитационных испытаний и выработка предложений по комплексному их применению, а также развитию и вовлечению новых методов анализа (исследований в условиях конденсации влаги, осадков и отложений неорганической природы методом рентгеновской дифракции, органических соединений хроматомасс-спектрометрическим методом).

- развитие и совершенствование нормативного регулирования в части методов обеспечения работоспособности газопроводов в присутствии коррозионно-активных сред.

**Практическая значимость реализации результатов исследований** заключается в разработке способов оценки опасности и методических решений по проведению необходимых испытаний в условиях воздействия на газопроводы агрессивных газов.

Полученные результаты подтверждают возможность корректной оценки опасности  $\text{CO}_2$  и эффективности средств защиты для последующего рационального подбора решений по обеспечению работоспособности



газопроводов месторождений и технологических газопроводов, и выбору оптимальных средств и методов мониторинга.

Проведенные испытания в условиях конденсации влаги позволяют определить условия и особенности эксплуатации наиболее опасных участков газопроводов с опасностью интенсивного развития локальных дефектов. Использование результатов позволяет проводить, как их ранжирование по степени агрессивности, так и предиктивный анализ в рамках лабораторных испытаний, оптимизируя их проведение.

На основе и с учетом результатов исследований были разработаны ключевые положения нормативных документов, позволяющие эффективно обеспечить безопасную и надежную эксплуатацию газовых объектов в условиях наличия коррозионно-агрессивных сред: ГОСТ Р 55990-2014 «Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования», ГОСТ Р 58284-2018 «Нефтяная и газовая промышленность. Морские промысловые объекты и трубопроводы. Общие требования к защите от коррозии», СТО Газпром 9.3-028-2014 «Защита от коррозии. Правила допуска ингибиторов коррозии для применения в ОАО «Газпром», СТО Газпром 9.3-011-2010 «Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промысловых объектов. Основные требования», СТО Газпром 9.3-007-2010 «Защита от коррозии. Методика лабораторных испытаний ингибиторов коррозии для оборудования добычи, транспортировки и переработки коррозионно-активного газа».

Использование результатов исследований позволило обеспечить на ряде ключевых объектов ПАО «Газпром» внедрение систем защиты и контроля коррозионного состояния газопроводов.

**Соответствие диссертации паспорту специальности:**

- область исследования соответствует п. 2. Разработка и оптимизация методов проектирования, сооружения и эксплуатации сухопутных и морских нефтегазопроводов, нефтебаз и газонефтехранилищ с целью усовершенствования технологических процессов с учетом требований

промышленной экологии, п. 6. Разработка и усовершенствование методов эксплуатации и технической диагностики оборудования насосных и компрессорных станций, линейной части трубопроводов и методов защиты их от коррозии паспорту специальности 25.00.19 Строительство и эксплуатация нефтегазоводов, баз и хранилищ;

**Методы решения поставленных задач:** Решение поставленных задач осуществлялось на основе комплекса лабораторных и автоклавных испытаний (натурное моделирование) с применением гравиметрических и электрохимических методов испытаний в соответствии с разработанным при участии соискателя СТО Газпром 9.3-007-2010, начиная от планирования эксперимента и заканчивая статистической обработкой большого массива результатов исследований. Впервые для поставленной задачи в отечественной практике проведены испытания в условиях конденсации влаги, усовершенствованные методы рентгеновской дифракции и хроматомасс-спектрологии.

### **Научная новизна**

Впервые предложен комплексный подход к решению проблем по обеспечению надежности эксплуатации газопроводов в условиях транспортировки коррозионно-агрессивных сред, положения которых последовательны и взаимосвязаны между собой.

Впервые в отечественной практике определены закономерности и условия развития коррозионных повреждений и влияние основных факторов (условия конденсации влаги), характерные именно для газопроводов. Получены зависимости скорости локальной коррозии при конденсации влаги от парциального влияния  $\text{CO}_2$ , влажности, концентрации спирта и гликоля и других факторов.

Предложены научно-методические основы по комплексной оценке агрессивности сред на базе экспериментальных методов моделирования условий в целях поиска и выбора решений по обеспечению работоспособности газопроводов. С их учетом проведена их апробация, в процессе которой

использованы не вовлеченные ранее в лабораторную практику физические методы испытаний. Подтверждена возможность применения газовой хроматомасс-спектрологии для определения состава ингибитора коррозии. При помощи метода рентгеновской дифракции определено влияние эксплуатационных факторов и ингибитора на состав продуктов коррозии. Подтверждено образование нестехиометрического сидерита  $(CaMgFe)CO_3$ , защитные свойства которого будут отличаться от  $FeCO_3$ , который обладает изоструктурностью. Установлено образование метастабильного  $FeS$  (кубического), который образуется одновременно с макиnavитом,  $FeS$  (тетрагональным), что будет сказываться на защитных свойствах пленки продуктов коррозии последнего.

Впервые в государственные и нормативные документы включены разработанные автором методы и критерии оценки коррозионной опасности (в зависимости от агрессивных факторов), которые важны при реализации решений по обеспечению надежности газопроводов в присутствии коррозионно-опасных компонентов.

**Достоверность и обоснованность** результатов научных исследований подтверждаются корректным проведением и методами статистического анализа результатов испытаний, использованием экспериментальных сведений, а также корреляцией полученных результатов с эксплуатационными данными системы коррозионного мониторинга, которые используются на газопроводах.

### **Теоретическая значимость**

Обоснованы научно-методические решения по оценке степени агрессивности эксплуатационных сред, составу испытаний, процедурам подбора средств защиты, применению оборудования и технологий коррозионного мониторинга для совершенствования контроля за надежностью и обеспечению работоспособности газопроводов.

**На защиту выносятся:**

1. Комплекс методов для обеспечения работоспособности газопроводов, эксплуатируемых в условиях воздействия коррозионно-агрессивных сред.
2. Предлагаемые способы по оценке коррозионной агрессивности сред газовых объектов в присутствии  $\text{CO}_2$ ;
3. Подходы по анализу и обработке исходных эксплуатационных параметров, влияющих на коррозионные процессы для выбора наиболее достоверных данных при моделировании имитационных испытаний.
4. Комплекс методов по проведению имитационных испытаний при оценке коррозионной агрессивности и эффективности средств защиты в условиях воздействия агрессивных газов.
5. Обоснование технических требований к ингибиторам коррозии, как основным средствам защиты газопроводов в присутствии агрессивных компонентов, и критерии оценки их эффективности в рамках данных, получаемых при коррозионном мониторинге.
6. Комплекс мер и последовательность шагов при выработке решения проблем по обеспечению надежности газопровода (оценка коррозии, проведение испытаний, выбор средств защиты и мониторинг за состоянием газопроводов в процессе эксплуатации).

**Апробация работы**

Основные положения диссертации докладывались, обсуждались и получили положительную оценку на I и II Международных конференциях «Коррозия в нефтегазовой отрасли» (г. Санкт-Петербург, май 2019 г., сентябрь 2021 г.), I и II международных конференциях «Актуальные вопросы электрохимии, экологии и защиты от коррозии», посвященные памяти профессора, заслуженного деятеля науки и техники РФ Вигдоровича В.И. (г. Тамбов, октябрь 2019 г. и 2021 г.), международной научно-технической конференции «Освоение ресурсов нефти и газа Российского шельфа: Арктика и Дальний

Восток» (г. Москва, 2018 г.), научно-практическом семинаре «Экологически безопасные технологии добычи и транспорта нефти и газа в области химизации» (г. Санкт-Петербург, май 2018г.), конференции «Промысловые трубопроводы'2017. Обеспечение целостности и эффективности систем промышленного транспорта» (г. Москва, апрель 2017г.), научно-технической конференции «Современные технологии, оборудование, и материалы для противокоррозионной защиты сооружений, технологического оборудования и трубопроводов» в рамках 18-ой Международной выставки-конгресса «Защита от коррозии–2015» (г. Санкт-Петербург, май 2015г.), IV и III международных конференциях «Актуальные вопросы противокоррозионной защиты» (РАСР-2012 г. Москва, октябрь 2012 г., РАСР-2009 г. Москва, октябрь 2009 г.), международных коррозионных конгрессах European Corrosion Congress EUROCORR (2008 (Edinburgh), 2009 (Nice), 2010 (Moscow)), VII Международная научно-техническая конференция по теме «Диагностика оборудования и трубопроводов, подверженных воздействию сероводородсодержащих сред» (г. Оренбург, 2008 г.).

**Личный вклад.** Все основные результаты, выводы и положения, выносимые на защиту, получены автором лично. В совместных работах автору принадлежит ведущая роль в разработке общей структуры работы, формировании целостной концепции научного исследования, в постановке задач и теоретических подходах к их решению, обобщении, обработке и апробации полученных результатов, подготовке публикаций по выполненной работе и формулировании выводов.

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 34 научные работы, в том числе 19 статей в ведущих рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 8 – в изданиях, индексируемых в международных базах SCOPUS и Web of Science, 2 государственных стандарта, 3 нормативных документа организации.

**Структура диссертации**

Диссертационная работа изложена на 325 страницах, содержит 31 рисунок и 51 таблицу, состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы, насчитывающего 322 ссылки на работы отечественных и зарубежных авторов.

## **1 АНАЛИЗ ОПЫТА ЭКСПЛУАТАЦИИ И СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СУХОПУТНЫХ И МОРСКИХ ГАЗОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД**

Обеспечение надежной, технически и экологически безопасной работы с учетом длительного срока службы оборудования и трубопроводных систем на нефтегазовых объектах являются важными вопросами в процессе их эксплуатации.

Данная проблема для трубопроводов природного газа включает в себя различные направления исследований:

- анализ внешних воздействий и решение геотехнических задач;
- обоснование норм и технических требований при изготовлении и строительстве;
- регламентированное и квалифицированное техническое обслуживание действующих производственных объектов;
- разработка эффективных методов борьбы с наружной и внутренней коррозией указанных трубопроводов.

Управление техническим состоянием, составляющими которого являются оценка и анализ коррозионных проявлений и их влияния на возможность безопасной эксплуатации, наиболее подробно изучено для магистральных газопроводов при транспортировке подготовленного газа, когда коррозия носит не внутренний, а наружный характер. Для этих целей разработана и реализована Система управления техническим состоянием и целостностью газотранспортной системы, которая на основе анализа техногенных рисков и оценки системной значимости производственных объектов обеспечивает приоритетное адресное направление необходимых ресурсов для наиболее эффективного поддержания и повышения надежности и безопасности газотранспортной сети в целом [1-3]. Для трубопроводов месторождений данные вопросы также важны [4], но пока не получили такого же широко рассмотрения, хотя они нередко эксплуатируются при наличии в

транспортируемой продукции  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  или других опасных газов, способных вызвать локальные дефекты в стенке трубы. Решение приоритетных задач по стабильной и эффективной работе таких газопроводов в условиях коррозионно-агрессивных сред во многом связано с предотвращением или снижением для них техногенных опасностей коррозионного характера.

Согласно данным ассоциации AMPP (ранее NACE) ежегодный глобальный ущерб от коррозии, посчитанный ими в 2013 году, достигал до 2,5 триллионов долларов США, что составляло 3,4% от общемирового валового внутреннего продукта (ВВП). Приведенные в тех же расчетах данные показали, что для Европы, США и Индии потери ВВП от коррозии достигали 3,4; 2,7 и 4,2%, а денежном выражении 18,3; 16,7 и 1,67 миллиарда долларов США, соответственно. По аналогичным потерям в ВВП РФ официальных данных нет, но, по некоторым данным [5] можно предположить, что их процентная величина находится в том же диапазоне, что и для других стран.

Проблема поддержания технического состояния трубопроводов является приоритетной не только для магистральных газопроводов [6-8], но и для газопроводов месторождений и технологических газопроводов. Одним из актуальных показателей, определяющих их работоспособность, является их коррозионное состояние. Для обеспечения надежного и безопасного функционирования газопроводов требуется организация комплекса мероприятий по оценке агрессивности транспортируемых сред, диагностированию их состояния по данным мониторинга и подбору эффективности их защиты от воздействия коррозионно-агрессивных компонентов.

Необходимо отметить, что опасность развития разрушений может повлиять не только на безопасность и надежность эксплуатации газового объекта. Не менее опасными могут быть экологические последствия, к которым может привести нарушение целостности вследствие локальной коррозии на газопроводах месторождений и технологических газопроводах,



эксплуатируемых при повышенных давлениях и в присутствии агрессивных компонентов [9].

Рассмотрение проблем экологии и техногенных аспектов, влияющих на нее, приобретают особую актуальность в условиях поставленных задач по обеспечению углеродного нейтралитета и декарбонизации мировой экономики [10]. Способные возникнуть при этом по причине коррозии аварийные выбросы углеводородов могут привести к экологическим последствиям, как в воздухе или в водных пространствах рек и акваторий морей и океанов, так и на почве [11]. Попадание газа в атмосферу воздуха может способствовать увеличению углеродного следа [12], а минерализованной воды - причиной засоления почв и грунтов, что потребует их рекультивации. Для удаления жидких углеводородов (нефти и стабильного конденсата) с поверхности водных пространства и из грунта потребуется использование специальных средств для их ремедиации или для рекультивации (очистки). Негативное воздействие на экологию регионов, особенно в малообитаемых местах, например, в Арктике и в северных широтах, может привести к уменьшению пастбищ и угодий коренных народов Севера, а также ограничению ареала обитания редких животных и произрастания уникальных растений. Антропогенное воздействие в результате попадания углеводородов во внешнюю среду при авариях способно усугубить экологическую ситуацию и привести к развитию новых техногенных опасностей (повышению температуры (Т), таянию вечной мерзлоты), что будет представлять опасность, в том числе и в местах расположения инфраструктурных объектов углеводородных месторождений [13].

Попадание добываемых углеводородов в окружающую среду способно привести, в том числе и к их возгоранию в результате аварий как техногенного (газовая скважина на месторождении Урта-Булак в 1963 году, на нефтегазовом месторождении Тенгиз в 1985 году), так и коррозионного характера (газовая скважина на Березанском месторождении в 1964 году). На ликвидацию

пожаров в приведенных трех примерах потребовались существенные материальные, технические и временные затраты (от 1 года до 3 лет), а за это время в атмосфере сгорели миллионы тонн нефти и миллиарды кубометров газа, что привело к огромным последствиям окружающей среде.

По данным анализа Министерства по чрезвычайным ситуациям одними из основных причин пожаров на технологических установках нефтегазовых производств (при их разгерметизации и последующем воспламенении перерабатываемых углеводородов) является разрушение в процессе коррозионно-эрозионного износа и агрессивного воздействия эксплуатационной среды, которые впоследствии приводят к нарушению герметичности объектов, работающих под повышенным давлением [14].

Коррозия металла стала причиной взрыва на Ачинском нефтеперерабатывающем заводе, где в 2014 году при пуске газовой установки разрушился критически истончившийся металл трубопровода. Расследование в 2020 году показало, что основной причиной аварии на участке трубопровода «Оха - Комсомольск-на-Амуре» стало коррозионное разрушение стенки трубы, в результате чего произошло загрязнение нефтью почвы и поверхностных вод.

Какой непоправимый эффект может нанести морской и прибрежной экосфере авария на морском объекте по добыче углеводородов показала трагедия 2010 года в Мексиканском заливе. Еще за 2 года до нее по данным анализа DNV [15] среди причин аварий на подводных трубопроводах Мексиканского залива на первом месте была коррозия (39% инцидентов): дефекты по причине внутренней коррозии (603 случая) возникали в 4 раза чаще по сравнению с наружной (144 случая). На втором месте (17% инцидентов) были природные катаклизмы (штормы, ураганы, подводные оползни и др.), а на третьем (11% инцидентов) – механические воздействия (якоря, трал и др.). До 4% инцидентов на трубопроводах в Мексиканском заливе было связано с материалами (некачественными сталями и дефектами сварного шва). Действительно, неблагоприятные природные факторы

(оседания грунта, оползни и др.) могут привести к выявлению скрытых дефектов, как это было оценено в [16] на основе отечественного опыта эксплуатации магистральных газопроводов. Но следует отметить, что и для газопроводов месторождений и технологических газопроводов внешнее природное воздействие может быть опасно, особенно при утонении и наличии внутренних локальных дефектов коррозионного характера на трубе. По данным [17-18] до 50% аварий на зарубежных морских трубопроводах было связано с коррозией (наружной или внутренней).

При инциденте на оффшорном объекте коррозионные причины в виде сероводородного растрескивания трубопроводных конструкций привели к остановке шельфового месторождения Кашаган в Каспийском море в 2013 году практически сразу после начала его эксплуатации. Мировой опыт эксплуатации подобных объектов позволяет оценить задачи и проблемы обеспечения их защиты для безаварийной эксплуатации.

Современный этап развития нефтегазовых объектов характеризуется существенными осложнениями условий их разработки и эксплуатации из-за проявлений внутренней коррозии. Это связано как с новыми объектами, так и с теми, которые вступили в позднюю стадию разработки, когда возрастает обводненность углеводородов [19]. Процессы их добычи, сбора, трубопроводной транспортировки и подготовки за при этом сопровождаются целым комплексом проблем, связанных с коррозионным разрушением металлических инфраструктурных объектов. Коррозивность транспортируемой среды при этом обусловлена наличием в ней агрессивных  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других компонентов, которые могут отрицательно влиять на нефтегазовые объекты, изготовленные из углеродистой или низколегированной стали.  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{S}$ , содержась в нефти и газе, совместно с попутными водами (пластовой или конденсационной) при контакте со стальными оборудованием и трубопроводами приводят к коррозионным проявлениям, как общего, так и наиболее опасного локального характера [20]. Их присутствие придает вопросам изучения коррозионного разрушения

важное значение в системе обеспечения безопасной работы, а также длительного срока службы оборудования и трубопроводных систем, что, в конечном итоге, является залогом эффективной эксплуатации объектов нефтегазового сектора экономики. Большинство научных и практических коррозионных изысканий, в первую очередь, связаны с проблемами эксплуатации нефтяных объектов [21-24]. Коррозионные проявления на газопроводах преимущественно рассматривались только в контексте транспорта попутного нефтяного или  $H_2S$ -содержащего газа [25]. Пристальное внимание к СВК на газовых объектах объясняется как повышенной коррозионной агрессивностью сероводородных сред по отношению к стали, так и с накопленным опытом в ходе многолетней эксплуатации АГКМ и ОНГКМ.

Эксплуатационные условия нефтяных и газовых объектов отличаются между собой агрегатным состоянием основных добываемых флюидов: нефть и газ/газовый конденсат. Соответственно коррозионные проявления в процессе эксплуатации трубопроводов месторождений будут отличаться. В связи с недостаточным, по сравнению с нефтяными, изучением закономерностей, механизмов развития и проявления и других особенностей коррозионного разрушения и защитных мероприятий на газовых объектах, представляется актуальным более подробное их рассмотрение.

Наиболее металлоемким видом оборудования на газовых объектах являются трубопроводы месторождения (обвязки скважин, коллектора, шлейфы). Именно они будут подвержены наибольшему агрессивному воздействию транспортируемой среды. Согласно предложенной в [26] градации, в газопроводной системе коррозионные поражения могут возникнуть:

- в нижней части трубы при скоплении влаги (bottom-of-line corrosion, BOL);
- в верхней части трубы при конденсации влаги (top-of-line corrosion, TOL);
- в местах скопления влаги (щели, зазоры, застойные зоны, перепад высот и др.).

На современном этапе освоения, совместно с давно эксплуатируемыми АГКМ и ОНГКМ, в энергетическом секторе РФ получили развитие газовые объекты, в составе добываемой продукции которых присутствует  $\text{CO}_2$ . К ним относятся как сухопутные объекты (Бованенковское [27], Уренгойское [28], Юбилейное [29] и ряд других, расположенных в Западно-Сибирской Арктике [30]), так и объекты морского расположения (Кириновское месторождение [31] и др.). Активно осваиваются объекты, находящиеся на Российском шельфе Арктики, Дальнего Востока и Каспийского моря.

Особую опасность при УКК представляет локальный характер ее проявлений на стальной поверхности трубопроводной системы. В таких условиях обеспечение эксплуатационной надежности газопроводов месторождений, в том числе и подводного размещения, и оценка возможной опасности техногенного характера играют важную роль [32-34]. В связи с этим требуется повышенное внимание к вопросам определения коррозионного воздействия (с фиксированием агрессивности основных эксплуатационных факторов и сред по отношению к стальным трубам) и обеспечения необходимых защитных мероприятий для безаварийной работы трубопроводов, изготовленных из углеродистой или низколегированной сталей [35].

Выше рассмотренные примеры свидетельствуют, что особенно опасными экологические последствия могут стать именно для газопроводов, как морского подводного расположения (Кириновское и Южно-Кириновское месторождения), так и для арктических прибрежных объектов, например, Харасавэйского месторождения. Расположение Харасавэйского месторождения на арктическом побережье Карского моря и его транспортная удаленность диктует особые повышенные требования к обеспечению безопасной работы, одним из аспектов которого является защита его от техногенных опасностей коррозионного характера [36].

## **1.1 Анализ опыта эксплуатации в условиях воздействия агрессивных компонентов**

Современный этап развития газовой отрасли характеризуется многолетней эксплуатацией  $H_2S$ -содержащих месторождений, а также началом освоения новых газовых объектов, осложненных присутствием коррозионно-активного  $CO_2$ . Рассмотрим более подробно коррозионные условия эксплуатации и опасности при эксплуатации газовых объектов в условиях УКК и СВК, а также меры их защиты, которые были реализованы на газопроводах месторождений. Традиционно СВК считается не менее, а иногда и более агрессивной, в отношении инфраструктурных газовых объектов сравнительно с УКК. При этом механизмы коррозионного разрушения при СВК отличаются от УКК. Помимо этого, следует учитывать, какие участки могут быть потенциально более опасными в трубопроводной системе, например, места сужения труб, отводы, повороты, наличие зазоров или щелей, изменения рельефа расположения трубы. На участках подъема или спуска, неровностях внутри трубы в виде выпуклых (сварной шов) или вогнутых мест будут создаваться условия накопления и удержания жидкости. Среди других причин возникновения опасностей разрушения следует отметить контакт разнородных сталей в водной среде, когда менее благородный материал будет становиться анодом и подвергаться анодному растворению, разрушаясь в большей степени относительно другой стали.

Опыт эксплуатации нефтегазовых объектов и результаты многочисленных исследований показали, что для их защиты требуется использование эффективных и технологически доступных способов, одним из которых является использование ингибиторов коррозии (ИК), которые способны обеспечить долговечность и надежность работы трубопроводов без осуществления вмешательства в эксплуатационные процессы [25, 37-38].

На многих эксплуатируемых газопроводах месторождениях в РФ содержание кислых газов ( $CO_2$  и/или  $H_2S$ ) в добываемой продукции достигает высоких значений. К таким объектам с проблемами проявлений СВК и УКК

относятся ОНГКМ и АГКМ [39-40], а также БНГКМ и УНГКМ (ачимовские отложения) [27-28], соответственно. Рассмотрим подробнее опыт их эксплуатации и обеспечения мер защиты газопроводов в таких агрессивных условиях.

### **1.1.1 Агрессивность и защита в H<sub>2</sub>S-содержащих средах**

СВК является одной из наиболее опасных видов разрушения стальных конструкций в процессах добычи, очистки, транспортировки, хранения и переработки углеводородного сырья. В присутствии H<sub>2</sub>S происходят интенсификация процесса коррозии и наводороживание стали, приводящее к сероводородному растрескиванию стали [37]. СВК будет иметь место в обеих (жидкой и газовой) фазах, а ее интенсивность будет зависеть от дополнительных агрессивных факторов.

На отечественных и зарубежных газовых объектах содержание «кислых» газов достигает высоких значений: Оренбургское - 6% H<sub>2</sub>S, 2% CO<sub>2</sub>, Астраханское - 22% H<sub>2</sub>S, 15% CO<sub>2</sub>, Лак (Франция) – до 25 % H<sub>2</sub>S [41]. Французское месторождение Лак было открыто в 1951 году и тогда не было опыта эксплуатации в столь агрессивных условиях. Поэтому уже с начала бурения возникли проблемы с сероводородными коррозией и растрескиванием буровых труб, что в итоге привело к аварии и остановке проекта на 6 лет. В дальнейшем были проведены работы по изучению СВК в таких средах и потребовались разработки новых технических мер и решений по их защите. Были разработаны стальные трубы, стойкие к сероводородному растрескиванию, и подобраны эффективные ИК для защиты газопроводов. Совместное использование данных мер позволило продолжить эксплуатацию Лакского месторождения в 1957 году [42]. С учетом французского опыта и оборудования в начале 1970-х годов был обустроен и уже 50 лет эксплуатируется ОНГКМ. Накопленные к началу 1980-х годов данные по эксплуатации в H<sub>2</sub>S-содержащих условиях были использованы на АГКМ,

газопроводная система которого эксплуатируется с 1986 года в агрессивных условиях [39].

Анализ показывает, что на всех основных объектах с проблемами СВК наиболее применимыми мерами защиты стало использование коррозионно-стойких сталей и ИК: на Лакском месторождении [42], газовых объектах Западной Канады [43], АГКМ [39], ОНГКМ [44]. Газопроводные системы на последних 2 отечественных примерах продолжают успешно эксплуатироваться в условиях повышенного содержания  $H_2S$ .

Важную роль при СВК играют образующиеся продукты коррозии. Авторами [45] при испытаниях на стали X80 получили сульфиды ( $FeS$ ) и карбонаты ( $FeCO_3$ ) железа, состав которых зависел от соотношения парциальных давлений ( $P$ )  $H_2S/CO_2$ . Увеличение доли  $CO_2$  приводило к образованию более рыхлых отложений с меньшими защитными свойствами.

Проведенный анализ абсорбированного углеродистой сталью Ст3 водорода в  $H_2S$ -содержащей (до 1000 мг/л) показал [46, 47], что через 72 часа его содержание достигает 3,4 см<sup>3</sup>/100 г стали. Другая сталь 70C2XA в этой же водной фазе в течение 1,5 час абсорбировала до 5,5 см<sup>3</sup>/100 г стали. За первые 24 часа наблюдалось наибольший эффект наводороживание (7,9 см<sup>3</sup>/100 г стали). За последующие 2 суток количество водорода ( $H_2$ ) в стали увеличивалось всего на 0,8 см<sup>3</sup>/100 г стали. При совместном присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$  содержание  $H_2$  в стали 70C2XA не изменялось по сравнению с чисто  $H_2S$ -содержащей средой. В газовой фазе над  $H_2S$ -содержащей (1 г/л) средой  $H_2$  в стали накапливалось не меньше, чем в водном электролите. Его количество после 1,5 и 24 час достигало 5,4 и 7,2 см<sup>3</sup>/100 г стали (для 70C2XA) соответственно. Совместное присутствие  $H_2S$  и  $CO_2$  влияло на способность стали 70C2XA наводороживаться: содержание  $H_2$  в паровой фазе было меньше (2,72 см<sup>3</sup>/100 г стали), чем в водной [41]. По-видимому, это объяснялось тем, что продуктами коррозии в паровой фазе, помимо  $FeS$ , могли быть и  $FeCO_3$ , т.к.  $CO_2$  закачивался в паровую фазу и имел больший доступ к поверхности стали, чем в воде, где ограничивался его растворимостью. На фазовый состав



продуктов коррозии может оказывать ограниченный доступ воды к поверхности стали в паровой фазе по сравнению с водной.

Достаточно давно известно и исследовано [48], что коррозионно-активные неметаллические включения (КАНВ) могут являться причиной зарождения и развития питтингового повреждения в стали, в том числе и в присутствии  $H_2S$  [49-50]. Такие включения, например сульфиды марганца, из-за гетерогенности по отношению к остальной части стальной поверхности являются центрами развития питтинговой коррозии, либо сами растворяясь, либо вызывая локальное растворение вокруг себя. Содержание КАНВ в разных сталях отличается.

Коррозионную активность неметаллических включений связывают как с фактором гетерогенности, так и с наличием повышенного уровня напряжений матрицы в этой области, которая возникает из-за разницы в значениях термического коэффициента линейного расширения включения и матрицы в процессе изготовления стали с нагревом до высоких  $T$  и последующим охлаждением [51-52]. При охлаждении металла вокруг КАНВ возникает зона с повышенным уровнем растягивающих напряжений, которые и являются причиной ускорения коррозионных процессов.

В процессе наводороживания образующиеся молекулы  $H_2$  могут заполнять различные несплошности, существующие внутри стали.  $H_2$  преимущественно концентрируется в так называемых «ловушках», в роли которых в сталях могут выступать любые структурные неоднородности, в том числе и КАНВ [53-54]. Межфазная поверхность неметаллического включения с металлической матрицей будет служить резервуаром для атомов водорода и местом их последующей рекомбинации до  $H_2$ .

В [55] приводятся данные анализа низколегированной трубной стали VASS 80, которая идентична сталям 25ХГМ и 30ХМ, после эксплуатации (в течение 256 суток) в газовой скважине (содержание  $H_2S$  3,5 % и  $CO_2$  – 4,7 %,  $P = 6,5-7,5$  МПа,  $T = 60$  °С). Сообщается, что количество абсорбированного сталью  $H_2$  составляло  $0,639$  см<sup>3</sup>/100 г стали (в месте интенсивной коррозии

локального характера) и  $0,196 \text{ см}^3/100 \text{ г}$  стали (в месте равномерной коррозии). По данным авторов, такое 3-кратное превышение  $\text{H}_2$  в местах возникновения и развития интенсивной СВК обусловлено высокой плотностью КАНВ на поверхности, которые ускоряют процессы наводороживания и СВК, а также возникающими растягивающими напряжениями в их окрестностях. Интенсивная СВК трубной стали локального характера сопровождается ее наводороживанием, и оба сероводородных процесса протекают в местах поверхностных дефектов (КАНВ), имеющих пониженную коррозионную стойкость [55].

По данным исследований [52] развитие дефектов расслаивания и растрескивания металла происходит вследствие диффузионно поступающего в него  $\text{H}_2$  в ходе эксплуатации в агрессивных средах. Роль «металлургического»  $\text{H}_2$ , присутствующего в металле, минимальна. Исходное содержание  $\text{H}_2$  в сталях 20, 17Г1С, 12ГБЮ, поставляемых потребителям, по данным замеров составляло 1,7 – 4,5 ppm. Замеры в этих же трубах после 7 - 24 месяцев эксплуатации в нефтегазовых  $\text{H}_2\text{S}$ -содержащих средах подтвердили, что количество  $\text{H}_2$  возрастает (до 4,4 – 15,6 ppm). Анализ его содержания также показал превышение почти в три раза в областях именно с локальными дефектами по сравнению с металлом, отобранным из областей, не контактирующих с напрямую с агрессивными средами и удаленных от очагов локализации разрушения стали. На образцах стали 20ХФ после экспозиции в сероводородной среде был зафиксирован блистеринг (пузыри разного размера).

В исследовании [56] представлены данные по анализу скорости СВК и наводороживания углеродистых сталей Ст3 и Ст20 при 20 и 90 °С в 2-х средах: NACE и модели пластовой воды, которые отличались содержанием растворенного в них  $\text{H}_2\text{S}$ , 1800 - 2600 и 240 мг/л соответственно. Исходное содержание  $\text{H}_2$  в сталях Ст3 и Ст20 было низким и составляло 1,85 и 0,83 ppm. В стали Ст3 количество  $\text{H}_2$  возросло до 4.2 - 5.11 ppm в первые 1 - 24 час испытаний в среде NACE (при 20°С), после чего происходил резкий рост до

12,6 ppm через 50 часов, оставаясь на этом уровне в последующие 94 час. В эти же время и среде скорость СВК снижалась от 1,95 до 0,15 мм/год. В пластовой воде, менее насыщенной  $H_2S$ , уже через 1 - 6 час испытаний концентрация  $H_2$  в стали Ст3 составляло 5,6 ppm, возрастая далее незначительно до 7,0 ppm в следующие 90 час. Скорость СВК вела себя идентично и в пластовой воде, понижаясь со временем испытаний в 5 - 10 раз. Похожие тенденции для стали Ст3 наблюдались и при 90 °С, за исключением того, что количество  $H_2$  в стали возрастало в первые 24 час (до 7,6 – 10,7 ppm), а затем снижалось до 2,2 – 7,2 ppm. Сталь Ст20 в меньшей степени наводороживалась в обеих средах и Т: до 2,8 и 2,2 ppm. Для стали Ст20 также наблюдались уменьшение содержания водорода через 24 час испытаний в 2 раза (по сравнению с первоначальным значением) и понижение скорости коррозии ( $K$ ) до 10 раз с ростом продолжительности выдержки в  $H_2S$ -содержащей среде. В [47] отмечалась схожая тенденция по увеличению наводороживания стали, особенно через 50 - 100 час испытаний, при одновременном снижении со временем испытаний скорости СВК.

Исследования в [57] показали, что для развития СВК и наводороживания сталей достаточно даже небольших добавок  $H_2S$  (21 ppm) в  $CO_2$  среде. По данным авторов, образующаяся пленка  $FeS$  на стали X65 неспособна быть барьером для  $H_2$ . Это может быть связано с малой толщиной слоя  $FeS$ , напрямую зависящей от содержания  $H_2S$ .

В [58] на поверхности стали 09Г2С были обнаружены только кристаллические фазы в  $H_2S$ -содержащей среде. Авторы показали, что на стали 30Г2 (в зависимости от термической обработки) могут образовываться продукты коррозии различной защитной природы. Основным компонентом являлся  $FeS$ . Плотные, хорошо сцепленные продукты коррозии имели толщину до 70 мкм. Первым, прилегающим к стали, слоем (толщиной 2 - 3 мкм) являются оксиды ( $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$ ) и гидроксиды железа, поверх которых находится основной слой  $FeS$ . Такая двухслойная система может предохранять сталь от СВК и наводороживания. Если же образуются менее

плотные продукты коррозии, процесс взаимодействия  $H_2S$  со сталью интенсифицируется, что приводит к росту толщины наружного сульфидного слоя, образования в нем пористости, пустот и последующим отслаиванием. Таким образом создаются предпосылки для продолжения наводороживания стали, образования питтингов и язв.

Анализ показывает, что морфология  $FeS$  (плотность/рыхлость, отсутствие/наличие пор), а также его толщина, могут оказывать влияние на барьерные свойства образующихся продуктов коррозии по отношению не только к СВК, но и к проникновению  $H_2$  в сталь. Исследования состава продуктов коррозии в процессе коррозионных испытаний могут дать дополнительную информацию по коррозионной ситуации на трубопроводах.

Такие коррозионные проявления, связанные с проникновением  $H_2$  в сталь, являются наиболее критичными с точки зрения безопасности газовых объектов. Именно поэтому оценка опасности СВК и ее влияния на функционирование и работоспособность стального оборудования и трубопроводов проводится, преимущественно, на основе контроля процессов сероводородного растрескивания, которые являются следствием наводороживания стали [37, 59]. Конечно, локальные дефекты при СВК также присутствуют, но на фоне повышенных общей коррозии и общего утонения стенки трубы скорость протекания и локализации коррозии может несколько нивелироваться. Весь опыт эксплуатации показывает, что недостаточно контролировать только общую коррозию для обеспечения работоспособности трубопроводных систем в присутствии  $H_2S$  в добываемых флюидах. Следует осуществлять также контроль, как за степенью наводороживания стали, так и эффективность ИК по защите от нее [47].

Проведенный анализ опыта эксплуатации как отечественных, так и зарубежных  $H_2S$ -содержащих газовых объектов показал [60-61], что одним из наиболее распространённых, удобных и эффективных средств защиты в таких условиях является ингибиторная защита, которая была реализована на ОНГКМ [62] и АГКМ [39, 41]. На отдельных участках, где организация

ингибирования СВК является технически сложной, например, для насосно-компрессорных труб (НКТ), могут быть использованы стали в материальном исполнении, стойком к сероводородным коррозии и растрескиванию.

### 1.1.2 Агрессивность и защита в $\text{CO}_2$ -содержащих средах

В присутствии  $\text{CO}_2$  и водной фазы УКК протекает по электрохимическому механизму, когда при растворении  $\text{CO}_2$ , происходит образование бикарбонат-ионов ( $\text{HCO}_3^-$ ). Они, реагируя с ионами железа (II), образуют осадки карбоната железа или сидерита ( $\text{FeCO}_3$ ), которые могут обладать определенной адгезией к металлу. Но при движении потока среды и переменном смачивании внутренней поверхности газопровода,  $\text{FeCO}_3$  бывает неравномерно распределен по стальной поверхности. При удалении сидерита открывшийся к воздействию среды участок стали становится анодом, катодом будет стальная поверхность с отложениями продуктов коррозии. Образующиеся коррозионно-активные макропары будут приводить к высоким  $K$  на анодных участках с развитием локальных коррозионных повреждений на трубопроводе в местах, где конденсируются капли влаги или скапливается электролит.

Как уже отмечалось [20], текущие условия и перспективы развития ресурсной базы углеводородного сырья в РФ, в значительной мере, связаны с газовыми объектами, в продукции которых содержится коррозионно-агрессивный  $\text{CO}_2$ . О проблемах, возникающих при эксплуатации в таких условиях сухопутных объектов, и о путях их разрешения с использованием ИК для обеспечения работоспособности газопроводов сообщалось в [27-28] на примере действующих БНГКМ и ачимовских отложений УНГКМ. Опасность возникновения УКК в таких условиях может быть характерной и для ряда новых газовых объектов, которые сейчас готовятся к запуску. В связи с чем, исследования в области УКК и защиты газопроводов от нее являются актуальными и востребованными.

Следует отметить, что проблема УКК не является новой и опыт ее изучения и способов защиты от нее был приобретен еще в 1960-1970-е годы при эксплуатации газопроводов месторождений Краснодарского края [63]. Данные по условиям эксплуатации и содержанию  $\text{CO}_2$  некоторых объектов Краснодарского края представлены в таблице 1.1.

С первыми проблемами УКК отечественная газовая промышленность столкнулась в начале 1960 года, когда массовые аварии возникли на газовых объектах Майкопского, Березанского, Сердюковского, Челбасовского и ряда других месторождений. Основные разрушения наблюдались на НКТ и фонтанной арматуре (ФА), т.к. существующая в то время организация работы предусматривала предварительную переработку на кусте скважин до трубопроводной перекачки на газоперерабатывающие заводы (ГПЗ). В связи с этим разрушительное влияние УКК на газопроводы не являлось тогда актуальной проблемой и не было рассмотрено для данных объектов.

По данным [64], на тот момент ущерб, причиненный УКК только по двум месторождениям – Майкопскому и Березанскому за 1964 - 1965 гг., в денежном эквиваленте составил более 2 000 тыс. руб. Дополнительными потерями являлся недобор газа и газового конденсата в тот же период за счет вынужденного простоя и сокращения действующего металлофонда, который составил соответственно 2 млрд  $\text{м}^3$  и 50 тыс. тонн.

В [64] отмечается, что до внедрения защиты коррозионные разрушения НКТ и ФА, приводящие к техногенным авариям, наблюдались после 5 - 7 месяцев эксплуатации. Ликвидация последствий аварийных ситуации требовала больших затрат: на восстановление одной скважины – около 60 тыс. руб., продолжительность ремонта – 5 - 6 месяцев. Внедрение ингибиторной защиты от УКК позволило обеспечить безаварийную эксплуатацию НКТ месторождений Краснодарского края.

Таблица 1.1 - Условия эксплуатации объектов Краснодарского края [63]

Месторождения	Концентрация CO <sub>2</sub> , % об.	Глубина, м	Пластовое Р, МПа	Пластовая Т, °С	Дебит газа, тыс. м <sup>3</sup> /сутки	Содержание конденсата, см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Отбор конденсата в год, г/м <sup>3</sup>
Александровское	0,91	1100	9,7	95	-	32	27,6
Майкопское	2,2 - 4,3	2850	30,2	127	350-550	79	35,5
Сердюковское	0,3 - 2,34	2700	27,6	109	270-440	55	30,3
Березанское	2,5 - 4,0	2670	28,1	117	450-750	66	23,0
Челбасское	0,6 - 1,61	2240	25,0	95	-	41	22,1
Крыловское	1,4 - 1,73	2400	22,7	91	-	71	25,8
Каневское	0,2 - 1,8	1700	24,9	80	-	45	20,0
Старо-Минское	0,3 - 1,7	2170	22,6	72	-	110	75,5
Ленинградское	0,4 - 0,8	2200	22,6	85	-	55	30,2
Кущевское	0,2 - 0,5	1500	14,9	42	-	40	26,5

Сравнение фактических затрат, связанных с ликвидацией последствий техногенных аварий по причине коррозии, относительно применения ИК (годовая стоимость ингибирования 1 объекта составляла 850 - 950 руб.) показало экономическую эффективность такого метода защиты [64]. Авторы [65] посчитали, что годовая экономия от внедрения ИК на 139 объектах составляла 1 960 тыс. руб. (в сравнении с затратами на ремонт и замену разъединных УКК металлоконструкций).

При этом капиталовложения на установки по закачки ИК составляли 152 тыс. руб. и окупались менее чем за 1 месяц. Получалась дополнительная экономическая эффективность от добытых газа и газового конденсата 1 390 тыс. руб. [65].

Предельные значения основных эксплуатационных параметров на объектах Краснодарского края, влияющие на УКК, достигали [64]:

- высоких пластовых  $P$  и  $T$  (до 37 МПа и до 150 °С);
- высоких концентраций агрессивного  $CO_2$  ( $C(CO_2)$ ) (до 6 % об.);
- высоких дебитов газа и, следовательно, высоких скоростей потока (до 10 - 16 м/сек);
- значительного количества (до 45 – 50 %) водного конденсата в жидкой фазе.

Впервые УКК проявилась в 1961 году на Каневском месторождении через 2,5 года после начала эксплуатации. Затем почти сразу после запуска в 1962 году высокая степень УКК была отмечена на Майкопском, а в 1963 году – на Березанском месторождении. Скорость локальной коррозии ( $K_{лок.}$ ) достигала до 1 - 7 мм/год.

В период эксплуатации с 1963 по 1965 гг. скважин Майкопского, Березанского, Сердюковского месторождений произошли многочисленные обрывы НКТ, повлекшие за собой длительные ремонтные работы. В ряде случаев произошли нарушения герметичности эксплуатационных колонн, в результате чего некоторые скважины были ликвидированы, а на скважине № 43 Березанского месторождения появились грифоны. По этой причине она



в течение длительного времени фонтанировала в воздух с большими дебитами и впоследствии была ликвидирована. В первый период эксплуатации скважин (до начала применения ИК) срок службы фонтанных труб не превышал 6 месяцев.

Из-за высоких парциальных давлений  $\text{CO}_2$  ( $P(\text{CO}_2)$ ) на объектах Краснодарского края (таблица 1.1) происходило снижение кислотности сопутствующего добываемым флюидам водного конденсата. Значение рН водного конденсата, отобранного с устья скважин, составляло 4,8 – 5,5. А на аппаратах установок по переработке происходило повышение рН (снижение кислотности) водного конденсата до 6,5. В этом же направлении происходило уменьшение интенсивности УКК. Количество выносимых ионов железа в водном конденсате достигало до 200 - 400 мг/л [64].

Позднее, в 1970-1980-е годы, были отмечены первые факты интенсивной УКК трубопроводов на нефтяных объектах Западной Сибири, где  $C(\text{CO}_2) = 0,08 - 2,0 \%$  [66]. Значения  $K$  на трубопроводах составляли 3 - 4 мм/год, а в отдельных случаях - достигали 6 - 8 мм/год.

В обзоре [67] отмечается об отличии, по сравнению с газопроводами месторождений, процесса УКК в трубопроводах, транспортирующих нефтяные газы и углеводородный конденсат, где основным коррозионным агентом был кислород ( $\text{O}_2$ ). По мнению авторов, появление его значительных количеств (до 0,25 об. %), вероятно, было связано с обводнением продуктивных пластов (при поддержания пластовых давлений нефтяных скважин), а также подсоса воздуха на компрессорных станциях. Разрушения внутренних поверхностей трубопроводов при этом наблюдались преимущественно в пониженных местах трассы, где возможно было скопление влаги. Коррозионные поражения имели вид канавок и свищей. Еще одним подвергающимся воздействию объектом авторы называют конденсатопроводы, где дефекты имели четко выраженный язвенный характер, а  $K$  достигали 3 мм/год. В конденсатопроводы попадала вода либо из-за некачественного разделения, либо при закачке жидкости из других

трубопроводов, где разделение воды и углеводородного конденсата не проводилось. Система сбора и подготовки конденсата не исключала тогда соприкосновения жидкости с воздухом (в воде  $C(O_2)$  достигала  $0,002 \text{ кг/м}^3$ ). Основные локальные дефекты наблюдались на внутренней поверхности конденсаторов с развитием свищей в зоне границы раздела углеводородного конденсата и воды. Значительная интенсификация агрессивного воздействия в этой зоне раздела была связана с тем, что поверхность металла, отделенная от углеводородной фазы слоем электролита, находилась в очень благоприятном положении для подвода агрессивного  $O_2$ , растворимость которого в углеводородной фазе в несколько раз больше, чем в воде [67]. При этом  $K$  в магистральных газопроводах Кубани, транспортирующих подготовленный (с удалением коррозионных реагентов) природный газ, не превышала  $0,05 \text{ мм/год}$  [68]. В рекомендациях [64] отмечается, что разрушение на Краснодарских месторождениях носило локальный характер, сосредотачиваясь на тех участках, где имело место скопление водного конденсата, напряжения в металле и турбулизация потока. При этом остальная часть могла не подвергаться воздействию. К сожалению, прогнозировать место и время возникновения УКК невозможно, что делает ее очень опасной и непрогнозируемой. Для защиты от УКК НКТ и ФА месторождений Краснодарского края были успешно использованы ИК [64, 69].

Среди действующих газопроводов месторождений с проблемами УКК можно выделить объекты БНГКМ, эксплуатируемые ООО «Газпром добыча Надым». Оно является крупнейшим на полуострове Ямал по разведанным запасам газа и было открыто в 1971 году. Газовый объект ГП-2 был введен в эксплуатацию в 2012 году, а ГП-1 - в 2014 года. БНГКМ характеризуется пластовыми  $T$  до  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  и  $P$  до  $14 \text{ МПа}$  (таблица 1.2). В состав добываемого газа входит  $CO_2$ : содержание в отдельных пластах может достигать до  $1,79 \text{ об. } \%$  (таблица 1.2).

Таблица 1.2 - Характеристика БНГКМ [27]

Пласт	C (CO <sub>2</sub> ), % об.	P, МПа				T, °C	
		пластовое		устьевое		пластовая	устьевая
		общее	парциальное	общее	парциальное		
ПК <sub>1</sub>	0,067	6,76	0,005 - 0,010	5,7	0,004 - 0,008	16	10
	0,568 - 0,585	6,76	0,038 - 0,040	5,7	0,032 - 0,033	16	10
ПК <sub>9-10</sub>	0,101 - 0,302	9,61	0,0097 - 0,029	8,2	0,082 - 0,025	26	17
ХМ <sub>1-2</sub>	0,040 - 0,048	12,84	0,0051 - 0,063	10,4	0,0042 - 0,0049	34	20
	0,049 - 0,438	12,84	0,0062 - 0,056	10,4	0,005 - 0,046	34	20
	1,418	12,84	0,18	10,4	0,15	34	20
<b>ТП<sub>1-6</sub></b>	<b>0,23 - 0,74</b>	<b>13,0</b>	<b>0,030 - 0,095</b>	<b>11,0</b>	<b>0,025 - 0,08</b>	<b>39</b>	<b>30</b>
<b>ТП<sub>7-11</sub></b>	<b>0,95 - 1,79</b>	<b>14,0</b>	<b>0,13 - 0,25</b>	<b>12,0</b>	<b>0,114 - 0,215</b>	<b>47</b>	<b>34</b>

По совокупности основных эксплуатационных факторов, влияющих на внутреннюю коррозию, наиболее опасными и агрессивными являются пласты ТП<sub>1-6</sub> и ТП<sub>7-11</sub>. В октябре 2014 года был зафиксирован коррозионный износ внутренней поверхности элементов наземной обвязки скважин БНГКМ. При проектировании объектов на БНГКМ не было предусмотрено никаких решений по защите трубопроводов из низколегированной стали 09Г2С и системе коррозионного мониторинга (СКМ) [27].

Проведенные на БНГКМ эксплуатационные исследования показали, что различные марки стали нестойки к УКК (таблица 1.3). Видно, что общая скорость коррозии ( $K_{общ.}$ ) низколегированной стали 09Г2С, которая является основной и из которой изготовлены газопроводы (обвязка устьев скважин и газосборные коллекторы (ГСК)), составила 1,82 - 2,06 мм/год [27].

Таблица 1.3 - Значение  $K$  для различных марок сталей [27]

Марка стали	$K_{общ.}$ , мм/год
Низколегированная сталь 09Г2С	1,82 - 2,06
Коррозионно-стойкая легированная сталь 13ХФА	0,97 - 1,19
Горячекатаная сталь 09Г2СА	1,76
10Х1МФБ	2,32
12ХФБ	1,62

По результатам анализа эксплуатационных условий и данных мониторинга можно отметить, что организация защиты от УКК требуется для всех газопроводов на БНГКМ, которые транспортируют продукцию пластов ТП<sub>1-6</sub> и ТП<sub>7-11</sub>. Данный пример показывает, что даже несколько более низкое содержание  $CO_2$  на БНГКМ (относительно с условиями газовых объектов Краснодарского края) не может быть признаком отсутствия опасности УКК. Для обеспечения надежной эксплуатации газопроводов в таких средах следует оценивать и учитывать весь комплекс агрессивных факторов и подбирать средства защиты от УКК с их учетом.

В [27] отмечается, что основными возможными решениями по защите газопроводов на БНГКМ могли бы быть: использование ИК (с продолжением эксплуатации стали 09Г2С) или замена низколегированных труб на коррозионностойкие материалы. Для обеспечения их работоспособности на объектах БНГКМ было выбрано и реализовано (при моем участии в работах ООО «Газпром ВНИИГАЗ») применение ингибиторной защиты от УКК.

Еще одним из объектов ООО «Газпром добыча Надым», где эксплуатируются несколько продуктивных пластов с опасными условиями, является Юбилейное НГКМ (ЮНГКМ). Его эксплуатационные условия представлены в таблице 1.4 [29, 70]. Разработка данных пластов на ЮНГКМ осуществляется с 2014 г. Проектом разработки и обустройства мероприятия по защите для газопроводов не были предусмотрены, т.к. удельное содержание  $CO_2$  в природном газе, принятое в проектных решениях, не превышало 0,12 - 0,15 об. %. Но реальная  $C (CO_2)$  оказалась существенно выше (таблица 1.4) запроектированных значений.

Таблица 1.4 - Характеристика начальных условий эксплуатации ЮНГКМ [29, 70]

Пласт	$C (CO_2)$ , об. %	$P (CO_2)$ , МПа	Пластовая $T$ , °С
ПК <sub>18-20</sub>	0,23	0,039	52,8
ПК <sub>21</sub>	0,74	0,127	53
АУ <sub>10</sub>	0,15	0,032	66
АУ <sub>11</sub>	0,33	0,073	70,1

Развитие УКК на ЮНГКМ характеризуется для стали 09Г2С фактическими  $K$  для газопроводов более 1 мм/год, что в 10 раз выше ее допустимого значения (0,1 мм/год по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]).

В 2017 г. максимальная глубина локальных дефектов увеличилась с 0,8 мм до 3,7 мм, что свидетельствовало об активном процессе разрушения

(рисунок 1.1). Минимальная толщина стенки трубы по результатам замеров составила 5,2 мм. Разрушенные участки газопроводов с большим утонением были вырезаны и заменены.

В связи с опасными эксплуатационными условиями на ЮНГКМ (при моем участии в работах ООО «Газпром ВНИИГАЗ») с 2015 г. был организован мониторинг, а с 2017 г. - внедрена система ингибиторной защиты [29, 70]. Принятые меры защиты и мониторинга позволили обеспечить работоспособность газопроводов ЮНГКМ.



Рисунок 1.1 - Внутренняя поверхность нижней образующей участка газопровода на ЮНГКМ [70]

Еще одним газовым объектом с условиями УКК является УНГКМ. На УНГКМ первый (сеноманский) и второй (валанжинский) этажи газоносности уже долгое время находятся в эксплуатации, а последующий за ними этаж (ачимовский) не так давно начал вводиться в разработку и эксплуатацию [72]. Сравнение состава газа показывает [73], что только ачимовские отложения на УНГКМ отличаются повышенным содержанием  $\text{CO}_2$  (0,7 – 1,0 об.%). Они также характеризуются высокими пластовыми  $P = 60 \dots 65$  МПа и пластовыми  $T = 105 \dots 115$  °С [74]. Большой перепад  $P$  на начальных участках газопроводов (снижение до 12...13 МПа) приводит к соответствующему уменьшению

устьевой  $T$  (с 55...60 до 35...40 °С). Такие термобарические режимы создают благоприятные условия для выпадения влаги [75-76]. НКТ изготовлено из коррозионно-стойкой стали, поэтому не подвергается УКК, а газопроводы (обвязка скважин и ГСК), также, как и на БНГКМ, изготовлены из стали 09Г2С.

Анализ показывает, что все основные факторы (повышенное содержание  $\text{CO}_2$ , высокие  $T$  и  $P$ , наличие влаги) для интенсивного развития УКК на ачимовских залежах УНГКМ присутствуют. Поэтому с коррозионными повреждениями на участке А2 ачимовских отложений УНГКМ впервые столкнулись уже в августе 2014 г. при проведении плановых обследований [77]. Позднее, в феврале 2016 г. были обнаружены коррозионные повреждения внутренней поверхности ГСК с куста 213 (длиной 4712 м), введенного в эксплуатацию в декабре 2010г. Осмотр показал, что проявления УКК наблюдались преимущественно по нижней образующей трубы и были локального характера (с язвами и питтингами) [77]. По данным замеров на гравиметрических образцах максимальная  $K_{\text{общ}}$  составила: в верхней части трубы составила 0,23 мм/год, в средней – 1,41 мм/год, в нижней – 4,63 мм/год [77]. С 2017 года для обеспечения работоспособности газопроводов УНГКМ (при моем участии в работах ООО «Газпром ВНИИГАЗ») был подобран ИК и внедрена система ингибиторной защиты [28].

Как уже отмечалось выше, в условиях УКК определенную роль играют образующиеся  $\text{FeCO}_3$ , которые при определенных условиях могут обладать некоторыми защитными свойствами. Наличие / отсутствие защитных свойств у продуктов коррозии будет зависеть, в том числе, и от рН-фактора водной фазы. Авторы [78] приводят данные испытаний по морфологии продуктов коррозии при разных условиях:

- при рН 4,9 – 5,9 образуется тонкий рыхлый слой неравномерно и несплошно расположенных коррозионных продуктов;
- при рН 6,5 начинают образовываться продукты коррозии кубической формы, которые не охватывают всю стальную поверхность;

- при pH 6,9 – 7,4 на стали наблюдается плотно упакованный слой продуктов коррозии кубической формы.

У плотно упакованного слоя сидерита будут более высокие защитные свойства от проникновения коррозионно-активных компонентов среды. Для его получения, в первую очередь, требуется присутствие в достаточном количестве в водной фазе катионов железа и карбонат-анионов, а также других сопутствующих факторов. Существует также зависимость образования защитной пленки  $\text{FeCO}_3$  от  $T$ . Авторы [79], которые изучали влияние  $T$  и  $P(\text{CO}_2)$  на получение защитных продуктов коррозии, сообщают, что они начинают образовываться при  $T \geq 75^\circ\text{C}$  и  $P(\text{CO}_2) \geq 0.8$  МПа. На объектах БНГКМ и УНГКМ (ачимовские отложения)  $P(\text{CO}_2)$  ниже указанных значений и не превышает 0,2 МПа, что делает маловероятным образование продуктов коррозии, обладающих барьерными свойствами.

При образовании несплошных или неплотных продуктов коррозии под ними будет развиваться УКК локального характера при проникновении к поверхности стали  $\text{CO}_2$  и водной среды.

Выше проведенный анализ показал, что высокая коррозивность транспортируемых по газопроводам сред определяет необходимость применения средств защиты и мониторинга эффективности их применения. Среди основных способов предотвращения разрушения трубопроводов от УКК можно выделить: применение ИК или изначально использование коррозионно-стойких материалов. Анализ, выполненный в работах [60-61, 80-81] показал, что в условиях уже действующего объекта, изготовленного из углеродистой/низколегированной стали, единственным и оптимальным способом обеспечения работоспособности газопроводов является их ингибиторная защита. Преимуществом ИК является то, что они могут быть внедрены на действующем объекте без внесения конструктивных изменений, и позволяют, при необходимости, например, при изменении эксплуатационных условий со временем, внести оперативные корректировки в порядок их использования (поменять один ИК на другой, изменить



параметры ингибиторных обработок и т.д.). Для их применения могут быть использованы имеющиеся емкости и коммуникации (ингибиторопроводы и дозирующие устройства), предназначенные для подачи ингибитора гидратообразования (метанола).

Проблема обеспечения работоспособности газопроводов в условиях УКК может быть решена путем применения ИК, что подтверждает опыт эксплуатации БНГКМ, ЮНГКМ и УНГКМ (ачимовские отложения). Для условий этих газовых объектах ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были подобраны эффективные ИК [27-29]. Для эффективного использования ингибиторной защиты необходим правильный выбор ИК и технологии его подачи в агрессивную среду в эксплуатационных условиях газопроводов.

Как было показано выше [64], сравнительные анализы экономической эффективности защитных мероприятий показали, что применение ИК является наиболее выгодным не только с технологической, но и с финансовой точки зрения, относительно затрат на капитальный ремонт последствий аварий при УКК на газовых объектах Краснодарского края. Эти же выводы подтверждаются и для нефтепромысловых объектов [82-83]. Расчет ежегодных затрат на капитальный ремонт газопроводов (обвязки скважин и ГСК) для одного из крупнейших в отечественной газовой индустрии БНГКМ, показал [84], что каждый год они будут требовать 720 900 тыс. руб. для продолжения эксплуатации в условиях локальной УКК. В то время как для обеспечения ингибиторной защиты всех объектов потребуется 49 500 тыс. руб. каждый год. По результатам оценки на примере БНГКМ делается вывод, что применение ингибиторной защиты является существенно экономически эффективнее, чем проведение ежегодного капитального ремонта трубопроводов [84]. Дополнительным положительным моментом является отсутствие необходимости капитальных вложений, поскольку изначально на БНГКМ уже была предусмотрена система ингибиторопроводов для метанола, которая может использоваться для подачи раствора ИК (РИК).

Рассмотрим опыт подбора коррозионно-стойких сталей для защиты нефтегазовых объектов в условиях УКК. Если сравнивать механизм УКК в водной фазе, то он идентичен как на нефтяных, так и на газовых объектах. О нестойкости в водной среде (ВОЛ коррозия) трубных сталей по результатам эксплуатационных испытаний на нефтепроводе сообщается в [85]. Основной причиной было присутствие минерализованной водной фазы и  $\text{CO}_2$ , что приводило к протеканию УКК в локальной интенсивной форме. Наименее стойкой к локальному разрушению в условиях УКК из испытанных была сталь 09Г2С, которая является наиболее распространенной как на нефте-, так и газопроводах. В таких условиях важным становится вопрос правильного выбора материального исполнения для объектов инфраструктуры [86]. Такое решение принимается по результатам испытаний и определению стойкости материалов в эксплуатационных средах. Во многих работах сообщается об успешном испытании сталей с содержанием хрома 13 % в агрессивных средах  $\text{CO}_2$ . Они могут быть эффективны и стойки к УКК за счет образования защитных хроматных пленок на стали [87]. Однако, если при более жестких эксплуатационных условиях (высокие  $T$  и  $P$  ( $\text{CO}_2$ )) стали с повышенным содержанием хрома уже оказываются менее стойки к УКК. В работе [88] приведены исследования зависимости стойкости сталей с содержанием хрома (9, 13 и 25 %) от  $P$  ( $\text{CO}_2$ ) и  $T$  среды. Было отмечено, что  $K$  с ростом  $P$  ( $\text{CO}_2$ ) сильно растет для стали с 9 % Cr: при 0,1 МПа  $\text{CO}_2$ , она составляет 0,1 - 0,3 мм/год во всем диапазоне исследованных  $T$  (50 – 250 °С); а при 0,3 МПа  $\text{CO}_2$  и 50 °С достигала 0,5 мм/год, увеличиваясь до 5 мм/год (при 150 °С). Критическая  $T$ , при которой начинается рост  $K$  стали с 13 % Cr, составляет 200 °С (при 0,1 МПа  $\text{CO}_2$ ) и 150 °С (при 0,3 МПа  $\text{CO}_2$ ). Стабильно стойкой ( $K \leq 0,1$  мм/год) при всех исследованных  $T$  и  $P$  ( $\text{CO}_2$ ) оказалась сталь с 25 % Cr.

Несмотря на то, что организация морских (оффшорных) объектов с подводными газопроводами требует более сложных технических решений, они будут вносить существенный вклад в увеличение углеводородных ресурсов, развитие которых в РФ преимущественно сконцентрировано на

шельфе Арктики и Дальнего Востока. Уже сейчас в акватории Охотского моря эксплуатируется подводный добычный комплекс (ПДК) на Киринском ГКМ. Перспективными источниками углеводородов являются проектируемое Южно-Кириновское ГКМ, группа месторождений на шельфе Арктики (в районе полуострова Ямал) [89-90]. Следует учитывать, что проблемы обеспечения работоспособности морских подводных объектов связаны как с наружными опасными воздействиями [91-92], так и с внутренним агрессивным воздействием.

Как отмечается в работах ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [80, 93], эксплуатация и подводная трубопроводная транспортировка неподготовленной углеводородной продукции в коррозионных условиях имеет свои особенности и ограничения по сравнению с сухопутными объектами. Сложность представляют вопросы технологии подготовки и транспортировки продукции на оффшорных объектах с агрессивными компонентами, обеспечения и контроля технологических режимов для минимизации агрессивного воздействия, применение и обслуживание средств и систем контроля за состоянием и эффективностью применения ИК.

Основными объектами, подвергающимися агрессивному воздействию на оффшорных объектах, будут также являться подводные трубопроводы из углеродистой/низколегированной сталей, по которым транспортируется влажный газ, содержащий  $H_2S$  и/или  $CO_2$ .

Кириновское ГКМ является единственным морским объектом ПАО «Газпром», который эксплуатируется в режиме ПДК (таблица 1.5). Подводная часть газопровода доходит до побережья и далее переходит в сухопутный участок до берегового комплекса протяженностью 14 км. В качестве ингибитора гидратообразования при транспортировке добываемого продукта применяется моноэтиленгликоль (МЭГ). Данный реагент (регенерированный) подается на скважины, и далее, по мере продвижения по газопроводам, смешивается с водой различной минерализации ( $M$ ), доходя до концентрации нерегенерированного [94].

Таблица 1.5. Основные условия эксплуатации ПДК на морских объектах [31, 94-96]

Параметр	Кириное ГKM	Ormen Lange	Snøhvit
Содержание CO <sub>2</sub> , %	2,27...2,91	0,44	5,2...7,9
$P_{общ.}$ , МПа	20...26	10...25	12,5
$T$ , °C	20...95	0...80	до 70
$M$ , г/л	12...32	6...14	до 160
Подводный участок, км	30	120	160
Глубина, м	до 90	850	150...1100
Концентрация МЭГ, %	58...61 / 80...82*	-	-
*нерегенированный / регенированный			

Продукция, поступающая по двум шлейфам-трубопроводам с Кириного ГKM, смешивается на манифольде, откуда, транспортируется по ГСК. Содержание CO<sub>2</sub> в газе Кириного ГKM достаточно высокое (таблица 1.5). Давление на входе в манифольд снижается с  $P_{общ.}$  до 10 и 13 МПа на обоих ГСК, а на выходе из него составляет 12 МПа [31].  $T$  добываемой среды на Кирином ГKM на входе и выходе с манифольда находится в диапазоне от 20 до 30 °C. Расчетное  $P(CO_2)$  составляет: в пласте до 0,59 и 0,76 МПа; на устье скважины – 0,454 и 0,58 МПа; на входе в манифольд от 0,23 до 0,38 МПа. На выходе из манифольда и в начале ГСК оно достигает 0,35 МПа. По данным авторов [31, 94], наиболее вероятным местом для скопления жидкости в виде минерализованного раствора МЭГ является береговой участок с перепадом высот трубопроводной системы до 65 м.

На одном из крупнейших объектов на Норвежском шельфе, месторождении Ormen Lange (таблица 1.5),  $T$  морской воды в районе ПДК достигает минус 1 °C [95]. На объекте  $P(CO_2)$  достаточно низкое 0,044-0,11 МПа, хотя и выше порогового значения 0,02 МПа, превышение которого

совместно с другими значениями может привести к образованию и развитию УКК. Вначале для защиты от УКК на Ormen Lange рассматривался метод полной стабилизации рН-фактора, т.к. такие низкие  $P(CO_2)$  не приводили бы к сильному подкислению среды. Это позволило бы поддерживать рН-фактор на необходимом некислотном уровне добавлением рН-стабилизатора. Известно, что таким способом могут решаться две задачи: сдвиг рН-фактора из кислой активной зоны и образование продуктов коррозии, обладающих определенными защитными свойствами. Но данный метод также имеет свои недостатки. Он не может использоваться в присутствии большого количества водной фазы, когда взамен конденсационной появляется пластовая вода. А на длинных расстояниях ГСК он может отличаться непредсказуемостью поведения и образования в щелочной среде новых сред и соединений, в том числе и потенциально опасных (солевых осадков, которые будут создавать проблемы на установках по регенерации МЭГ). В связи с этим, после проведения анализа возможных вариантов организации защиты на Ormen Lange был выбран следующий: использование МЭГ + частичная стабилизация рН-фактора + использование ИК (с возможным использованием ингибитора солеотложения, если будет возникать такая необходимость при регенерации МЭГ). Требованием для обеспечения защитных мероприятий было то, чтобы достигаемая при этом  $K$  должна быть не выше 0,1 мм/год [95].

Свою роль в поддержании низкой  $K$  на Ormen Lange играло и присутствие МЭГ. Влияние гликолей на  $K$  коррелирует (взаимосвязано) с изменением свойств раствора при увеличении концентрации МЭГ в растворе [97]: происходит уменьшение растворимости  $CO_2$ , снижение диффузионности  $CO_2$  из-за повышения вязкости раствора, уменьшения активности воды и снижения полярности раствора.

Авторами [97] были выведены коэффициенты уменьшения  $K$  в зависимости от содержания гликоля. Проведенный мною анализ результатов автоклавных испытаний при повышенном  $P$  и в модели воды (МВ) с  $M = 25$  г/л и в 60 % растворе МЭГ в МВ подтвердил [93, 98], что в МЭГ (60 %)  $K$  в

среднем снижается в 3 – 3,5 раза по сравнению с МВ. Дальнейшие исследования также подтверждают действенность коэффициента снижения  $K$  в зависимости от концентрации МЭГ по результатам испытаний в водных и водно-гликолевых средах различной концентрации. В водном электролите, в зависимости от метода испытаний и  $T$ ,  $K$  достигали до 1,5-2,0 мм/год. При добавлении 25 – 50 % МЭГ в МВ значение  $K$  снижалась и составляла 30 – 60 % от идентичных испытаний в среде с отсутствием гликоля. Выполненный мною анализ данных по испытанию методом электрического сопротивления (ER, electrical resistance) в водном и водно-гликолевом растворах показал [98], что снижение  $K$  находится в прямой зависимости от электропроводности среды, которая определяется концентрацией МЭГ в среде. Используемый для замеров ER-метод, в отличие от гравиметрического, потерю веса испытательного элемента на ER-датчике при экспозиции в агрессивной среде оценивает по результатам измерений параметра на чувствительном элементе (ЧЭ).

Выполненное мною сопоставление результатов автоклавных испытаний в условиях, имитирующих рН-буферирование, показало [93], что подщелачивание раствора (до рН 10 в начале испытаний) приводит к разнонаправленному изменению  $K$ . Если в водной среде МВ добавление щелочи понизило  $K$  на 25 % (0,185 мм/год) по сравнению с исходным раствором с нейтральным рН (0,248 мм/год), то для 60 % раствора МЭГ в МВ (с рН = 10) –  $K$ , наоборот, в 2 раза увеличивается (до 0,127 мм/год). Такое ее повышение, по-видимому, связано с ухудшением растворимости компонентов и осадкообразованием в щелочном водно-гликолевом растворе по сравнению с нейтральной средой.

Известно [35], что агрессивное действие УКК связано с подкислением среды и переходом в водную фазу бикарбонат-анионов, которые реагируют с анионами железа, растворяемого из стали, что также усиливается при более кислых рН жидкой фазы. Но следует учитывать, что у выглядящего (в таких условиях) очевидным и рассмотренного выше метода рН-буферирования есть

причины, которые сдерживают его применимость. При большом количестве пластовой воды возникает риск образования отложений карбоната кальция. Соответственно увеличение количества рН-стабилизатора будет уменьшать растворимость ионов железа в растворе МЭГ, что может препятствовать образованию продуктов коррозии (карбоната железа), способных обеспечить защиту от УКК.

Другим крупным ПДК на норвежском шельфе является подводный объект Snøhvit (таблица 1.5), который включает в себя месторождения Snøhvit, Albatross и Askeladd [96]. Добываемая на ПДК продукция со скважин по газопроводам направляется на «сборный пункт» (PLEM) или манифольд, откуда по ГСК доставляется на берег. Для борьбы с гидратообразованием применяется МЭГ. На объекте Snøhvit  $P$  ( $CO_2$ ) может достигать до 0,65 – 0,99 МПа.  $T$  по длине ГСК снижается с +70 °С до практически нулевых значений. Изначальная  $T$  на манифольде со временем эксплуатации также будет снижаться с +70 °С до +20 ... +30 °С, в том числе, после ввода последующих очередей объекта. В качестве защиты на Snøhvit было рекомендовано изготавливать шлейфы-трубопроводы до манифольда из коррозионно-стойкой стали. Для защиты от УКК подводного ГСК, выполненного из обычной углеродистой стали, использовали: 1). способ стабилизации рН-фактора (при отсутствии пластовой воды); 2). подачу ИК (при появлении пластовой воды); 3). ингибитор солеотложений (при необходимости).

Рассмотренные выше случаи разрушения газопроводов относились к нижней части сечения (образующей) трубы при скоплении влаги. На ГСК температура внутренних сред будет низкой, и это будет определяющим фактором, влияющим на протекание коррозионных участков. Наиболее уязвимыми с точки зрения УКК будут места с низкой скоростью потока, участки возможного скопления жидкости из-за рельефа трассы, когда будет происходить разделение жидкой среды на углеводородную и водную фазы. Водная фаза будет представлять собой раствор МЭГ в минерализованной воде,

и являться коррозионной по отношению к углеродистой стали. Как указано в [31, 94], на ГСК Киринского ГКМ таких участков может быть три, первый из которых может находиться в начале сухопутного участка трубопровода. Возможными методами защиты в таких условиях являются создание турбулентного режима для предотвращения образования таких скоплений жидкости или использование ИК, которые должны растворяться или диспергировать в водно-гликолевом минерализованном растворе, чтобы эффективно достигать защищаемой поверхности трубы. При подаче ИК на устье скважины в необходимом количестве он должен защищать от УКК на протяжении всего газопровода. Дополнительным, снижающим агрессивность среды в ГСК, фактором будет являться пониженная  $T$  жидкости (до 5 - 10 °С). Реальные  $T$  транспортируемой среды на большей части ГСК будут именно такими (из-за низкой  $T$  морской воды), что делает актуальным изучение динамики изменения  $K$  при таких температурных режимах. Анализ литературных данных показал, что исследования при 5 – 10 °С практически отсутствуют. Большинство испытаний, в том числе и для морских условий, ограничиваются  $T = 20$  °С. Выполненное мною рассмотрение результатов, выполненных в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» автоклавных имитационных испытаний при 5 – 10 °С, показало зависимость  $K$  от  $T$  [93]. При переходе от 10 °С к 5 °С снижение  $T$  приводит к уменьшению  $K$  в 1,6 - 2 раза, как в МВ (с 0,347 до 0,214 мм/год), так и в 60 % растворе МЭГ в МВ (с 0,128 до 0,066 мм/год).

Согласно расчетам авторов [99], водная фаза на подводном газопроводе потенциально может начать выделяться в отдельную фазу уже на начальном участке подводного трубопровода и может быть распределена равномерно по всей его длине. В таком случае при конденсации и выпадении ингибитора гидратообразования жидкая фаза будет представлена водными растворами метанола или МЭГ различной концентрации [80].



В условиях подводного трубопровода перепад  $T$  может привести к еще большей конденсации влаги, что даже при невысоких значениях  $P$  ( $CO_2$ ) может привести к росту коррозионной агрессивности.

Следует отметить, что на действующих ПДК предварительная сепарация и удаление влаги и других коррозионно-опасных реагентов пока не реализована. Поэтому особую актуальность приобретает проблема правильного и своевременного подбора ИК на этапе проектирования подводного объекта для обеспечения работоспособности газопровода. В обязательном порядке следует предусматривать систему мониторинга за коррозионностью среды, позволяющая получать данные о техническом состоянии трубопроводной системы [80].

## **1.2 Агрессивность сред и защита при использовании $CO_2$ для решения технологических задач**

Для агрегатных состояний  $CO_2$  (газовое, жидкое и сверхкритическое) существует тройная критическая точка ( $P_{кр.} = 7,38$  МПа и  $T_{кр.} = 31,1$  °C), связывающая все три состояния  $CO_2$ . При изменении  $P$  и  $T$   $CO_2$  может переходить из одного состояния в другое. Сверхкритическим называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. В сверхкритическом состоянии (СКС) у  $CO_2$  наблюдаются промежуточные характеристики между свойствами газа и жидкости: сжимаемость  $CO_2$  – как у газа, а плотность – как у жидкости. Дополнительно можно отметить, что в СКС  $CO_2$  способен растворять многие органические вещества. В данном состоянии у него существенно меньшая вязкость, а также на несколько порядков выше коэффициент диффузии, чем у других жидкостей [100].

При транспортировке по газопроводам месторождений  $P$  ( $CO_2$ ) относительно низкое, а сам он находится в газовом агрегатном состоянии. Нижеприведенный анализ [100-101], выполненный при моем участии, показал, что  $CO_2$  не только является компонентом в составе извлекаемой из пласта

продукции, но и может применяться на нефтегазовых объектах для решения технологических задач. Для этого эффективно используются вышеперечисленные особые свойства  $\text{CO}_2$ , в том числе и в СКС [102-103].

Одним из перспективных направлений является использование  $\text{CO}_2$  в качестве части буферного газа на ПХГ, который уже достаточно давно был опробован. Такой буферный объем газа применяется для поддержания  $P$  в пласте. Это позволяет провести частичное замещение буферного объема метана ( $\text{CH}_4$ ) на  $\text{CO}_2$ , и получить дополнительные объемы товарного природного газа. Отмечается [104], что проведенные исследования показывают перспективность такой технологии на ПХГ с пластовым  $P$  до 9 МПа. Нередко  $\text{CO}_2$  используется в жидком виде или в СКС, поскольку, являясь более тяжелым, чем  $\text{CH}_4$ , позволяет ему расположиться в нижней части хранилища, предотвращая потери при извлечении товарного газа из ПХГ [105].

Наиболее опробованным является использование  $\text{CO}_2$  для закачки его в пласт на нефтяных месторождениях с целью увеличения добычи нефти. Данная технология в последние десятилетия является широко распространенным в мире методом увеличения нефтеотдачи, например, в случае разработки месторождений с трудноизвлекаемыми запасами нефти, либо, когда требуется эффективная доработка месторождений, находящихся на поздних и заключительных стадиях добычи углеводородов. Применение  $\text{CO}_2$ , в том числе и благодаря переходу в СКС, способно обеспечить эффективное снижение вязкости нефти в пластовых условиях и взаимное растворение нефти и  $\text{CO}_2$ . С учетом того, что для некоторых нефтяных пластов характерны термодинамические условия, которые позволяют  $\text{CO}_2$  переходить в состояние СКС, очевидны преимущества его применения перед использованием реагентов и иными способами интенсификации нефтедобычи. В [106] отмечается, что в Китае проводятся испытания в области регазохимических технологий внутрипластовой генерации  $\text{CO}_2$ . Получаемый в результате реакции  $\text{CO}_2$  обладает свойствами

направленного воздействия на застойные зоны и слабодренируемые участки пласта.

Образование повышенных количеств  $\text{CO}_2$  возможно также в процессах выделения отдельных полезных компонентов газа, например, гелия, или при отделении  $\text{CO}_2$ . Широкое применение метод получил при очистке природного и технологических газов от «кислых» компонентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и других серосодержащих газов), а также для выделения «высших» углеводородов из природного и попутного газов, при очистке биогаза.

В [107] отмечается, что в основные гелиеносные месторождения находятся в Западной Сибири: наибольшими запасами гелия обладают Ковыктинское и Чаяндинское НГКМ. Основными способами извлечения гелия являются криогенный, который реализован на ОНГКМ (при получении гелия) и при производстве СПГ, и мембранный методы. Мембранный метод, использованный на Ковыктинском и Чаяндинском НГКМ, основан на различной скорости проницаемости молекул различных газов сквозь мембрану под действием движущейся силы (разница парциальной  $P$  компонентов природного газа по обеим сторонам мембраны). Компоненты газа разделяются на «быстрые» и «медленные» газы. К «быстрым» газам относятся:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$  и др. Получаемый на Чаяндинском НГКМ (ЧНГКМ) пермеат - газ, обогащенный гелием, будет содержать, помимо гелия, и другие перечисленные компоненты, включая  $\text{CO}_2$ . Мембранный метод может быть использован не только для концентрирования необходимого компонента, но и в процессах отделения нежелательных компонентов, например, при очистке от  $\text{CO}_2$  добываемого газа на ГПЗ. По данным [107] на ЧНГКМ при входе на установку мембранного выделения гелиевого концентрата (УМВГК)  $P$  газа составляет 10,27 МПа, а  $P$ , направляемого на закачку в пласт пермеата, – до 16 МПа. После нескольких степеней мембранного обогащения состав пермеата может быть следующий: 42 % гелия, 7 %  $\text{H}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , остальное – другие компоненты. Если произвести расчеты, то получится, что в таких условиях  $P(\text{CO}_2)$  в пермеате на выходе из

УМВГК по проектным данным [107] могут достигать до 1,6 МПа. При таких значениях  $P(\text{CO}_2)$  среды в условиях возможного присутствия и выделения в отдельную фазу влаги в пермеате при его транспортировке по газопроводам смогли бы быть отнесены к агрессивным по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

По аналогии с нефтяными месторождениями,  $\text{CO}_2$  может быть использован для повышения газоконденсатоотдачи на НГКМ, что является еще одним направлением его применения в нефтегазовой практике. Авторы [108] сообщают о возможности его транспорта и закачки на ОНГКМ. В результате добычи углеводородов и обводнения скважин может происходить защемление газа в пористых породах. На поздних стадиях разработки, с падением  $P$ , энергии газа в таком структурно защемленном газовом объеме становится уже недостаточно для разрыва сплошности жидкой фазы (нефти, воды). В таких местах вместе с газом могут находиться жидкие углеводороды (газовый конденсат, нефть), что делает использование для интенсификации добычи  $\text{CO}_2$ , имеющего свойства хорошего растворителя, перспективным. При этом продуктами извлечения на ОНГКМ могут стать: газ, газовый конденсат и нефть, в том числе и из тонких оторочек. По данным авторов [108], использование такой технологии может существенно увеличить коэффициент извлечения газа на ОНГКМ.

Для АГКМ прорабатываются варианты трубопроводного транспорта для обратной закачки либо «кислых газов» (смесь  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ , состоящая из отделяемых от добываемых на месторождении флюидов компонентов в процессе подготовки сырья), либо  $\text{CO}_2$ . Применение такой технологии позволит поддерживать пластовое  $P$  на АГКМ и минимизировать пластовые потери при добыче газового конденсата. Дополнительно данный способ утилизации позволит более гибко реагировать на спрос серы, которая является конечным продуктом переработки  $\text{H}_2\text{S}$ . В условиях повышенного спроса на серу будет отделяться и закачиваться в пласт только  $\text{CO}_2$ , при обратной ситуации - совместно  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  [109]. По данным геологических изысканий

[110-111] по своим характеристикам резервуары Астраханского свода имеют хорошую перспективу в качестве подземного хранилища кислых газов.

Актуальным является вопрос снижения антропогенных выбросов в окружающую среду. Одним из факторов негативного влияния является увеличение концентрации парниковых газов, к которым относят и  $\text{CO}_2$ . Меры по снижению их выбросов, принятые в рамках Киотского соглашения, предусматривают комплекс решений. Одним из направлений для этого является создание подземных резервуаров для захоронения излишков  $\text{CO}_2$  с целью его длительного хранения. Анализ мирового опыта по улавливанию и закачке  $\text{CO}_2$  в пластовые системы показал, что такой способ может быть перспективным для снижения эмиссии  $\text{CO}_2$  в атмосферу [112]. В наибольшей степени реализация и исследования по декарбонизации промышленности получили за рубежом. Однако, и в российской практике наблюдается повышение интереса к таким проектам, например, в [113] обсуждается использование в качестве резервуаров бывших нефтяных месторождений в Оренбургском регионе.

В [114] сообщается о реализации проектов транспортировки извлекаемого  $\text{CO}_2$  (в жидком состоянии или в СКС) до мест его геологического захоронения в подземных хранилищах за рубежом. Газопроводы, транспортирующие  $\text{CO}_2$ , отличаются большой длиной (до сотен километров), что ограничивает возможность применения коррозионно-стойкой стали для их изготовления. При использовании в таких средах углеродистой/низколегированной сталей актуальным является обеспечение работоспособности газопроводов и снижения на них техногенных опасностей коррозионного характера [100 - 101].

Например, газ с ранее упоминаемых месторождений Askeladd, Albatross and Snøhvit, разрабатываемых на норвежском шельфе с помощью ПДК, транспортируется до берега 160 км, где происходит его сжижение. Однако, газ содержит до 5 – 8 %  $\text{CO}_2$  и для производства из него СПГ требуется его удаление (до низкого уровня 50 ppm). Криогенный метод, применяемый для

производства СПГ, требует предварительной очистки от  $\text{CO}_2$  во избежание его десублимации и нарушения режимов работы оборудования [107]. Отделённый  $\text{CO}_2$  транспортируется по газопроводу и закачивается в подземный (подводный) резервуар обратно в пласт, находящийся ниже продуктивного горизонта месторождения Snøhvit [115]. Например, по российским нормативам молярная доля  $\text{CO}_2$  в СПГ не должна превышать 0,005 – 0,03 %. На многих месторождениях содержание  $\text{CO}_2$  в добываемом газе существенно превышает вышеуказанные показатели, что потребует его удаления.

Нередко для закачки  $\text{CO}_2$  используются не газовые резервуары, а водоносные горизонты [116]. Обустройство хранилищ  $\text{CO}_2$  в подземных пустотах, например, после окончания эксплуатации газового или нефтяного месторождения, также получило распространение. Помимо различных технологических опасностей, при их эксплуатации следует учитывать опасность УКК при контакте повышенных количеств транспортируемых и закачиваемых в подземные резервуары  $\text{CO}_2$  с газопроводами, которые изготовлены из углеродистой или низколегированной сталей. В присутствии водной фазы конденсационной или пластовой природы будет происходить ее насыщение  $\text{CO}_2$ , сопровождающееся ее подкислением, что интенсифицирует процесс протекания УКК [100–101, 117]. Все больше проектов запускается в мире по использованию закончивших свою эксплуатацию нефтяных и газовых месторождений, например, Weyburn and Midale в Канаде [118]. В связи с этим сообщается, что  $K$  стали на них может достигать до 20 мм/год и будет зависеть, в том числе и от продуктов коррозии, которые могут способствовать ее снижению.

Как показывает проведенный при моем участии анализ [100-101], агрессивное воздействие  $\text{CO}_2$  гораздо шире и не ограничивается только газопроводами месторождений. Во всех выше рассмотренных областях использования  $\text{CO}_2$  в технологических целях на газопроводах при создании условий конденсации влаги будут возникать коррозивные последствия. УКК в технологических газопроводах также будет характеризоваться не общими

(равномерными по всей металлической поверхности) потерями, а локализацией процессов разрушительного влияния  $\text{CO}_2$  по TOL механизму [26]. В связи с этим мною вместе с коллегами были проведены рассмотрение и анализ наиболее актуальных вопросов работоспособности газопроводов в таких условиях повышенных количеств  $\text{CO}_2$  [100 -101].

Авторами [119] была исследована коррозионная стойкость стали P110 (0,5 % Cr) при следующих условиях: 3,5 % NaCl, 80 °C и 9,5 МПа  $\text{CO}_2$ . Они были проведены при двух режимах: 1). в водном электролите, насыщенном  $\text{CO}_2$  в СКС (сталь контактирует с водной фазой; условия аналогичны ВОЛ коррозии); 2). в водонасыщенном  $\text{CO}_2$ , находящемся в СКС (сталь контактирует с влажным  $\text{CO}_2$ , условия аналогичны TOL коррозии). При первом режиме (в водном электролите) одинаково высоки  $K_{\text{общ.}} = 6,12$  мм/год и  $K_{\text{лок.}} = 1,8$  мм/год. При втором режиме испытаний наблюдается относительно низкая  $K_{\text{общ.}} = 0,35$  мм/год, но отмечается высокий уровень  $K_{\text{лок.}} = 1,17$  мм/год. По данным исследователей, причиной этого является то, что при втором режиме локальные коррозионные дефекты наблюдаются только в местах конденсации капель на стали (типа TOL коррозии), повреждения не распространяются по всей поверхности стали.

Длительные имитационные испытания нескольких трубных сталей (с содержанием 1 % и 13 % Cr), применяемых на одном из подземных хранилищ  $\text{CO}_2$  в Германии, показали [120], что модель воды водоносного горизонта в присутствии  $\text{CO}_2$  достаточно коррозионно агрессивна по отношению к ним.  $K_{\text{общ.}}$  в паровой фазе составляет 0,35 мм/год (13 % Cr) и 0,8 мм/год (1 % Cr). При экспонировании в водной фазе на поверхности сталей образовывался толстый слой продуктов коррозии и наблюдались питтинги глубиной до 4,7 мм, что, по данным авторов, было связано высокой  $M$  водной среды и повышенным содержанием в ней хлорид-анионов.

Существенное ускорение коррозионных процессов при 35°C и 8 МПа  $\text{CO}_2$  наблюдалось для сталей X65 (0,11 % Cr) и 5Cr (5 % Cr) при добавлении от 0 до 1000 ppm  $\text{O}_2$  [121]. Испытания выполнялись в водонасыщенном  $\text{CO}_2$

(СКС). С ростом концентрации  $O_2$  происходило увеличение питтингов:  $K_{лок.}$  составляла от 0,2 до 1,4 мм/год для стали X65, и от 0,3 до 1,4 мм/год для стали 5Cr. В развитии УКК важную роль играет то, что присутствие  $O_2$  подавляет образование  $FeCO_3$ , формируя на поверхности стали пленку, преимущественно состоящую из оксида железа ( $Fe_2O_3$ ), имеющего аморфную структуру. Рост  $K_{лок.}$  на обеих сталях зависил от водонасыщенности  $CO_2$ , возрастая с увеличением содержания воды.

Важную роль в агрессивности  $CO_2$ , находящемся в СКС, играет наличие в нем примесей, что может быть характерно для парниковых газов, выделяемых для закачки и хранения в подземные резервуары. К таким газам, помимо  $O_2$ , можно отнести  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $H_2S$ . В [122] приводятся результаты исследований при  $T = 35$  °C и в СКС (8 МПа  $CO_2$ ) для сталей X65 (0,11 % Cr) и 13Cr (13 % Cr). Добавление к  $CO_2$  двух других агрессивных газов ( $SO_2$  и  $O_2$ ) в присутствии влаги приводит к синергетическому эффекту. Для обеих сталей  $K_{общ.}$  одинаково высока: 0,95 мм/год для стали X65, и 0,65 мм/год для стали 13Cr.  $K_{лок.}$  еще выше для обеих этих сталей и находится в диапазоне от 7 до 80 мм/год. Присутствие примесей изменяет состав продуктов коррозии - образуются оксид и сульфат железа взамен  $FeCO_3$ . Растворение  $SO_2$  в водной пленке приводит к образованию чрезвычайно агрессивной серной кислоты, разрушительное действие которой усиливается присутствием сильного окислителя в виде  $O_2$ . В работе других авторов [123] в подобных условиях испытаний приводятся схожие данные для углеродистой и легированной сталей:  $K_{общ.}$  до 1 мм/год, а  $K_{лок.}$  до 10 мм/год и выше. Сообщается, что локализация дефектов начинается, когда вода присутствует в концентрации от 300 ppm и выше.

Исследование стали X65 при  $P(CO_2) = 8$  МПа и  $T = 35$  °C показало, что в присутствии  $SO_2$  требуется меньшее количество воды для развития дефектов, чем в чисто  $CO_2$  условиях.  $K_{общ.}$  достигает 0,5 – 1,5 мм/год, возрастая с добавлением и повышением концентрации  $SO_2$  [124].



Испытания углеродистых и низколегированных сталей при давлении  $P(\text{CO}_2) = 8 - 12$  МПа и  $T$  среды  $25 - 80$  °С показали, что добавление 200 ppm  $\text{H}_2\text{S}$  приводит к существенному 50-кратному росту  $K$  в паровой фазе  $\text{CO}_2$ . При условиях конденсации влаги рост  $K$  несколько ниже (в 5 - 10 раз), т.к. она изначально при УКК выше 0,1 мм/год [125].

Вышеприведенные примеры показывают, что даже легированные стали с повышенным содержанием Cr могут быть нестойки к высоким  $P(\text{CO}_2)$  и  $T$ . На технологических газопроводах, эксплуатирующихся в таких агрессивных условиях, могут наблюдаться большие значения  $K_{\text{общ.}}$  и  $K_{\text{лок.}}$

### **1.3 Агрессивность сред и защита при переработке агрессивного газа**

Обеспечение работоспособности с учетом длительного срока службы оборудования и трубопроводных систем относится не только газопроводам месторождений и технологическим газопроводам, но и к объектам переработки углеводородов. Присутствие коррозионных компонентов и условий эксплуатации может негативно отразиться на стальных инфраструктурных конструкциях при подготовке и переработке углеводородов. Извлеченные из пласта вместе с углеводородами коррозионно-активные газы ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и т.д.), водные среды и другие опасные компоненты, будут переноситься по трубопроводной системе, достигать и контактировать с перерабатывающим оборудованием, вызывая внутреннюю коррозию.

Технология обработки добываемых флюидов направлена на получение/выделение основных конечных продуктов (природного газа и газового конденсата) и осуществляется либо на установках по предварительной/комплексной переработки газа (УППГ/УКПГ), либо на ГПЗ. Процессы подготовки и переработки, включающие различные технологические приемы, направлены на повышение уровня экстракции углеводородов. Технологические режимы на УКПГ, УППГ и ГПЗ, куда поступает продукция по газопроводам, включают изменение/перепад  $T$  и  $P$ ,

которые совместно с основными коррозионными компонентами ( $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ ) могут существенно усиливать коррозионную опасность в жидкой (водной, водно-углеводородной) и паровой фазах. Коррозивность таких эксплуатационных условий, учитывая диапазон их варьирования, может быть не ниже, чем на трубопроводах. К потенциально-опасным с точки зрения развития коррозии на УКПГ, УППГ и ГПЗ можно отнести: сепараторы, абсорберы, теплообменники, трубопроводы и другое технологическое оборудование [68].

Технологические процессы на УКПГ, УППГ и ГПЗ включают также регенерацию ряда применяемых химических реагентов, например, ингибиторов гидратообразования или поглотителей «кислых» газов ( $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ ), в процессе которой они могут термически разлагаться, полимеризоваться или претерпевать другие изменения. К таким реагентам, которые также могут негативно воздействовать на работу технологического оборудования, можно отнести: метанол или гликоли (МЭГ, диэтиленгликоль (ДЭГ), триэтиленгликоль (ТЭГ)), добавляемые для предотвращения гидратообразования, а также аминоспирты, снижающие содержание «кислых» газов в готовой продукции до необходимых уровней. Существенным негативным фактором, осложняющим работу оборудования на отдельных участках УКПГ, УППГ и ГПЗ является проблема совместного (раздельного) выпадения органических отложений в виде загустевания или твёрдых соединений, а также осадкообразования минеральных солей.

Одной из наиболее важных технологических задач на установке осушки газа является необходимость четкого разделения углеводородной и водной фаз. Нечеткое разделение эмульсии может привести к значительным потерям как отделяемой воды, так и получаемого углеводородного конденсата.

Поэтому важную роль играет комплексный анализ и оценка потенциальных технологических и коррозионных проблем, возникающих при переработке углеводородов. Проведенные с этой целью нижеприведенные мои исследования направлены на выработку предложений по обеспечению их

работоспособности (возможным способам их предотвращения или разрешения в процессе эксплуатации для их безопасной эксплуатации) объектов переработки газа и газового конденсата. Возникающие технологические и коррозионные задачи могут быть взаимосвязаны и по моему мнению логично, что они должны рассматриваться совместно.

К возникающим технологическим проблемам, препятствующим рабочим режимам эксплуатации на объектах переработки, следует отнести образование стойких эмульсий «водный электролит – газовый конденсат (ГК)» вследствие присутствия поверхностно-активных веществ (ПАВ). Одним из источников является использование химических соединений (ИК и др.) на газовых объектах, которые для выполнения своей функциональной принадлежности, например, для взаимодействия с поверхностью стали, должны быть ПАВ. В условиях переработки требуется, чтобы водная фаза максимально отделялась от ГК, который является одним из конечных продуктов.

Для предотвращения эмульсообразования применяются различные способы. Одним из них является использование деэмульгаторов, как в составе ИК, так и самостоятельно, когда реагент добавляется в эксплуатационную среду, разрушает образовавшуюся эмульсию или предотвращает ее образование в системе «вода-углеводород». Деэмульгаторы адсорбируются на границе раздела фаз и снижают межфазное натяжение, тем самым ускоряют процесс расслаивания эмульсии.

Транспортировка продукции по протяженным трубопроводам может стабилизировать эмульсию, что потребует больших усилий для ее разрушения на объектах переработки углеводородов. Поэтому на нефтяных объектах практикуется применение внутритрубной деэмульгации уже в системе сбора и транспортировки, что позволяет быстро и эффективно отделить воду от углеводородов. Для этого применяется ранний ввод в поток водонефтяной эмульсии деэмульгаторов. За счет их действия при определенном режиме транспортировки в трубопроводе образуются движущиеся углеводородная и водная фаза. Однако, отделение и контакт водной части с поверхностью трубы

требует применения ингибиторов для защиты от внутренней коррозии. Поэтому на нефтепромыслах одновременно с реагентом-деэмульгатором вводится и ИК. Следует учитывать, что некоторые деэмульгаторы, обладая хорошими моющими свойствами, могут смывать с внутренних стенок труб защитную пленку адсорбированного на них ИК. В каждом конкретном случае требуется индивидуальный подбор деэмульгатора и ИК, которые должны быть совместимы и не оказывать негативного влияния на свойства друг друга [126]. Эффект совместного действия ИК и деэмульгатора в одних случаях может усиливаться, в других – уменьшаться.

Если оценивать проблему образования эмульсий в нефтедобыче, то применяются различные методы. Одним из возможных способов разрушения эмульсии является нагрев, который уменьшает стойкость и способен привести к разрушению глобул эмульсии. В первую очередь, это термохимические способы посредством использования деэмульгаторов и/или нагревания (до 60 - 70 °С), либо отдельно, либо совместно (для усиления воздействия на разрушение эмульсии). Дополнительно к термохимическим нередко используются физические методы воздействия на глобулы эмульсии для их разрушения. В [127] приводится опыт именно такого импульсного магнитного воздействия, которое совместно с подогревом и действием деэмульгатора усиливает разрушительное влияние и повышает эффективность разрушения эмульсии. Авторы [128] приводят данные, что причинами образования водонефтяных эмульсий стала адсорбция на границе раздела фаз «углеводород-вода» асфальтово-смолистых веществ и тугоплавких парафинов, а также флотация капельками воды частиц механических примесей. По их данным, волновое воздействие (ультразвуковое, электромагнитное поле, постоянное магнитное поле) может влиять в определенной степени на разрушение эмульсии. Но в сложных случаях требуется совместное использование волнового воздействия, которое приводит к разрушению бронирующих оболочек, например, с нанопорошком (оксиды алюминия, цинка, церия в растворителях (ацетонитрил, ацетилацетон,

толуол, гексан)), который перераспределяется на межфазных границах, взаимодействуя с водной фазой, достигая разделения эмульсии. Некоторые из них могут быть использованы и при переработке газа.

Помимо химических причин, на образование/устойчивость эмульсий могут влиять технологические факторы, например, наличие механических частиц, в качестве которых могут выступать, в том числе, и твердые продукты коррозии (оксиды/гидроксиды железа, сульфиды железа, карбонаты железа и др.). Предотвращение попадания/образования факторов (стабилизаторов, активаторов и др.), способствующих эмульсеобразованию, также может быть использовано на практике. Снижать вероятность образования продуктов коррозии может применение ингибиторной защиты, что делает взаимосвязанными проблемы эмульсеобразования и ИК.

Известно [129], что для очистки от  $H_2S$  и  $CO_2$  используются растворы аминовых спиртов: моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метилдиэтаноламин (МДЭА). По данным [130], вспенивание абсорбента и уменьшение с течением времени его поглотительной способности являются одними из основных проблем, возникающих в процессе очистки природного газа от кислых компонентов ( $H_2S$  и  $CO_2$ ) на АГПЗ, где используется технология абсорбционного извлечения сероводорода и диоксида углерода ( $H_2S$  и  $CO_2$ ) водными растворами ДЭА. Последствиями являются потери амина, снижение производительности установок, коррозия технического оборудования.

Аминоспирты в таких условиях, по причине попадания в их водные растворы вместе с газом различных примесей (механических частиц, ПАВ, ИК, продуктов коррозии и деградации амина), имеют склонность к образованию излишней пены [131]. Для решения проблемы пенообразования растворов аминоспиртов на АГПЗ, которая может приводить к потерям амина, авторами [132] предлагается использовать пеногасители, что требует реконструкции оборудования для его подачи.

Основным применяемым способом для предотвращения пенообразования на ГПЗ остается фильтрация аминового раствора: грубая - для очистки от механических примесей, тонкая - ПАВ, ИК, продуктов деструкции амина [133-134]. Как было показано в [129], путем рационального подбора компонентов ИК можно понизить их пенообразующую способность: либо добавками-пеногасителями, либо выбором ингибирующих соединений с пониженной склонностью к пенообразованию, которая определяется их химической природой. Испытания ИК на пенообразующие свойства являются одним из важных технологических параметров и требований к ним [135]. Оценка влияния различных примесей и загрязнителей на раствор МЭА показала [136], что наибольшее влияние оказывают продукты разложения амина, повышая стабильность и высоту пены, являющиеся основными критериями оценки, в несколько десятков раз. Механические примеси также негативно сказываются на пенообразовании, в 4-5 раз увеличивая критерии оценки пенообразования. В наименьшей степени отрицательное влияние оказывали ИК и углеводороды.

Применяемые химические реагенты могут по-разному влиять на товарные свойства конечного продукта – ГК [137]. Часть из них увеличивает на АГПЗ коксуемость ГК при высоких  $T$ , что выражается в выпадении твердых отложений на стали. Одновременно с этим некоторые реагенты, например, кислотные растворы, могут подавлять выход светлых фракций, оказывая негативное влияние на процесс перегонки ГК и снижая  $T$  конца его кипения. Другие реагенты, включая ИК, положительно влияют, увеличивая выход светлых фракций и соответственно повышают  $T$  конца кипения ГК.

Образование и наличие отложений является также одной из часто встречающихся технологических проблем, возникающих на объектах переработки газа и ГК.

Образование отложений на внутренней части оборудования УКПГ, УППГ и ГПЗ могут быть связаны и могут влиять на технологические и коррозионные процессы. Они могут быть разной природы и состоять, как из

компонентов среды, присутствующих в добываемой продукции (парафиновые отложения, асфальтены, механические примеси (песок, частицы пластовой породы), минерализованные пластовые воды и др.), так и привнесенных извне (компоненты бурового или кислотного раствора, ИК). Они могут быть неорганической и органической природы, нередко образуют смешанные отложения. Еще одной группой осадков являются те, что образуются в результате химических превращений или термической деградации аминоспиртов и ингибиторов гидратообразования в процессе переработки углеводородов.

Отложения могут формироваться, как в отсутствии, так и в присутствии температурного воздействия. При термическом воздействии осадки в присутствии минерализованной водной фазы могут включать неорганические соли. Наиболее распространенными примерами являются осадки, ухудшающие работу теплообменного оборудования и приводящие к снижению теплопередачи. Это приводит к снижению  $T$  нагрева сырья и потоков сред, транспортируемых по теплообменному оборудованию, и нарушению их работы, негативно сказываясь на последующих технологических процессах переработки углеводородов. При снижении  $T$  нагреваемых потоков требуется увеличение энергетических расходов для поддержания работы установок на должном уровне. В итоге это может отразиться на компонентном и фракционном составе технологических потоков и готовой продукции из-за снижения эффективности процессов разделения на различных установках перерабатывающего оборудования. Как отмечается в [138], проблемы на АГПЗ вызываются, в том числе и перегревом теплообменного оборудования из-за образующихся осадков, снижающих теплопроводность стенок теплообменников.

При переработке газа и ГК состав отложений преимущественно состоит из тяжелых углеводородов, скрепленных/загущенных механическими частицами (песком, продуктами коррозии, неорганическими солями) и представляют из себя вязкие субстанции или твердые отложения. Твердые

осадки преимущественно образуются на высоко нагреваемых поверхностях (теплообменники и др.), когда происходят улетучивание более легких фракций углеводородов с уплотнением осадка и термическое разложение оставшихся органических веществ с их полимеризацией и коксованием.

В [139] отмечается, что в связи с высоким насыщением амина и повышенной  $T$  на установках очистки газа скорость деструктивного разложения ДЭА составляет около 7 % в год, что приводило к необходимости периодической замены раствора и очистки его от примесей методом вакуумной перегонки на АГПЗ.

Другой анализ показал [130], что причиной технологических проблем являлось термохимическое разложение ДЭА при взаимодействии с  $\text{CO}_2$ , при котором образуются продукты деструкции. Влияние присутствия продуктов деградации ДЭА в рабочих растворах абсорбента на коррозию оборудования проявлялось неоднозначно: некоторые, например, производные пиперазина, обладали определенным ингибирующим воздействием, а другие - усиливали коррозию. Образующиеся продукты деструкции могут быть термически стойкими и накапливаться в ДЭА. Отмечается, что наблюдаемое ухудшение эксплуатационных характеристик абсорбента вызывает необходимость его очистки с целью удаления образовавшихся продуктов деградации ДЭА и создания условий для устойчивой и стабильной эксплуатации установок сероочистки природного газа. Одним из путей решения проблемы является частичная замена аминового раствора на установках и периодическое добавление в систему чистого ДЭА. Авторами предлагается альтернативное решение проблемы: разделение ДЭА и продуктов его деградации путем вакуумной перегонки с последующим возвращением очищенного амина в технологический процесс [130]. Схожие подходы предлагаются в [139], где отмечается, что в связи с деструктивным разложением ДЭА на установках очистки газа АГПЗ проводится периодическая замена раствора аминоспирта и очистка его от примесей методом вакуумной перегонки. Образующийся в процессе вакуумной перегонки растворов ДЭА кубовый остаток может



обладать высокой поглотительной способностью по отношению к сероводороду и  $\text{CO}_2$  [130].

На Киринском ГКМ в качестве ингибитора гидратообразования используется МЭГ [94]. При этом на объектах переработки газа присутствуют установки для их регенерации с целью повторного использования. Процесс регенерации гликолей включает нагрев среды до высоких  $T \geq 200^\circ\text{C}$ . При этом температура стенки аппаратов для регенерации гликолей будет нагреваться еще выше (от  $280^\circ\text{C}$  и выше). Такие температурные режимы способствуют термической деградации гликолей с образованием и накоплением продуктов деструкции, включая тяжелые смолистые вещества. Все это приводит также к уменьшению концентрации гликолей, загрязнению и отложениям на поверхности стали. Одной из особенностей гликолей является метод их регенерации, который связан с испарением воды и концентрированием гликолевого раствора. При таком способе происходит концентрирование неорганических солей ( $M$  достигает 20 - 30 г/л в водной составляющей водно-гликолевого раствора на Киринском ГКМ), которые не только ухудшают качество гликоля как ингибитора гидратообразования, но и способствуют выпадению солевых осадков при пересыщении растворов или при высокотемпературных условиях. В таких условиях одним из наиболее распространенных способов снижения технологических последствий является замена загрязненного гликоля на свежий [140].

В [141] отмечается, что при термодegradации МЭА могут образовываться различные соединения, некоторые из которых могут усиливать коррозионную агрессивность. Нередко образующиеся продукты распада могут подвергаться вторичной деструкции с образованием более коррозионно-активных соединений.

Опыт эксплуатации объектов, примеры которых были описаны выше, показал, что одновременно с технологическими возникают коррозионные проблемы в средах аминоспиртов, насыщенных агрессивными  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ , в условиях регенерации метанола и гликолей и других средах, характерных

для объектов УКПГ, УППГ и ГПЗ. Усугубляющими коррозию факторами являются присутствие водной фазы, создание условий для конденсации жидкости, повышенные  $T$ .

Условия технологических процессов на объектах переработки газа нередко бывают связаны, в том числе, и с конденсацией жидкости в газовой фазе и протеканием соответствующего вида ТОЛ коррозии – при перепадах  $T$  и  $P$  в присутствии коррозионно-активных кислых газов в сепараторах, абсорберах, теплообменниках, технологическом оборудовании для переработки или регенерации применяемых химических реагентов, например, ингибиторов гидратообразования (метанола или гликолей) [26].

По результатам испытаний в [142] приводятся сравнительные данные по коррозионной агрессивности паровой и жидкой фаз в условиях осушки газа при его переработке. Результаты испытаний показали, что протекание коррозионных процессов на углеродистой стали в паровой фазе в присутствии  $H_2S$  или  $CO_2$  существенно интенсивнее (особенно при повышенных  $T$ ), чем в жидкой фазе.

Одним из активаторов коррозии является присутствие влаги. На объектах, эксплуатирующих участок 2А ачимовских отложений УНГКМ, для подготовки газа используется низкотемпературная сепарация в несколько ступеней. В [143] приводятся данные о возникновении коррозии в аппаратах воздушного охлаждения и теплообменнике. Основная причина – «проскок» воды ( $M = 2,5-2,8$  г/дм<sup>3</sup> воды) из входного сепаратора, куда поступает на разделение добываемый газ, на теплообменники и последующие сепараторы. В теплообменном оборудовании наблюдаются отложения, неорганическая часть которой состоит из продуктов коррозии (солей железа). Как было рассмотрено ранее, газ, добываемый на ачимовских отложениях, отличается присутствием коррозионно-агрессивного  $CO_2$ . Наличие водной фазы и подкисляющего ее  $CO_2$  приводит к развитию коррозионных процессов. Помимо коррозионного разрушения, наличие отложений ведет к снижению эффективности работы теплообменного оборудования. В таких условиях

решение проблемы может носить технологический характер, связанный с модернизацией и улучшением работы технологического оборудования для снижения уноса капельной жидкости на начальных участках разделения газожидкостного потока на УКПГ.

Испытания на АГПЗ показали, что смешанный абсорбент ДЭА/ МДЭА усиливает коррозию стали, которая зависит от концентрации и соотношения аминоспиртов в смеси [139]. Коррозивность сред на установках аминной очистки газов подчеркивается и по данным исследований на зарубежных объектах [134].

Известно, что в присутствии  $H_2S$  образуется сульфидная пленка кристаллической структуры (макинавит,  $FeS$ ), которая может обладать определенными защитными свойствами. Склонность к повышенной коррозивности при совместном присутствии ДЭА/ МДЭА по данным авторов [139] объяснялась изменением структурного характера продуктов коррозии: переходом из кристаллической формы в аморфную, которая, являясь рыхлой и плохо сцепленной с поверхностью стали, размывалась потоком жидкости.

На объектах переработки газа и ГК в условиях применения этиленгликолей при подготовке газа возникают коррозионные проблемы, связанные с их термической деструкцией и разложением до коррозионно-агрессивных низкомолекулярных карбоновых кислот (муравьиной, уксусной и др.). Такие кислоты ускоряют  $K$  стали, подкисляя эксплуатационные среды. Они, обладая низкой молекулярной массой, могут быть летучими, способствуя коррозии не только в водной, но и в паровой фазе (в условиях соконденсации с пленкой влаги на стальной поверхности).

Подкисление рН-фактора в результате присутствия низших карбоновых кислот будет существенно ускорять коррозию. Кислый рН-фактор среды - один из основных, наряду с влагой и  $T$ , интенсификаторов коррозионного процесса. В кислых средах затруднено образование продуктов коррозии, а имеющиеся отложения, которые могли бы защитить стальную поверхность от коррозии, подрастворяются в таких условиях. Таким образом

кислота может контактировать и растворять металл в процессе электрохимической реакции. Проведенные ранее исследования ТОЛ коррозии в условиях конденсации жидкости, содержащей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , и в присутствии  $\text{CO}_2$  показали, что происходит усиление локализации дефектов на стали [59]. Добавление  $\text{CH}_3\text{COOH}$  приводит к увеличению локальных дефектов в 2-3 раза по сравнению с чисто водным раствором. Локализация коррозионных повреждений в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  носила не питтинговый, а щелевой эффект. Схожее влияние на УКК в присутствии  $\text{CH}_3\text{COOH}$  с образованием коррозионных дефектов щелевого характера отмечено в [144]. По данным авторов, между поверхностью внутри и снаружи щелевого дефекта из-за гетерогенности поверхностей образуется гальваническая пара, что стимулирует развитие электрохимического процесса разрушения углеродистой стали.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , подкисляя среду (рН 3,0 – 3,5), вместе с анионами водного раствора способствовало усиленному анодному растворению внутри щели, где процесс УКК протекает быстрее, чем вне щели.

Обеспечение работоспособности объектов УКПГ, УППГ и ГПЗ в таких условиях должно носить комплексный характер, включая противокоррозионные и технологические приемы. Предотвращение/уменьшение термодеструкции химических реагентов позволит исключить подкисление сред коррозионно-активными низшими карбоновыми кислотами. Необходимо строгое соблюдение технологических режимов, которое может предупредить проскоки жидкости, включая водную фазу. Выбор коррозионно-стойкого материального исполнения для оборудования, эксплуатирующегося в особо опасных условиях, является наиболее оптимальным решением. Одним из средств защиты для емкостей является использование внутренних лакокрасочных покрытий (ЛКП), которые нашли применение в условиях повышенной агрессивности ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ ) на АГПЗ. В наиболее опасных условиях, где они оказываются нестойкими, могут быть применены металлические покрытия.

Выше проведенный анализ показал, что технологические и коррозионные причины на газовых объектах УППГ, УКПГ и ГПЗ, негативно влияющие на работу установок, взаимосвязаны и взаимно влияют друг на друга. Знание и учет механизмов внутренней коррозии позволяет оптимизировать технологические параметры, рабочие среды и материальное исполнение оборудования в соответствии с требованиями по обеспечению его надежности и безопасности. Основными технологическими проблемами объектов переработки газа и ГК являются: эмульсообразование, пенообразование, образование отложений органической и неорганической природы, которые могут вызывать нарушение стабильности работы установок и приводить к сбоям в технологических процессах.

Рациональное проектирование, которое бы учитывало весь комплекс будущих технологических и коррозионных опасностей, является оптимальным решением при планировании обустройства объектов переработки газа и ГК и подборе мер защиты от коррозии в дополнение к технологическим решениям. Для обеспечения этого в рамках проектных работ следует включать раздел по коррозии и защите от нее с проработкой всех основных вопросов по обеспечению защитных мероприятий, совместимых с другими проектными решениями по нефтегазовому объекту [80, 93, 145].

Для газопроводов месторождений будут характерны 3 вида коррозии (ВОЛ, ТОЛ и в местах скопления влаги) на различных участках трубопроводной системы. Преимущественно ТОЛ-коррозия будет наблюдаться на технологических газопроводах при транспортировке коррозионно-агрессивных  $H_2S$  и/или  $CO_2$ . Поскольку газопроводы являются наиболее протяженными и требующими защиты инфраструктурными элементами, то именно они будут являться основным объектом исследования в диссертации. В качестве средства защиты для газопроводов из углеродистой/низколегированной стали будут исследованы ИК, позволяющие их применять без существенного вмешательства в производственный процесс.

Для решения проблем был разработан комплекс методов, включающий нормативные, технические и другие требования для корректной оценки коррозионной опасности, а также эффективного планирования и реализации мер защиты для обеспечения работоспособности газопроводов (рисунок 1.2). Его отдельные элементы будут рассмотрены в следующих главах диссертации.

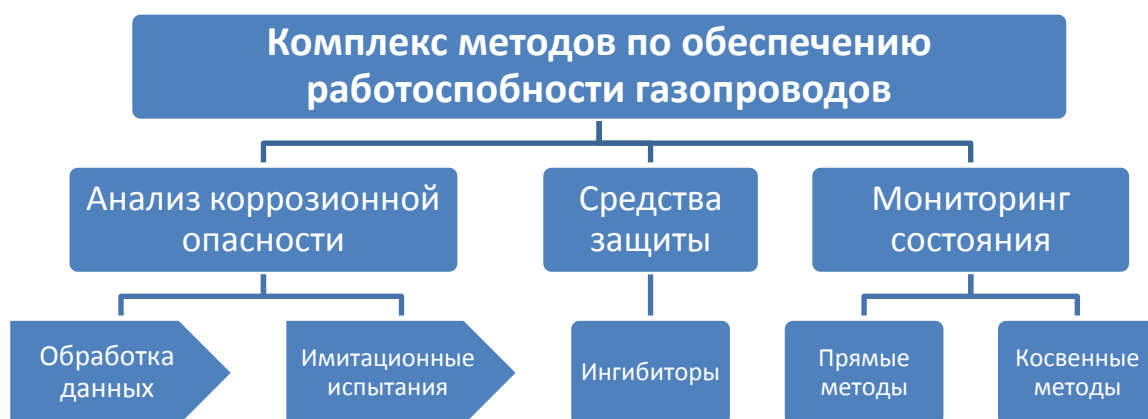


Рисунок 1.2 - Комплекс методов, направленных на обеспечение работоспособности газопроводов из углеродистой / низколегированной сталей

#### 1.4 Выводы по главе 1

1. Обеспечение работоспособности является актуальной проблемой для газопроводов месторождений и технологических газопроводов, объектов подготовки/переработки добытой продукции, большинство из которых изготавливается из углеродистых или низколегированных сталей (типа 09Г2С и др.), с учетом длительного срока их службы.

2. К наиболее коррозионно-агрессивным компонентам в газе относятся  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$ , которые в присутствии конденсационной или пластовой воды, могут приводить к разрушению трубопроводов. Их воздействие не ограничено только газопроводами месторождений, но и распространяется на технологические газопроводы (при захоронении вышеуказанных агрессивных

газов, их использовании при интенсификации добычи, на ПХГ и других целях).

3. Для СВК характерно не только анодное растворение стали с локализацией коррозионного процесса, но и не менее опасный катодный процесс, в ходе которого происходит образование водорода, проникающего внутрь стали. Процесс наводороживания приводит к видимым изменениям на стальной поверхности: образуются вздутия-пузыри (blister), появляются трещины. Последствиями такого проникновения в сталь могут быть сероводородное растрескивание или др.

4. Опасный характер УКК обусловлен локальным типом ее разрушений, время и место образования которых предугадать невозможно. Опасность развития внутренней коррозии может повлиять не только на надежность эксплуатации газопроводов, но и привести к негативным экологическим последствиям при нарушении их целостности в условиях повышенных эксплуатационных  $P$ .

5. Для ранжирования опасности принята следующую градацию развития коррозионных процессов внутри газопровода: в нижней части трубы при скоплении влаги (BOL); в верхней части трубы при конденсации влаги (TOL); в местах скопления влаги (зазоры, застойные зоны, перепад высот и др.).

6. Опыт эксплуатации показывает, что для обеспечения долговечности и надежности работы газопроводов из углеродистой/низколегированной стали наиболее распространенным, эффективным и технологически доступным способом их защиты является использование ИК. Основными элементами разработанного комплекса методов, направленных на обеспечение работоспособности газопроводов, являются ИК в качестве средства защиты совместно с оценкой коррозионной опасности и мерами мониторинга технического состояния.

7. Планирование и реализация мер по обеспечению работоспособности газопроводов должны учитывать и быть направлены на купирование

коррозионных воздействий агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла трубопроводной системы.



## 2 СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ АНАЛИЗА И ОБРАБОТКИ ИСХОДНЫХ ДАННЫХ ПО АГРЕССИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ УСЛОВИЙ ГАЗОПРОВОДОВ

### 2.1 Обработка исходных данных по эксплуатационным условиям

При проведении коррозионных исследований важен корректный выбор условий испытаний, опирающийся на сбор и анализ исходных данных. Правильный выбор испытательных сред на основе анализа начальных эксплуатационных условий, с использованием методов статистической обработки данных, является залогом того, что результаты будут адекватно отражать реальную ситуацию на газопроводах [35]. Опыт по оценке опасности и подбору ИК показывает [60-61, 146-147], что основной комплекс испытаний при коррозионных проявлениях может быть реализован в лабораторных условиях с имитацией эксплуатационных сред и условий работы трубопровода.

Параметрами, определяющими агрессивность сред, для моделирования их при имитационных испытаниях являются:  $P$  ( $CO_2$ ),  $T$ ,  $M$  и pH водной фазы [35]. Производным параметром  $P$  и содержания  $CO_2$  в газе является  $P(CO_2)$ . Количество  $CO_2$  может быть различным и существенно отличаться в рамках одного газового объекта, например, на БНГКМ разброс значений составляет от 0,067 до 1,79 % [27].

В связи с важностью данного вопроса по выбору и обработке эксплуатационных условий для имитационных испытаний нами был разработан [148] и используется при работе следующий подход.

Для каждого объекта со схожими условиями проводится статистический анализ имеющихся данных по  $CO_2$ , пример которого приведен на рисунке 2.1 [148].

На приведенном примере (рисунок 2.1) по содержанию  $CO_2$  результаты исследований принадлежат интервалу от 0,28 до 0,41 %. Наиболее типичным и распространенным является среднее значение 0,36 при стандартном отклонении 0,03 %. Дополнительно, при наличии прогнозных данных и планов

дальнейшего развития объекта, оценивается потенциальное изменение (увеличение/уменьшение) содержания  $\text{CO}_2$  со временем. Это может быть связано, например, с тем, что при дальнейшей эксплуатации газопроводов месторождения могут быть задействованы другие пласты с отличающимся количеством  $\text{CO}_2$ , или с планируемым в будущем подключением в трубопроводную систему продукции с других смежных объектов. Важно правильно выбрать стратегию защиты, с учетом условий эксплуатации на протяжении всего жизненного цикла трубопроводов.

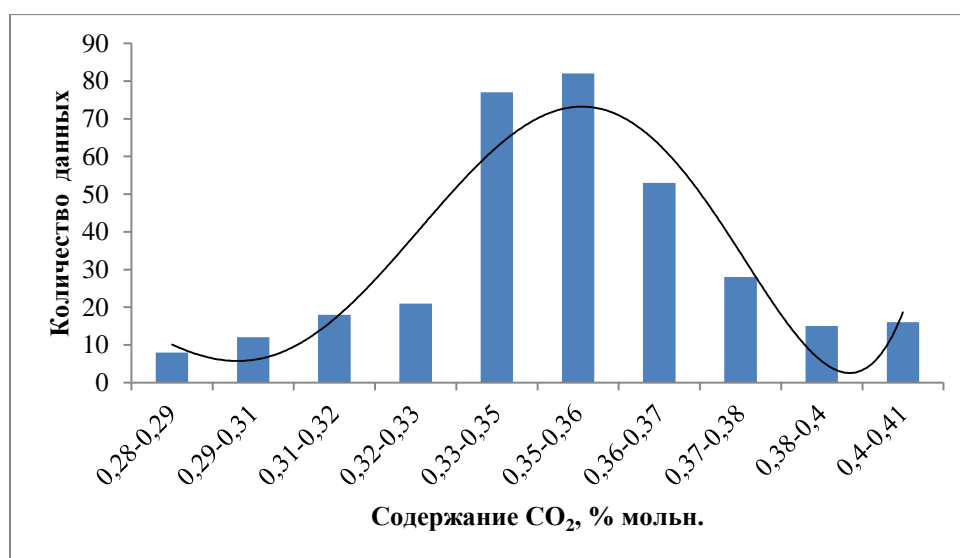


Рисунок 2.1 - Мольное содержание  $\text{CO}_2$  в зависимости от количества данных замеров в интервале результатов измерений [148]

Другими параметрами, которые также претерпевают изменение за время работы газовых объектов, являются  $P$  и  $T$ . Уменьшение  $P_{\text{общ.}}$ , которое влияет на изменение парциального давления  $\text{CO}_2$ , может происходить как со временем эксплуатации, так и по мере движения по трубопроводной системе. Как видно на рисунке 2.1,  $P$  и  $T$  для газопроводов месторождения могут отличаться из-за разного периода ввода газовых объектов в эксплуатацию, которое сможет растянуться на 5...10 и более лет в зависимости от размеров и запасов углеводородных пластов [148].

Особенно сильному снижению подвергается  $P$  (рисунок 2.2А): на момент замеров в 2020 году видно, что для объектов, начавших работу в 2009-

2010 годах, давление в 2 раза ниже по сравнению с 2019-2020 годами запуска.  $T$  газопроводов месторождений также подвержена флуктуациям (рисунок 2.2Б) и на нее будет оказывать влияние отличие в глубинах разрабатываемых пластов: более глубокие будут обладать более высокой  $T$ . Дополнительно на изменение температурного фактора в сторону снижения оказывает протяженность транспортировки углеводородов по трубопроводной системе [148].

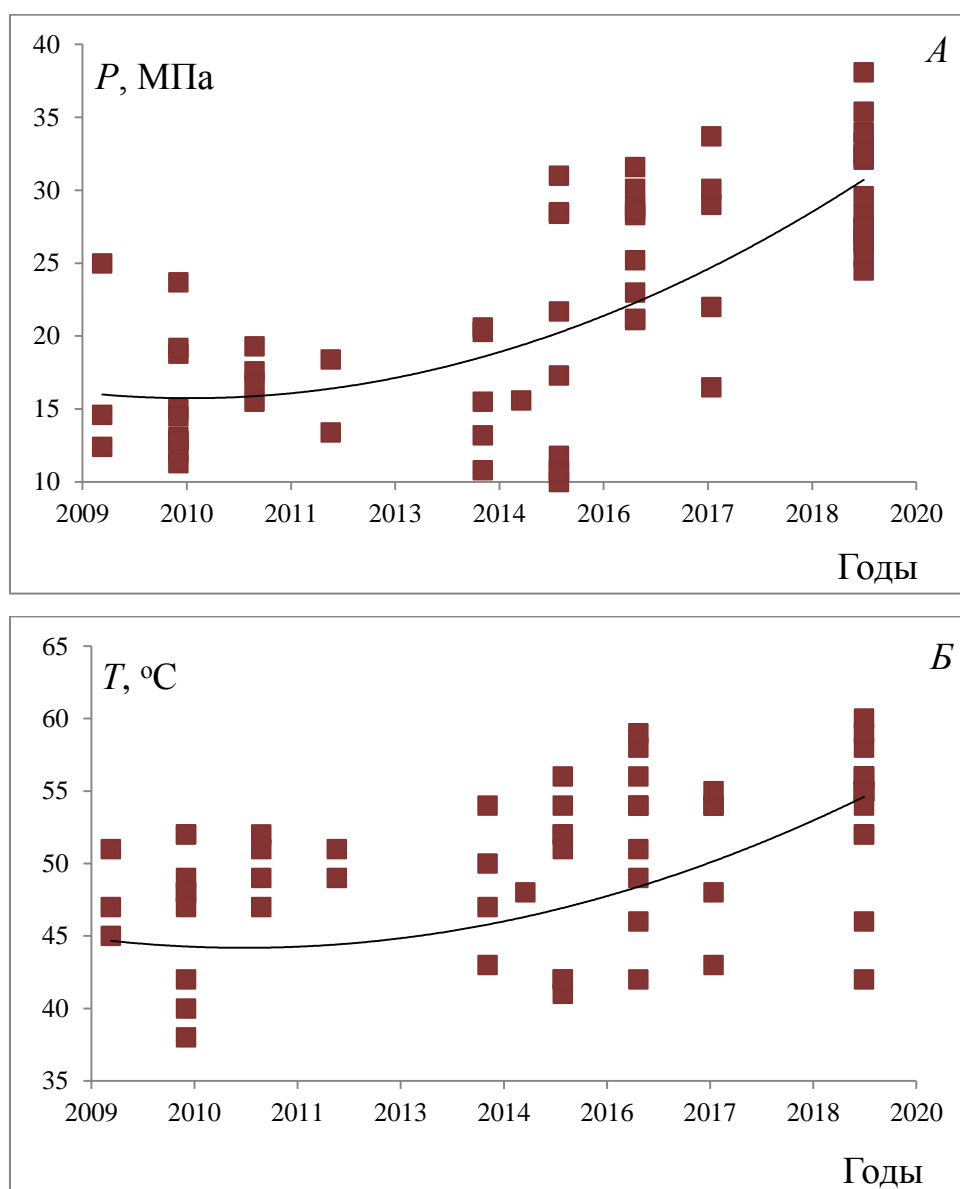


Рисунок 2.2 - Зависимость  $P$  (А) и  $T$  (Б) от времени [148]

Еще одним важным аспектом при выборе сред для коррозионных испытаний является минеральный состав и рН-фактор водной среды. Для действующего газового объекта обычно имеется достаточно большой массив данных по анализам водных сред, а для проектируемых - их бывает недостаточно. Но для обоих вариантов при планировании испытаний принципиально важен обоснованный выбор состава водной фазы, соответствующий условиям оцениваемого объекта. Следует учитывать природу водной фазы: она может иметь конденсационной или пластовой.

При этом следует выделить следующие несколько факторов, которые необходимо учитывать. Образование конденсационной воды наблюдается, преимущественно, на начальных этапах эксплуатации газового объекта, сопровождающихся резким расширением газа (сбросом  $P$ ) и/или понижением его  $T$ . Со временем эксплуатации происходит смешение с постепенным замещением конденсационных вод пластовыми, которые занимают часть порового объема залежи углеводородов и сопутствуют углеводородным пластам. Пластовые воды захватываются (подхватываются) потоком газа на забое скважины и выносятся в газотранспортную систему. Такая вода, находясь в равновесии с солями вмещающего пласта, является насыщенным раствором, и имеет более высокую  $M$ , чем конденсационная [26].

Для проведения имитационных коррозионных испытаний требуется выбор из большого массива данных по физико-химическим свойствам и минерального состава пластовых сред. Нередко количество данных, особенно при долгой эксплуатации, для отдельного водоносного пласта может достигать до нескольких сотен. В таких условиях не всегда удастся корректно подобрать состав воды для определения коррозивности среды и испытаний ИК. Присутствие анионов (хлорид-, сульфат-анионов и др.) влияет на процессы локализации УКК. Содержание гидрокарбонат-аниона влияет на возможность образования и свойства пленки продуктов коррозии (преимущественно, в виде карбонатов железа и кальция), которые могут обладать определенным защитным эффектом. На значение рН-фактора оказывает влияние количество

CO<sub>2</sub>. В то же время сама растворимость CO<sub>2</sub> и переход его в водную фазу в виде гидрокарбонат-аниона будет зависеть от общей *M* среды. pH-фактор будет либо, подкисляя среду, интенсифицировать коррозию и растворять (предотвращать образование) продуктов коррозии, либо, подщелачивая среду, способствовать образованию защитных плёнок с коррозионными продуктами и затормаживать протекание коррозионных процессов. При создании модели водной фазы важно соблюсти ее катионно-анионный баланс. Это лишь некоторые аспекты влияния состава водной фазы на коррозионные испытания, которые следует учитывать [148].

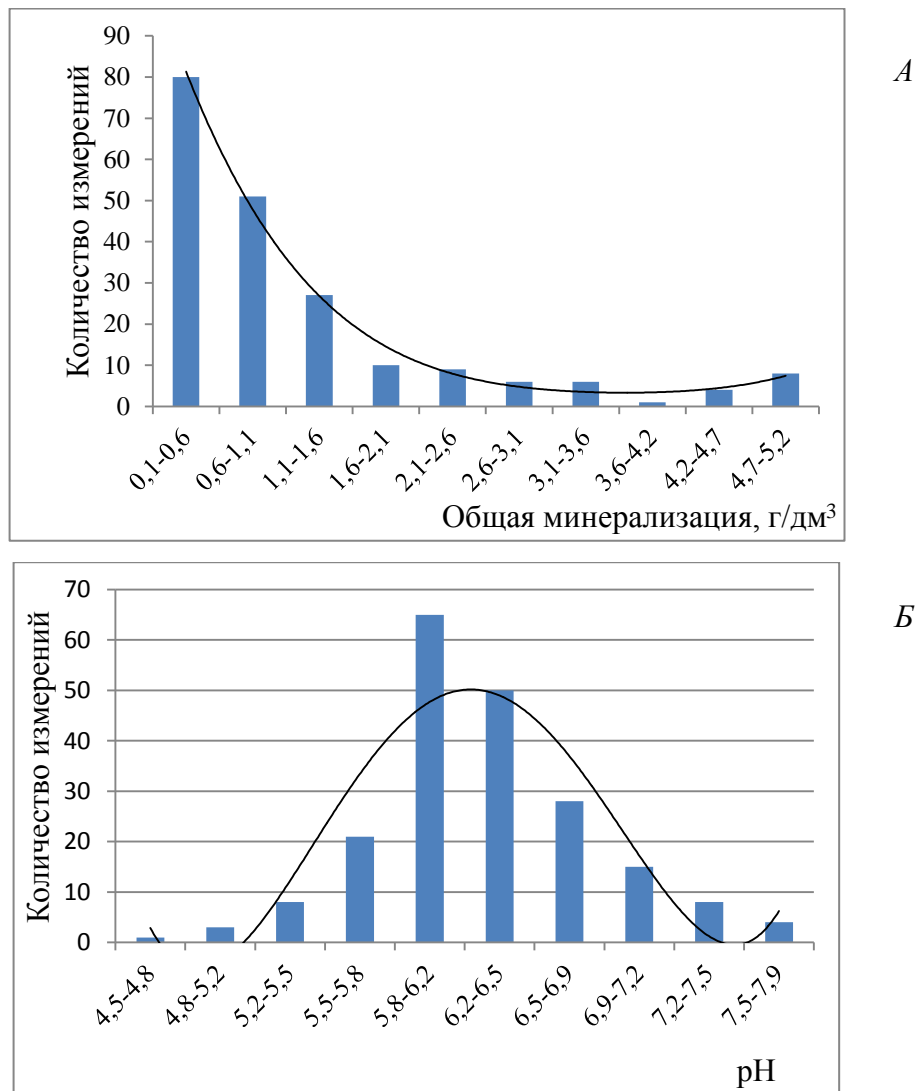


Рисунок 2.3.- Статистическое распределение *M* (А) и pH-фактора вод (Б) по количеству измерений [148]

С учетом временного анализа полученных данных проводится статистическое распределение  $M$  вод по количеству проб за время эксплуатации (рисунок 2.3А). Видно, что наибольшее количество проб - с  $M$  от 0,1 до 1,6 г/дм<sup>3</sup>. Вода имеет по происхождению конденсационный характер. Причинами более высокой  $M$  остальных проб могут быть единичные ограниченные по времени факторы, например, использование технологических жидкостей (растворов глушения и др.) и т.д. Такие данные обычно имеют случайный (разовый) характер, который при последующих анализах не повторяется. Дополнительно оценивается рН-фактор у выбранных вод с  $M$  от 0,1 до 1,6 г/дм<sup>3</sup>. Статистическое распределение водородного показателя вод приведено на рисунок 2.3Б [148].

Затем следует выбрать реальный состав воды, исходя из всех обработанных данных, который в наибольшей степени близок, в первую очередь, по содержанию анионов, по статистически полученной модели воды. Наиболее подходящий состав реальной воды (по содержанию анионов и катионов) принимается и используется в виде актуального водного имитата [148].

Для определения коррозионной агрессивности водных сред на выбирается несколько вод (не менее двух). Как правило, это пробы воды, имеющие минимальные, средние или максимальные значения [148]. Таким образом, получают модели конденсационной и/или пластовой вод, отражающие реальные условия эксплуатации газопроводов.

Пример выбора водных сред был выполнен в [28] на основе условий, сопутствующих эксплуатационным средам УНГКМ (ачимовские отложения). Первоначально для анализа выбраны водные среды с наиболее проблемного (с коррозионной точки зрения) участка. Для него проанализированы результаты проб водной фазы за весь период эксплуатации с 2010 по 2014 годы. Для исследований был выбран состав первой воды с максимальной  $M$  (модель воды MB1), состав которой приведен в таблице 2.1.

Для остальных участков были определены средние показатели водной среды по результатам физико-химических исследований проб воды за 2010 – 2016 гг. В качестве примера на рисунках 2.4 и 2.5 представлены данные по минерализации до и после обработки.

После обработки были получены средние значения показателей пластовой воды и далее, выбрана вода, имеющая близкий минеральный состав к среднему значению (таблица 2.1).

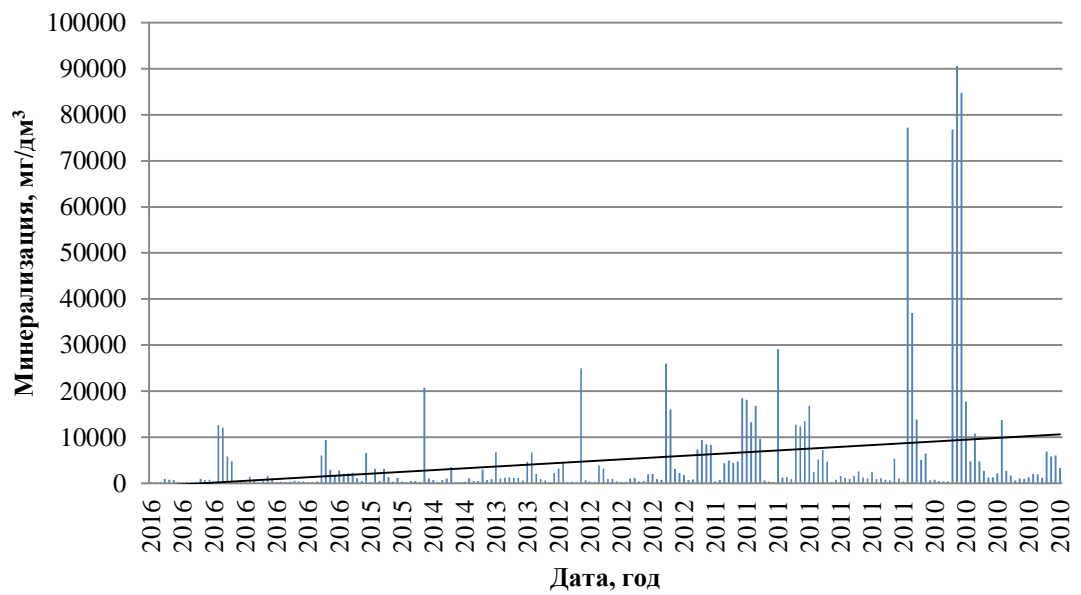


Рисунок 2.4 - Результаты исследований *M* до статистической обработки [28]

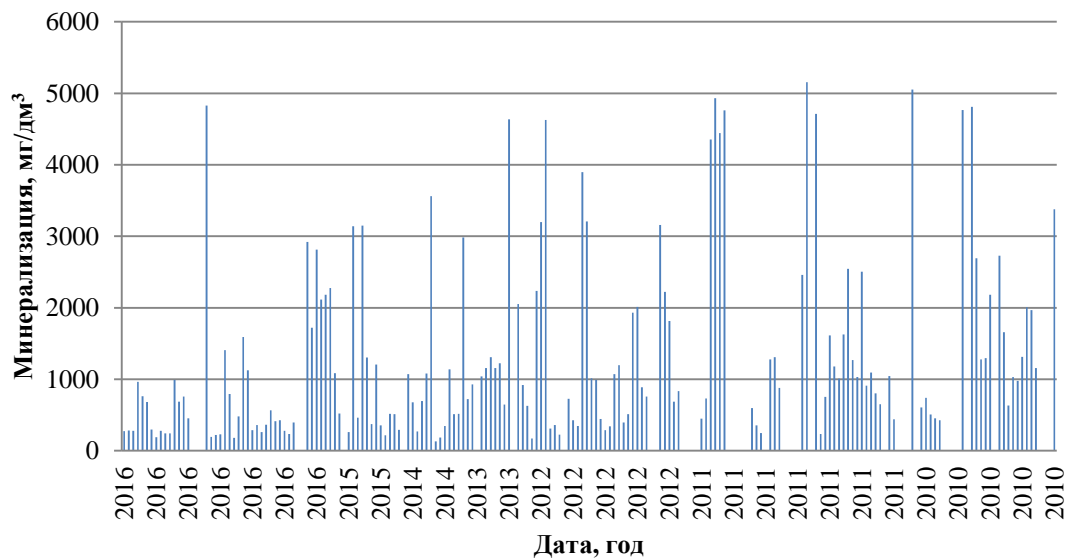


Рисунок 2.5 - Результаты исследований *M* после статистической обработки [28]

Выполнив проверку на ионный баланс и сделав пересчет на индивидуальные соли, был получен состав второй модельной воды (МВ2) [28].

Таблица 2.1 – Анионно-катионный состав МВ [28]

Название среды	$M$ , мг/дм <sup>3</sup>	Количество ионов, мг/дм <sup>3</sup>						
		рН	$Cl^{-1}$	$SO_4^{-2}$	$HCO_3^{-1}$	$Ca^{+2}$	$Mg^{+2}$	$Na^{+1}$ и $K^{+1}$
МВ1	9367,86	6,89	4844,55	104,34	829,6	164,33	36,48	3388,56
МВ2	1308,54	6,32	510,62	23,31	302,56	8,22	2,50	461,28

## 2.2 Факторы, влияющие на агрессивность эксплуатационных сред

Основными факторами влияния на протекание внутренней коррозии в присутствии в добываемых углеводородах коррозионно-активных газов ( $H_2S$  и/или  $CO_2$ ) являются характеристики водной фазы (состав, общая минерализация, рН-фактор) и  $T$ . Важную роль также играет содержание водной фазы в водно-углеводородной среде, а также режим течения, особенно, когда создаются условия для расслоенного движения потока (с выделением водной части в отдельную фазу) [35]. Рассмотрим более подробно основные параметры и факторы, стимулирующие коррозионные процессы внутри газопровода.

### 2.2.1 Анализ основных агрессивных факторов

Присутствие  $CO_2$  во влажном газе может приводить к опасным локальным повреждениям металла. Коррозионные процессы усиливаются особенно при высоких  $T$  [60]. Наличие повышенных  $P$  может еще более ускорить протекание УКК. Результаты проведенных автоклавных испытаний (таблица 2.2) показывают, что с ростом  $P(CO_2)$ , преимущественно, происходит увеличение  $K$ , также, как и при увеличении  $T$ .

Следует учитывать, что при УКК с увеличением  $T$  могут образовываться отложения, в том числе и в виде продуктов коррозии. Получаемые твердые осадки (карбонаты железа и др.) при 80 – 90 °С могут обладать некоторыми барьерными свойствами, т.к. они формируются более плотно упакованными, чем при более низких  $T$ . Вероятно, именно с этим связано то, что при 80 – 90 °С



не наблюдается более сильного, как при других видах коррозии, возрастания скорости УКК. Данный вид испытаний имитирует условия BOL коррозии.

Таблица 2.2 - Зависимость  $K$  (мм/год) от агрессивных параметров по результатам автоклавных испытаний [101]

$P(\text{CO}_2)$ , МПа	$T$ и $M$ водной среды							
	30 °C		60 °C		80 °C		90 °C	
	3 % NaCl	0,5 % NaCl	3 % NaCl	0,5 % NaCl	3% NaCl	0,5 % NaCl	3 % NaCl	0,5 % NaCl
0	0,073	0,065	0,063	0,065	0,12	0,093	0,108	0,108
1	0,221	0,203	0,241	0,24	0,522	0,338	0,49	0,476
4	0,201	0,196	0,365	0,331	0,59	0,539	0,553	0,556

Согласно результатам исследований различных углеродистых сталей в углекислых средах 1 % раствора NaCl с различными значениями pH и  $T$  [149]:

– при  $T = 25$  °C и pH = 4,2 не происходит образования защитных продуктов коррозии,  $K$  достигает 0,6...0,8 мм/год (анализ поверхности показывает, что защитные пленки на поверхности отсутствуют из-за их растворения в данных условиях);

– при  $T = 80$  °C и pH = 6,6 могут начинать образовываться защитные пленки сидерита на стали,  $K$  находится в диапазоне 0,1...0,6 мм/год (в зависимости от состава и количества легирующих компонентов в стали);

– при  $T = 70$  °C и pH = 5,9 в отсутствие легирующих компонентов  $K$  наиболее высокая (до 1,5 мм/год), когда эффективные продукты коррозии еще не могут образовываться, но они уже не растворяются (анализ поверхности показал, что внутренний слой продуктов коррозии состоит из неплотного карбоната железа; неравномерность их распределения может привести к гетерогенности стальной поверхности и интенсификации коррозионных процессов на углеродистой стали).

Данная взаимосвязь параметров среды определяет  $K$ , получаемую в результате испытаний. Авторы [150] исследовали влияние рН-фактора (4,2; 5,0; и 6,0) на УКК стали с различным содержанием хрома (1, 3 и 5%): при комнатной  $T$  и барботировании  $\text{CO}_2$  электролита (116 г/л  $\text{NaCl}$ ). В качестве образцов стали использовали железо без добавления хрома и с добавлением хрома (1, 3 и 5%). По результатам (таблица 2.3) видно, что наибольшая скорость коррозии наблюдается при кислотном рН 4,2, когда влияние содержания хрома существенно на протекание коррозии. При нейтральном рН 6,0 разница в  $K$  между Fe и Fe-3Cr практически отсутствует. Авторами отмечается, что образующаяся пленка  $\text{FeCO}_3$  может обладать определенными защитными свойствами, но в условиях присутствия кислорода она может легко трансформироваться в оксид железа, не способный служить барьером для защиты от коррозии.

Таблица 2.3 - Зависимость  $K$  различных материалов от рН фактора в присутствии  $\text{CO}_2$  [150]

Тип материала	$K$ , мм/год		
	рН 4,2	рН 5,0	рН 6,0
Fe	0,898	0,521	0,354
Fe-1Cr	0,843	-	-
Fe-3Cr	0,596	0,395	0,342
Fe-5Cr	0,483	-	-

В местах скопления влаги (щелях, зазорах, застойных зонах и др.) в разветвленной трубопроводной системе будет происходить постоянный контакт жидкости с металлом. Для условий УНГKM ( $T$  и  $M$  воды) были проведены испытания по определению коррозии для таких сред, результаты которых представлены в таблице 2.4 (модели воды MB1 и MB2, состав которых был приведен в таблице 2.1.) [28]. Если сравнивать температурный режим, то для условий УНГKM более коррозионно-агрессивными являются  $T$

= 60°C, чем 40°C. Нередко испытания проводят на моделях сред одной соли без воспроизведения точного солевого состава водной среды. Проведенные нами имитационные испытания в растворах NaCl, которые нередко используются другими исследователями в качестве замены реальных вод, что при увеличении  $T$  (от 20 до 60°C)  $K$  возрастает (до 4 раз) в условиях УКК (таблица 2.4).

Таблица 2.4 - Сводные данные лабораторных испытаний по  $K$  стали Ст20 в МВ при различных  $T$  в присутствии CO<sub>2</sub> [151]

Условия испытаний	$M$ , г/л	$T$ , °C	$K$ , мм/год
МВ1	9,3	40	1,34
		60	1,73
МВ2	1,3	40	1,49
		60	1,97
0,5 г/л NaCl	5	20	0,382
		60	1,68
3,0 г/л NaCl	30	20	0,266
		60	1,344

Важность  $T$  в усилении протекания УКК отмечается и в [152], где температурные отличия приводили к различию в степени неоднородности поверхности стали: при  $T$  испытаний 70°C она существенно выше, чем при 20°C. Это влияет и на профиль поверхности стали: углубления на поверхности стали при 20 °C достигают 0,15 мкм, а при 70 °C они почти в 10 раз выше – до 1,5 мкм.

Одним из факторов, определяющим протекание УКК, является наличие водной фазы. В то же время, как известно, одного присутствия влаги будет недостаточным для внутренней коррозии. Для ее развития требуется наличие

в добываемой среде интенсификатора, например,  $\text{CO}_2$ , который будет определять тип протекающей коррозии [35].

### 2.2.2 Анализ дополнительных факторов, влияющие на агрессивность сред

При освоении газовых объектов используются технологические жидкости, которые могут оказывать коррозионное воздействие на сталь, при различных процессах (бурении, консервации, глушении и др.) [153]. К дополнительным стимулирующим коррозию факторам можно отнести повышенные  $T$  их эксплуатации и привнесение вместе с этими жидкостями кислорода. Оба они являются сильнейшими интенсификаторами коррозионного разрушения в растворах электролитов. Данные технологические жидкости, как правило, готовятся на основе высокоминерализованных электролитов, например, растворов  $\text{NaCl}$ . Известно, что хлорид-анион является провокатором локальной коррозии.

Кислотные обработки являются одним из наиболее эффективных методов воздействия с целью интенсификации притока углеводородов [153-154]. В нефтегазовой практике для кислотных обработок используется широкий спектр кислот и их смесей: соляная, серная, фтористоводородная (плавиковая) и др. Несмотря на кратковременность воздействия (преимущественно от нескольких часов до нескольких суток), кислые среды могут нанести серьезный коррозионный урон стальным нефтегазовым объектам:  $K$  может достигать от нескольких единиц до десятков мм/год. Присутствие  $\text{H}_2\text{S}$  в среде  $\text{HCl}$  может еще больше стимулировать коррозию и наводороживание стали по сравнению с раствором кислоты, которая и сама достаточно коррозионно-активна по отношению к металлу.

Следует учитывать, что, эти технологические жидкости (буровой раствор, жидкость глушения и др.) будут вызывать непродолжительное изменение  $M$  воды, а кислотный раствор – такое же снижение ее рН-фактора.

Итоговая оценка осуществляется по динамике изменения (постоянной или временной) основных агрессивных компонентов и условий среды [35].

### **2.3 Оценка влияния скорости потока среды на агрессивность эксплуатационных условий газопровода**

Одним из факторов, интенсифицирующих протекание процесса коррозии, является динамический характер движения потока углеводородного сырья в трубопроводной системе. Для учета скорости движения среды и его влияния на внутреннюю поверхность металла труб в зарубежных коррозионных исследованиях используется термин wall shear stress [155], который в русском переводе именуется как касательное напряжение ( $\tau$ ).

Результаты исследования влияния  $\tau$  на коррозию стали в трубном пространстве были опубликованы, в основном, за рубежом [155-156]. Работы иностранных авторов отражают результаты исследований для эксплуатационных условий зарубежных газопроводов, поэтому прямой перенос их на отечественные объекты без оценки отличий факторов, режимов работы, технических и технологических решений - был бы ошибочным.

Основные подходы и модели по определению движения газожидкостных потоков были описаны учеными ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в монографиях [154, 157], но они относились к задачам различных аспектов трубопроводного транспорта газа, не затрагивая его влияния на коррозионность среды. Литературный анализ показал, что для условий российских газовых объектов  $\tau$  для решения коррозионных задач ранее не рассматривались в отечественной научной практике.

В связи с этим мною вместе с соавторами были проведены анализ и апробация методических подходов по определению  $\tau$  потока на металл для установления показателей, получаемых для эксплуатационных сред на отечественных газопроводах, с последующим выявлением  $K$  и влияния на него скорости потока среды [158].

Среди основных способов влияния потока среды на коррозионный процесс можно выделить следующие:

-в случае коррозии, пока слой продуктов коррозии не образовался, основная роль турбулентного потока заключается в усилении подвода и переноса коррозионно-активных компонентов к поверхности металла трубы, что может привести к увеличению  $K$ ;

-когда образуются коррозионные отложения на металле, поток может способствовать отводу продуктов коррозии, которые имеют рыхлую структуру и низкую адгезию к металлической поверхности, что также может приводить к активации коррозионного процесса (поддержанию или росту  $K$ ).

В случае использования ИК для защиты внутренней поверхности газопроводов поток может влиять на их адсорбцию на стали и сохранении ингибиторным слоем своих пленкообразующих свойств [60-61].

Анализ показал, что во многих работах  $\tau$  на стенке трубопровода рассчитывается по формуле, которая использует значения плотности среды, скорости потока и коэффициента трения. Наиболее распространенным и используемым зарубежными авторами [159] методом расчета  $\tau$  (в Па) при коррозионных испытаниях является следующая формула:

$$\tau = \frac{\rho * f * v^2}{2} \quad (2.1)$$

где  $v$  – линейная скорость потока, м/с;  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $f$  – коэффициент трения.

Коэффициент трения можно определить, используя значения числа Рейнольдса ( $Re$ ) и относительной шероховатости металла ( $\Delta$ ), по диаграмме Муди [160], которая показывает зависимость этих трех величин.

Прежде чем рассчитать  $\tau$  предварительно было рассчитано  $Re$ , характеризующее движение потока, по формуле [155]:

$$Re = \frac{v * \rho * D}{\mu} \quad (2.2)$$

где  $v$  – линейная скорость потока, м/с;  $\rho$  – плотность среды, кг/м<sup>3</sup>;  $D$  – внутренний диаметр трубы, м;  $\mu$  – динамическая вязкость, Па·с.

Необходимую для расчёта  $Re$ , величина  $\mu$  минерализованной жидкости при заданной  $T$  определяли, исходя из известной концентрации солей, по корреляционной зависимости [161]:

$$\mu = 10^{-2} * \frac{1.4 + 6.46 * 10^{-2} * (0.444 * C_c - 1)}{10^{0.0065*(T-273)}} \quad (2.3)$$

где  $C_c$  – концентрация растворенных солей, г/дм<sup>3</sup>;  $T$  – температура, К.

По результатам проведённых расчетов получали значение искомого значения  $\tau$  транспортируемой среды по отношению к внутренней поверхности стальной трубы.

Анализ данных показал, что формула (2.1) относится к движению потока жидкости в трубопроводе и применима для условий транспорта водонефтяной жидкости по нефтепроводам. Такой подход является наиболее часто используемым методом расчета  $\tau$  для условий коррозионных испытаниях. Но, следует отметить, что он оценивает движение жидкостного потока с заполнением им всего внутреннего объема трубы нефтепроводов или водоводов.

Для газопроводов, транспортирующих газожидкостный поток, большая часть внутренней поверхности стальной поверхности трубы будет контактировать с газовой средой, и движение жидкости, оцениваемое  $\tau$ , будет иметь меньшее влияние на коррозию по сравнению с нефтяными объектами. Для таких условий, характерных именно для газовых объектов, расчет  $\tau$  для газопроводов в монографии ученых ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [157] рекомендуется осуществлять по формуле:

$$\tau = \frac{\rho * f * v^2}{8} \quad (2.4)$$

Содержание жидкостного потока в газопроводе существенно меньше, чем в нефтепроводе. Поэтому степень влияния  $\tau$  на коррозию поверхности металла будет отличаться.

При выполнении работы для сравнения были использованы оба методических подхода (2.1) и (2.4).

Значение  $\tau$ , которая является мерой турбулентности, может быть использовано и для корреляции ускоренной коррозии в лаборатории. Если в лабораторных условиях испытательная установка способна обеспечить параметры  $\tau$ , сопоставимые с величинами в реальном трубопроводе, то результаты имитационных испытаний при оценке коррозивности и эффективности ИК будут больше соответствовать действительным условиям протекания процесса коррозии.

Следует отметить, что на различных трубопроводных участках газового объектов параметры эксплуатации могут меняться. В связи с этим были выделены два наиболее типичных участка [158]:

- НКТ, расположенная под землей, и обвязка скважин, которая располагается сразу после выхода углеводородов на поверхность; в проведенном исследовании оба элемента имеют диаметр трубы 114 мм (далее при расчетах они именуются как обвязка);
- коллектор, по которому движется объединенная продукция, имеет больший диаметр трубы (до 500 мм или более).

Прежде чем провести оценку величины  $\tau$  в коллекторах и обвязке, был проведен анализ данных по скорости потока газа и жидкости для определения режимов работы, характерных для основных отечественных газовых объектов [158]. Ожидаемо, что скорость потока газа в 10 и более раз выше, чем скорость передвижения жидкости (таблица 2.5).

Таблица 2.5 - Скорость потока газа и жидкости при разных дебитах

Дебит, тыс. м <sup>3</sup> /сут	Скорость потока, м/с	
	Жидкость	Газ
500	0,30	4,92
700	0,39	6,90
900	0,49	8,87



Для расчета скорости потока имеют значение следующие основные эксплуатационные условия (диаметр трубы,  $T$ ,  $P$ , дебиты газа и жидкой фазы) [158]. Далее был проведен расчет необходимых данных, типичных для большинства газовых объектов (таблица 2.6).

На основе ранее изложенных методических подходов и с учетом эксплуатационных условий (таблицы 2.5 и 2.6) были проведены расчеты  $\tau$  по формулам (2.1) и (2.4) для условий коллектора и обвязки (таблица 2.7).

Таблица 2.6 - Исходные данные, использованные при расчете  $\tau$

Показатели	Коллектор	Обвязка
$T$ , °C	25	30
$P$ , МПа	8,0	13,0
Диаметр, м	0,499	0,1
Шероховатость, м	0,00015	0,00015
Плотность жидкости, кг/м <sup>3</sup>	1007	1030
Плотность газа, кг/м <sup>3</sup>	60,82	105,19
Динамическая вязкость газа, Па·с	0,000014	0,000014
Динамическая вязкость жидкости, Па·с	0,0096	0,0093

Как видно из таблицы 2.7,  $\tau$  для коллектора и обвязки пропорционально увеличиваются с ростом скорости потока. Расчет  $\tau$  для них показал, что его величина составляет:

- для условий движения потока в коллекторе 12,0 – 27,4 Па или 3,0 – 6,9 Па для формул (2.1) и (2.4) соответственно;
- для условий движения потока в обвязке 19,1 – 62,0 Па или 4,8 – 15,5 Па для формул (2.1) и (2.4) соответственно.

В реальных условиях эксплуатации могут создаваться различные условия: 1). статические - в местах скопления водной фазы в различных щелях, зазорах, тупиковых зонах и при перепаде высот; 2) динамические - при

движении потока жидкости по длине трубопровода (преимущественно в нижней составляющей).

Поэтому важно проводить имитационные испытания, как в статических, так и в динамических условиях, для получения полной информации о коррозивности среды и защитных свойствах ИК.

Таблица 2.7 - Результаты расчета  $\tau$

Показатель		Коллектор		Обвязка		
Скорость потока, м/с		5,13	7,75	4,92	6,9	8,87
$\tau$ , Па	Формула (1)	12,0	27,4	19,1	37,5	62,0
	Формула (4)	3,0	6,9	4,8	9,4	15,5

## 2.4 Выводы по главе 2

1. Основными параметрами, которые определяют коррозивность и, соответственно, моделируются при выполнении имитационных испытаний, являются  $P$  ( $CO_2$ ),  $T$ ,  $M$  и pH водной фазы.  $P$  ( $CO_2$ ), являясь производным параметром, зависит от падения  $P$ . По длине газопровода  $T$  газа будет снижаться.

2. Упомянутые выше воздействия среды, ускоряющие коррозию, часто усугубляются возмущениями потока, привносимыми клапанами, сужениями, расширениями, изгибами газопровода, где будет наблюдаться локальное увеличение пристеночной турбулентности и  $\tau$  потока по отношению к металлу поверхности трубы. Проведенный расчет позволил оценить значения  $\tau$  для трубопроводов.

3. В процессе эксплуатации может происходить увеличение  $K$ , причины которого могут иметь разные обстоятельства. Характер ее проявления может временным или постоянным. Технологические жидкости могут вызвать кратковременное повышение  $M$  или понижение pH-фактора воды. Если увеличение  $M$  является постоянным, то это означает, что произошла смена характера водной фазы (переход от конденсационной к пластовой). В таких

условиях основным критерием является оценка динамики изменения коррозионных параметров во времени.

4. Как показывает опыт эксплуатации газопроводов, их условия эксплуатации являются определяющими при оценке коррозивности среды и подборе средств защиты. Предложенные и используемые на практике методические пути обработки позволяют корректно проводить оценку исходных эксплуатационных данных. Их анализ и обработка на достоверность получаемых в процессе выполнения предварительного (по факторам коррозии) и итогового (определение  $K$  планируемых к применению на газопроводе сталей по результатам имитационных испытаний) определения коррозионной ситуации и работоспособности газопровода.

### **3 РАЗВИТИЕ КРИТЕРИЕВ ОЦЕНКИ АГРЕССИВНОСТИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СРЕД И СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПРИМЕНИМОСТИ СПОСОБОВ ЗАЩИТЫ ГАЗОПРОВОДОВ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИХ РАБОТОСПОСОБНОСТИ**

Для корректной оценки работоспособности газопроводов требуется соответствующее нормативное обеспечение по определению коррозионной активности среды. Недооценка коррозивности может приводить к существенным проблемам в процессе эксплуатации газопроводов вплоть до негативных последствий, как техногенного, так и экологического характера. Поэтому актуальным являлся вопрос по регламентированию коррозионных опасностей внутренней коррозии на различных этапах жизненного цикла газопроводов месторождений и технологических газопроводов. Следует отметить, что даже на уровне государственных стандартов таких положений для нефтегазовых объектов, например в ГОСТах, вообще не существовало. Это относится и к газопроводам, которые с точки зрения коррозии имеют свои существенные особенности и отличия от нефтяных трубопроводов. ООО «Газпром ВНИИГАЗ» была проведена планомерная научно-практическая работа по оценке УКК и защитных мероприятий в таких условиях: анализ имеющегося отечественного и зарубежного опыта, результаты проведенных экспериментальных работ и анализ эксплуатационных условий на основных газовых объектах. В 2011 году мною совместно с сотрудниками был разработан СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] с градацией коррозионной активности эксплуатационных сред.

К сожалению, на практике оценка коррозионной агрессивности для многих газовых объектов в присутствии  $CO_2$  проводилась формально, без учета дополнительных коррозионно-опасных факторов. К тому же нередко содержание  $CO_2$ , которое влияет на значение его парциального давления, бралось усредненное, а не максимальное, несмотря на то, что в отдельных пробах оно могло значительно превышать такие средние значения. Все это приводило к крайне низким значениям  $P(CO_2)$ . А впоследствии получались

заниженные результаты по агрессивности сред, что отражалось на том, что в проектных решениях не предусматривались не только никакие меры защиты от УКК, но даже отсутствовали меры коррозионного мониторинга. Некорректная оценка и занижение опасности  $CO_2$ , содержащего в транспортируемых по газопроводам углеводородах, может привести к неучтенным коррозионным опасностям (вплоть до остановки объекта), существенным затратам на устранение коррозионных последствий (ремонт и др.) и необходимости принятия срочных корректирующих мероприятий.

Влияние дополнительных факторов ( $T$ , влажность газа,  $M$ , рН водной фазы и др.), которые повышают агрессивность сред и способны увеличить скорость УКК никак не учитывалось при оценке, несмотря на то, что это было прописано в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

С учетом диапазона реальных  $P (CO_2)$  на БНГКМ, ЮНГКМ и УНГКМ, где в 2016 году были выявлены случаи УКК, ООО «Газпром ВНИИГАЗ» были проведены исследования и испытания по более подробной градации опасности УКК для объектов ПАО «Газпром». В 2018 году в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] мною были внесены изменения по уточнению оценки коррозионной опасности при  $P (CO_2)$  менее 0,2 МПа.

### **3.1 Нормативно-методическое регламентирование при оценке агрессивности сред**

Дополнительные факторы совместно с  $P (CO_2)$  могут привести к образованию характерных для УКК локальных коррозионных повреждений [147]. Иницирует коррозионные процессы появление водной фазы (конденсационной и/или пластовой).

В связи с этим согласно уточненному нормативному документу СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] в ПАО «Газпром» регламентируется следующий порядок определения коррозионной агрессивности сред и защиты металла от внутренней коррозии (таблица 3.1):

Таблица 3.1 - Степени агрессивности газовых сред (изменения №1 к стандарту [71])

Парциальное давление CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> S, МПа	Дополнительные факторы*		Степень агрессивности	Мероприятия по защите
CO <sub>2</sub>				
менее 0,02 МПа	-	-	Низкая	-
от 0,02 МПа до 0,05	+	повышенная <i>T</i> , влажность газа, высокая <i>M</i> , кислый рН-фактор или др.*	Средняя	Коррозионный мониторинг (1 дополнительный фактор)
			Высокая	Ингибиторная защита (более 1 дополнительного фактора)
от 0,05 МПа до 0,2	-	-	Средняя	Коррозионный мониторинг
	+	повышенная <i>T</i> , влажность газа, высокая <i>M</i> , кислый рН-фактор или др.*	Высокая	Ингибиторная защита
свыше 0,2	-	-	Высокая	Ингибиторная защита
	+	повышенная <i>T</i> , влажность газа, высокая <i>M</i> , кислый рН-фактор или др.*	Высокая	Ингибиторная защита
H <sub>2</sub> S				
менее 0,00015 МПа	-	-	Средняя	Коррозионный мониторинг
	+	повышенная <i>T</i> , влажность газа, высокая <i>M</i> , кислый рН-фактор или др.*	Высокая	Ингибиторная защита
более 0,00015 МПа	-	-	Высокая	Ингибиторная защита
	+	повышенная <i>T</i> , влажность газа, высокая <i>M</i> , кислый рН-фактор или др.*	Высокая	Ингибиторная защита
*дополнительные коррозионно-опасные факторы согласно п. 6.2 - 6.6 в стандарте [71]				

- среды с  $P (CO_2)$  **свыше 0,2 МПа**, являются высоко агрессивными и требуют применения специальных средств защиты (ИК и/или др.) совместно с СКМ (для оценки эффективности ИК);

- среды с  $P (CO_2)$  в диапазоне **0,05–0,2 МПа** считаются либо средне агрессивными и требуют применения средств СКМ (при отсутствии дополнительных коррозионно-опасных факторов), либо высоко агрессивными (при наличии дополнительных коррозионно-опасных факторов) и требуют применения специальных средств защиты совместно с СКМ;

- среды  $P (CO_2)$  в диапазоне **0,02–0,05 МПа** считаются либо средне агрессивными и требуют применения средств СКМ (при наличии 1 дополнительного коррозионно-опасного фактора), либо высоко агрессивными (при наличии более, чем 1 дополнительного коррозионно-опасного фактора) и требуют применения специальных средств защиты совместно с СКМ;

- среды с  $P (CO_2)$  **менее 0,02 МПа** считаются низко агрессивными, что позволяет не проводить защиту от внутренней коррозии.

Следует отметить, что в СТО Газпром 9.3-011-2011 (раздел 6) [71] приведены дополнительные коррозионно-опасные факторы (присутствие водной фазы, повышенные  $T$  и др.), которые способны усугубить коррозионную ситуацию и привести к повышению степени агрессивности эксплуатационных сред. В связи с этим были объединены значения  $P (CO_2)$  с дополнительными коррозионно-опасными факторами (таблица 3.1).

Новшеством внесенных изменений было то, что произошло регламентирование коррозионной агрессивности эксплуатационных сред в диапазоне  $P (CO_2)$  от 0,02 до 0,2 МПа, который является наиболее актуальным при принятии решений по защите в настоящее время для действующих газопроводов месторождений (БНГКМ, УНГКМ и др.) и технологических газопроводов. Границы опасных значений СВК остались без изменений, т.к. они были классифицированы ранее.

Проведенный анализ существующих оценок показал [147], что не было

четких рекомендаций именно для диапазона  $P (CO_2)$  от 0,02 до 0,2 МПа. Эксплуатируемые в 1960-1970 годах газовые объекты Краснодарского края характеризовались гораздо более высокими  $P (CO_2)$  (от 0,3 до 1,5 МПа) [63-64]. Поэтому неудивительно, что в одной из первых работ сотрудников ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [162] нижняя граница  $P (CO_2)$ , определяющая коррозионно-опасные условия, была обозначена на уровне более 0,2 МПа, что актуально для эксплуатируемых в то время объектов Краснодарского края и совпадает с зарубежными рекомендациями API (Американского института нефти) по агрессивности сред от  $CO_2$  [38]. В более поздних зарубежных рекомендациях NACE SP 0106-2006 [163] в категории «высоко-агрессивные» относятся среды с  $P (CO_2)$  более 0,207 МПа.

В стандарте NACE SP 0106-2006 [163] отмечается, что значимыми факторами являются присутствие влаги и  $P (CO_2)$ , но необходимо также учитывать дополнительные коррозионно-опасные факторы. Однако, подробности учета этих факторов не описываются, в том числе и в условиях с  $P (CO_2)$  ниже 0,207 МПа.

В ГОСТ Р 51365-2009 [164] при выборе устьевого оборудования и ФА, применяемых на нефтегазовых объектах, агрессивность среды характеризуется в диапазоне «от умеренной до высокорезистентной» при  $P (CO_2)$  более 0,21 МПа. Как указано в [164], класс материала (при его выборе) определяет потребитель, который должен принимать во внимание совместно с  $P (CO_2)$  различные факторы окружающей среды и эксплуатационные переменные величины. В ГОСТ Р 51365-2009 [164] отмечается, что взаимодействие факторов окружающей среды и эксплуатационных условий оказывает влияние на  $K$  (без указания в стандарте каких-либо деталей или подробностей).

Как показал анализ, в большинстве нормативных источников к коррозионно-опасным относятся условиям с  $P (CO_2)$ . А для диапазона более низких, чем 0,2 МПа, значений  $P (CO_2)$  четких рекомендаций ранее не



существовало. Одновременно с этим, отсутствовали подробности и описание учета дополнительных коррозионно-опасных факторов, каждый из которых может негативно сказаться на работоспособности газопровода и согласно разработанному СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] повышает на одну степень агрессивность сред (таблица 3.1).

Как было указано в наших исследованиях [26], ТОL–коррозия характерна именно для газовых объектов и возникает при создании термобарических условий для конденсации влаги из транспортируемого газа на стенках трубопроводов. Вопрос о том, насколько такие относительно невысокие значения  $P (CO_2)$  (0,02-0,2 МПа) опасны для развития локальных проявлений УКК при ТОL–коррозии является актуальным при выборе материального исполнения оборудования и мероприятий по ограничению коррозионных воздействий. Для его решения и подтверждения выбранных пограничных значений  $P (CO_2)$  мною совместно с соавторами были выполнены практические изыскания. Были получены и проанализированы данные по определению коррозионной агрессивности низких значений  $P (CO_2)$  при условии конденсации влаги на углеродистой стали [147]. В таблице 3.2 приведены скорости протекания коррозионных процессов в условиях конденсации влаги и различных значений  $P (CO_2)$ .

Испытания были проведены на углеродистой и низколегированной сталях (сталь 20 и 09Г2С) при конденсации воды и  $P (CO_2)$ , которое было следующим: 0,025; 0,05; 0,075 и 0,1 МПа (таблица 3.2). Если в условиях присутствия  $CO_2$  и конденсации влаги  $K_{общ.}$  ниже 0,1 мм/год (не превышает 0,011 - 0,03 мм/год), то  $K_{лок.}$  существенно выше, и может достигать максимальных значений 0,9 - 1,8 мм/год. При этом они обе были измерены на одних и тех же стальных образцах: гравиметрическим способом (общая коррозия) и по глубине локальных поражений (локальная коррозия). Даже при самом низком исследованном значении  $P (CO_2)$  0,025 МПа, наблюдается снижение  $K_{лок.}$ , но она остается высокой (до 0,9 мм/год).

Таблица 3.2 - Скорости протекания коррозионных процессов в условиях конденсации влаги и различных значений  $P (CO_2)$  [147]

Агрессивная среда / $P (CO_2)$	Условия	$K_{общ.}$ , мм/год	$K_{лок.}^*$ , мм/год
0,1 МПа $CO_2$	Конденсация влаги	0,008 - 0,012	0,35 – 1,8
0,075 МПа $CO_2$	Конденсация влаги	0,008 - 0,018	0,30 – 1,7
0,05 МПа $CO_2$	Конденсация влаги	0,018 - 0,023	0,30 – 1,3
0,025 МПа $CO_2$	Конденсация влаги	0,011 - 0,015	0,25 - 0,9
0,0 МПа $CO_2^{**}$	Конденсация влаги	0,01 - 0,03	Локальная коррозия отсутствует
0,1 МПа $CO_2$	Сухой газ (без конденсации влаги)	0,01 - 0,03	Локальная коррозия отсутствует

\*глубинный показатель коррозии (скорость локальной коррозии для сталей типа 09Г2С и Ст 20) рассчитан, исходя из измерения глубины локальных дефектов за время эксперимента  
 \*\* давление создавалось присутствием нейтрального газа  $N_2$

На образцах после испытаний в условиях присутствия  $CO_2$  и влаги наблюдались локальные коррозионные повреждения в виде питтингов [147].

Для сравнительной оценки были проведены испытания, исключаящие один из коррозионно-опасных факторов (таблица 3.2):

- отсутствие  $CO_2$  (с заменой его на нейтральный  $N_2$ ),
- отсутствие влаги («сухой»  $CO_2$ ).

В обоих случаях в испытательной системе наблюдаются невысокие значения  $K_{общ.}$  (не выше 0,01-0,03 мм/год), а фактов локальной коррозии на поверхности стали не было обнаружено [147].

В связи с этим, следует отметить, что среды даже с невысокими значениями  $P (CO_2)$  могут быть потенциально коррозионно-агрессивны. Развитие коррозионных процессов и их локализация в таких условиях представляет серьезную опасность для работоспособности газопроводов. Зарождение и наличие локальных форм коррозионных повреждений является

опасным моментом, т.к. они со временем будут развиваться (при отсутствии мер защиты), особенно в присутствии дополнительных интенсификаторов, например, при подкислении водной фазы (кислый pH-фактор). Степень агрессивности сред при невысоких значениях  $P(\text{CO}_2)$  будет зависеть от набора всех дополнительных факторов коррозии ( $T$ , кислый pH-фактор и др.) [35].

Вместе с тем, некорректно оценивать агрессивность среды только по парциальному давлению  $\text{CO}_2$ . Поэтому вышеуказанная теоретическая оценка степени агрессивности УКК (таблица 3.1) является предварительной, позволяющей оценить потенциальную агрессивность среды с точки зрения возможности протекания коррозии и требует практического подтверждения. Как указано СТО Газпром 9.3-011-2011 [71], окончательные (итоговые) данные по оценке коррозионной активности добываемой продукции и рабочих сред можно получить только по результатам опытных определений  $K$  для конкретных условий эксплуатации. Проведение специальных исследований и испытаний разной степени приближения к реальным условиям (лабораторных, автоклавных и др.) является обязательным мероприятием при оценке степени коррозивности среды, в том числе и в присутствии агрессивного  $\text{CO}_2$ .

Не менее важным, чем учет коррозионно-агрессивных факторов, является регламентирование в нормативно-технической документации значения « $K$ ». Данные из таблицы 3.2 показывают, что в присутствии  $\text{CO}_2$ , следует учитывать не только  $K_{\text{общ.}}$ , но, в первую очередь,  $K_{\text{лок.}}$ , которая является более интенсивной и ярко выраженной при УКК [147].

В разработанной нормативной документации указано, что, если измеренная опытным путем (испытания в модельных средах)  $K$  транспортируемых по трубопроводам сред превышает 0,1 мм/год, то это позволяет относить коррозионную активность эксплуатируемой системы к высоким степеням агрессивности, требующим применения средств защиты и контролю их эффективности средствами СКМ. Такие положения по  $K$  и

основным коррозионным факторам, которые следует учитывать при проведении имитационных испытаний для последующей оценки степени коррозии были закреплены при разработке в следующих основных стандартах: ГОСТ Р 55990-2014 [165], ГОСТ Р 58284-2018 [166], СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]. При  $K$  до 0,1 мм/год среды можно отнести к системам с низкой и средней коррозионной активностью, что позволяет не проводить защитные мероприятия, при условии осуществления контроля за  $K$  средствами СКМ.

Градация с близкими значениями приведена и в зарубежном документе NACE SP0775-2018 [167], но  $K$ , которые оцениваются по результатам эксплуатационных испытаний, разделены по значениям: на средние и максимальные питтинговые (таблица 3.3.).

Таблица 3.3 - Уровень коррозионной активности среды по [167]

Уровень коррозионной активности	$K$ , мм/год	
	$K_{общ.}$	$K_{лок.макс.}$
Низкий	Менее 0,025	Менее 0,13
Средний	0,025-0,12	0,13-0,20
Высокий	0,13-0,25	0,21-0,38
Очень высокий	Свыше 0,25	Свыше 0,38

При разработке государственных стандартов ООО «Газпром ВНИИГАЗ» впервые были введены критерии оценки опасности внутренней коррозии и меры защиты от нее в подготовленных мною разделах. Согласно положений в ГОСТ Р 55990-2014 [165] и ГОСТ Р 58284-2018 [166], которые определяют нормы проектирования и эксплуатации трубопроводов нефтяных и газонефтяных месторождений, защитные мероприятия, в частности, ИК, необходимо применять, если измеренная опытным путем  $K$  транспортируемых сред превышает 0,1 мм/год, что в соответствии со шкалой ГОСТ 9.502 [168] позволяет относить коррозионную активность эксплуатируемой системы к средней и более высоким степеням.

В ходе проведенного мною вместе с соавторами анализа нормативных документов было установлено [20], что для условий внутренней коррозии в ряде стандартов оговаривается обеспечение запаса по толщине стенки металла с учетом (для компенсации) коррозионного воздействия в течение срока службы объекта - «коррозионный припуск». Именно такой перевод зарубежного термина «corrosion allowance» принят и используется в ряде государственных стандартов. Хотя в литературе могут использоваться и другие формулировки («коррозионный допуск», «надбавка на коррозию» и др.), но означают они тоже, что и «коррозионный припуск». В ГОСТ Р 54382-2011 [169] для термина приведено следующее определение: «Дополнительная толщина стенки, добавляемая при проектировании для компенсации какого-либо уменьшения толщины стенки за счет коррозии (внутренней/ наружной) в ходе эксплуатации». Коррозионный припуск может относиться не только к внутренней, но и к наружной (в случае морских условий эксплуатации) коррозии.

В норвежском стандарте DNV-OS-F101 [170] и являющимся его переводным аналогом ГОСТ Р 54382-2011 [169] для подводных трубопроводов, изготовленных из углеродистой (низколегированной) сталей (обозначенной в обоих стандартах, как С-Mn сталь), при транспортировке потенциально коррозионно-опасных сред предложено рассмотреть использование дополнительной толщины стенки, которая бы компенсировала любые коррозионные ухудшения характеристик в ходе эксплуатации (припуск на коррозию). В качестве примечания в обоих стандартах сообщается, что «припуск на коррозию используется для компенсации, в первую очередь, и, в меньшей степени, таких коррозионных дефектов, как язвы и пятна» (по-видимому, под «пятнами» имеется в виду питтинговая коррозия). Хотя в документах и отмечается, что «припуск на коррозию может также улучшить эксплуатационную надежность и повысить полезный срок эксплуатации», но коррозионный припуск рассматривается с точки зрения обеспечения

прочности трубопровода, а не предотвращения локальной коррозии, т.к. сообщается, что «... дополнительная толщина стенки будет только откладывать во времени появление утечек в пропорции к повышению толщины стенки».

При расчете коррозионного припуска в этих стандартах рекомендуется учитывать:

- «расчетный срок эксплуатации и потенциальную коррозионную активность продукта»;
- «ожидаемую форму коррозионных дефектов» (как это описано и указано выше);
- «ожидаемую надежность планируемых методик и технологии защиты от коррозии», например, ИК.

В ГОСТ Р 54382-2011 [169] и DNV-OS-F101 [170] сообщается, что подводные трубопроводы, «транспортирующие углеводородные продукты с вероятным содержанием воды в жидком состоянии в течение срока эксплуатации, должны иметь припуск на внутреннюю коррозию как минимум 3 мм». В них отмечается, что «значение припуска на коррозию должно быть достаточным, для того чтобы учесть любые реальные ухудшения характеристик в результате коррозии, которые могут произойти в период между двумя последовательными инспекциями для мониторинга работоспособности», а не на весь срок службы. Такой подход представляется достаточно рискованным, особенно с учетом повышенных экологических опасностей для морских объектов и сложности проведения диагностических обследований и тем более ремонтных работ [80].

В документах [169-170] декларируется, что «для трубопроводных систем могут предусматриваться соответствующие припуски на коррозию, которые используются как единственное средство защиты или в дополнение к другим средствам, препятствующим развитию коррозии». Среди возможных решений по ограничению коррозионного воздействия указаны

применение коррозионно-стойких труб, химическая обработка (реагенты, понижающие коррозионную агрессивность среды, и ингибирование). Изложенные подходы к коррозионному припуску и оценке коррозии оставляют впечатление недостаточно последовательных и общих рекомендаций, которые могут привести к тому, что при проектировании морских объектов не будут учтены значимые коррозионные опасности. К сожалению, такие примеры имеют место быть при проектировании как сухопутных, так и морских объектов [80, 147].

В ГОСТ Р 55990-2014 [165] при проектировании трубопроводов в условиях УКК рекомендуется увеличение толщины стенки трубы на величину припуска на коррозию по сравнению с расчетным значением. Отмечается, что «в отдельных случаях допускается учитывать прибавку на компенсацию коррозионного износа в 0,1 мм/год для расчетного срока службы трубопровода». Обоснованием может быть проведение имитационных коррозионных испытаний, которые предусматриваются при оценке опасности внутренней коррозии в п. 15.5 ГОСТ Р 55990-2014 [165], и на необходимость проведения которых указывалось мною выше.

Более подробно в ГОСТ Р 55990-2014 [165] говорится о «добавке к толщине стенки трубы на общую коррозию, определяемую экспериментально или расчетом, исходя из расчетной  $K$  трубной стали в данной среде с учетом проектируемых средств защиты (ИК, осушка газа, применение защитных покрытий и др.), проектируемого срока эксплуатации трубопровода». Данное положение в стандарте относится к случаям СВК, хотя оно применимо и целесообразно также для условий УКК.

В некоторых зарубежных документах, например, в PD 8010 [171], для морских трубопроводных систем не приводятся данные с рекомендациями по коррозионному припуску. Они ограничиваются фразами о том, что все вопросы по оценке степени агрессивности коррозии и подбору адекватных средств защиты следует осуществлять на этапе проектирования (на наиболее

ранних этапах). Как отмечалось ранее в наших исследованиях [20, 80, 147], в практике проектирования газовых объектов наблюдались примеры некорректной оценки и занижения опасности  $\text{CO}_2$  в добываемых углеводородах по отношению к стальным конструкционным объектам, что нередко приводило к образованию коррозионных дефектов и необходимости проведения мероприятий по устранению их самих и их последствий. Неучтённые коррозионные опасности приводят также и к тому, что при проектировании газовых объектов в условиях УКК в толщину трубопровода либо не включается коррозионный припуск, либо включается в минимальном размере (3 мм).

В другом зарубежном стандарте ISO 21457 [172] коррозионный припуск регламентируется в зависимости от агрессивности эксплуатационной среды: 1 - 1,5 мм (для низко агрессивных условий, например, осушенного газа), 3 - 6 мм (для более агрессивных сред). Данные значения являются рекомендуемыми, а не минимальными значениями. В стандарте Norsok M-001 [173] для труб из углеродистой стали рекомендуется использовать коррозионный припуск 3 мм (с оговоркой «если не требуются более высокие коррозионные допуски»). Для подводных трубопроводных систем данный норвежский стандарт предлагает применять коррозионный припуск максимум до 10 мм.

На БНГКМ по результатам диагностических обследований и толщинометрии было зафиксировано большое количество локальных дефектов на первых трубопроводных участках после выхода добываемого газа из скважины, где создаются условия для ТОЛ коррозии. Была оценена  $K_{лок.}$ , рассчитанная по максимальной глубине дефектов. По результатам ее оценки за период времени с начала эксплуатации (до начала применения ИК) были выделены 3 диапазона, характерных для различных пластов с отличающимся содержанием  $\text{CO}_2$  [27]:

- от 1,5 до 2,8 мм/год для газопроводов, эксплуатирующих пласт ТП<sub>7-11</sub>;



– от 0,4 до 1,88 мм/год для газопроводов, эксплуатирующих пласт ТП<sub>1-6</sub> и расположенных в зоне газоносности пласта ТП<sub>7-11</sub>;

– от 0,25 до 0,8 мм/год для газопроводов, эксплуатирующих пласт ТП<sub>1-6</sub> и расположенных вне зоны газоносности пласта ТП<sub>7-11</sub>.

Диагностические замеры на ЮНГКМ методами ультразвуковой толщинометрии (УЗТ) и радиографического контроля (РК) показали, что глубина поражений на наземных трубопроводных участках, транспортирующих продукцию с наиболее высоким содержанием CO<sub>2</sub>, через 2 и 3 года эксплуатации достигали 0,8 и 3,7 мм соответственно. С учетом эксплуатационного периода, максимальная  $K_{\text{лок}}$  составляла 0,26 и 1,23 мм/год (на 2-й и 3-й годы). В течение года (со 2-го на 3-ий год эксплуатации) глубина дефектов и  $K_{\text{лок}}$  стремительно выросли в 4 - 5 раз. Своевременное фиксирование локальных дефектов и ежегодный их мониторинг позволили вовремя зафиксировать необходимость замены участка газопровода [70]. Расчет показывает, что при толщине трубы 6 - 8 мм (на данном участке газопровода) утонение в месте локального повреждения до 40 - 50 % от общей толщины могло бы очень быстро привести к нарушению работоспособности и потери целостности трубопроводной системы, особенно при повышенных эксплуатационных  $P$ .

Период образования и фиксирования локальных дефектов может быть различным в зависимости от эксплуатационных особенностей трубопроводов. Например, в [174] приводятся данные по диагностике на зарубежном газовом объекте Бонгкот (с содержанием CO<sub>2</sub> более 20 %), расположенном в заливе в Таиланде. Подводный трубопровод (глубина расположения около 80 м) был частично заглублен в грунт.  $T$  транспортируемых углеводородов на начальном участке газопровода составляла до 90 °С. Но сразу же в подводном трубопроводе (на первых 500 м) при контакте с прохладной морской водой (18 °С) происходило охлаждение стенки трубы и транспортируемой среды. Все это способствовало конденсации влаги и развитию ТОЛ коррозии. На 5-

ый год эксплуатации газопровода были выявлены случаи локальные дефекты по верхней образующей трубы (от 10-и до 2-х часов): до 60 % от стенки трубы (на первых 500 метрах трубопровода от скважины); до 30 % от толщины трубы (на участках от 500 до 1000 м от скважины). Расчет показывает, что при изначальной толщине стенки трубы 15,88 см, утонение в 30 - 60 % составит до 4,75 – 9,5 см. Учтенный в толщине трубы коррозионный припуск (5 см) исчерпал себя за срок до 5 лет. Если рассчитать  $K_{\text{лок}}$  примененной углеродистой стали по величине утонения за количество лет эксплуатации, то она составляла 0,95 -1,9 мм/год.

На месторождении Бонгкот коррозионный припуск для подводного трубопровода составлял 5 см [174]. Анализ газовых месторождений норвежского шельфа [175], где также в коррозионно-агрессивных условиях эксплуатируются объекты с протяженными подводными трубопроводами, показывает, что на них предусматриваются и принимаются меры по защите от УКК с учетом рекомендаций рассмотренных ранее норвежских стандартов. По данным [176], для объектов ORMEN LANGE самая низкая  $T$  воды в Норвежском море в районе прохождения трубопровода составляет до минус 1,2 °С. Это может приводить к ТОЛ коррозии на верхней образующей трубы на первой части трубопровода. С целью обеспечения 50-летнего срока службы трубопровода специалистами были назначены следующие коррозионные припуски (в зависимости от опасности и возможности создания условий для конденсации влаги): 10 мм (на теплой части трубопровода) и 7,5 мм (на холодной части трубопровода) [176].

Для другого крупного газового объекта Snøhvit на норвежском шельфе по данным авторов [96] в качестве одной из мер было рекомендовано предусмотреть коррозионный припуск из расчета того, что  $K$  не будет превышать 0,2 мм/год. Для указанного в [96] срока службы данного месторождения в 30 лет он может составить не менее 6 мм. Следует отметить, что данный коррозионный припуск был обозначен только в качестве одной из

мер защиты от УКК, в дополнение к использованию химических методов и ИК [170, 173].

Проведенный мною анализ показывает, что особенностям развития и оценке опасности УКК, а также решениям для защиты от нее, в нормативных документах уделяется недостаточно внимания. Многие положения прописаны нечетко и носят общий характер. Вопросы оценки степени и опасности локальной коррозии, характерной для УКК, в отечественной нормативной базе не рассмотрены. Требуют нормативного вопросы выбора коррозионного припуска для УКК, что особенно актуально в условиях развития ТОЛ коррозии, присущей газовым объектам [20].

### 3.2 Критерии оценки агрессивности сред

Критерием оценки коррозионной агрессивности среды на газовых является значение  $K$  [20, 177]. После экспозиции гравиметрических образцов, как в эксплуатационных условиях (в рамках коррозионного мониторинга), так и при лабораторных или автоклавных имитационных условиях, проводится оценка их  $K$ . Для этих целей в СТО Газпром 9.0-001-2018 [178] приводятся рекомендации по измерению общей и локальной (неравномерной)  $K$ .

Для равномерной коррозии по потере массы, ( $K_1$ , г/м<sup>2</sup>·год), определяют по формуле:

$$K_1 = \frac{\Delta m}{S * t} \quad (3.1)$$

где  $\Delta m$  – потеря массы, г;  
 $S$  – площадь поверхности металла, контактирующей с коррозионной средой, на которой определяют скорость коррозии, м<sup>2</sup>;  
 $t$  – время, за которое определяется скорость коррозии, год.

Для равномерной коррозии может быть определен глубинный показатель ( $K_2$ , мм/год), характерной для равномерного процесса, протекающего на определенной площади  $S$ , м<sup>2</sup>, по формуле:

$$K_2 = \frac{K_1}{\rho} \cdot 10^{-3} \quad (3.2)$$

где  $\rho$  – плотность металла, г/см<sup>3</sup>,

$K_1$  - показатель скорости коррозии по потере массы, г/м<sup>2</sup>год.

При локальных дефектах (питтинги, язвы и др.) ее рассчитывают по глубинному показателю по формуле:

$$K_3 = \delta / t \quad (3.3)$$

где  $\delta$  – глубина питтинга, мм;

$t$  – время, за которое определяется  $K$  (время экспозиции в коррозионных условиях), год.

Дополнительно выполняется визуальный осмотр образцов с целью установления характера коррозии (равномерная, неравномерная, язвенная, питтинговая); отмечают вид, цвет и форму продуктов коррозии, наличие и распределение коррозионных поражений, все эти наблюдения фотографируют и регистрируют согласно ГОСТ 9.908-85 [179]. Поэтому важным является фиксирование не только общей, но и, при наличии дефектов на поверхности образца  $K_{лок.}$ , определяемой по глубине коррозионного поражения. По нашему опыту [177], определение питтинговой коррозии на образцах-купонах после испытаний в лабораторных условиях наиболее удобно выполнять с применением микроскопа, после удаления продуктов коррозии измерением расстояния между плоскостью устья и дном питтинга (метод двойной фокусировки), либо глубиномером-щупом по ГОСТ 9.908-85 [179]. В эксплуатационных условиях, как это было приведено ранее, для определения глубины локального дефекта и контроля изменения его со временем (с последующим расчетом  $K_{лок.}$  по формуле (2.3)) используются методы

диагностических исследований (УЗТ и РК) в рамках СКМ [180].

В нормативных документах при оценке опасности коррозии преимущественно используется  $K_{общ.}$ . Согласно ГОСТ Р 55990-2014 [165] и ГОСТ Р 58284-2018 [166], эксплуатационные условия на нефтегазовом объекте являются коррозионно-агрессивными, если измеренная опытным путем  $K$  транспортируемых сред превышает 0,1 мм/год, что позволяет относить коррозионную активность эксплуатируемой системы к средней и более высоким степеням.  $K_{лок.}$  практически не регламентируется в отечественной системе стандартизации при оценке опасности внутренней коррозии.

При превышении  $K$  выше 0,1 мм/год требуется выбор и обеспечение мероприятий защиты, например, применение ИК, которая и должна обеспечивать вышеуказанное ограничение по значению  $K$  согласно требований ГОСТ Р 55990-2014 [165] и ГОСТ Р 58284-2018 [166].

Для получения достоверной оценки по результатам коррозионного контроля следует правильно интерпретировать, а также корректно соотносить и сравнивать друг с другом данные, полученные разными методами СКМ по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]. Для этого следует определить критерии, по которым будет проводиться оценка коррозивности среды и эффективности ИК.

В таблице 3.4 приведена разработанная мной система оценки факторов опасности для работоспособности газопровода по параметрам коррозии. Если на газовом объекте на этапе проектирования не были предусмотрены соответствующие реальным коррозионным опасностям защитные мероприятия, то вначале проводится предварительная оценка агрессивности добываемой продукции и рабочих сред согласно СТО Газпром 9.3-011-2011 [71], которая приведена в таблице 3.1.

Таблица 3.4 - Оценка коррозионных параметров [177]

№	Фактор	Характеристика	Примечание
1.	Предварительная оценка агрессивности добываемой продукции, рабочих сред и их отдельных компонентов	Агрессивность среды определяется по $P$ ( $CO_2$ ) и другим коррозионным факторам.	Выполняется по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]
2.	Определение параметров технологического процесса, способствующих протеканию коррозионных процессов	Анализ технологических режимов работы газопроводов	Определение участков с избыточным $P$ , повышенной $T$ , конденсацией влаги и т.д.
		Анализ характеристик трубопроводной системы	Содержание жидкости, рельеф трассы, термобарические данные, определение участков с конденсацией влаги и т.д.
3.	$M$ среды	-Пониженная; <b>-Высокая.</b>	Анализ катионно-анионного состава водной фазы. Значения определяются индивидуально для каждого объекта.
4.	pH-фактор	- Высокий; <b>-Низкий.</b>	Высокий (от 5 до 8); Низкий от 5 и ниже.
5.	Содержание $CO_2$ / $P$ ( $CO_2$ )	Рост значений от 2 и более раз по сравнению со средним значением.	Среднее значение за предыдущий период наблюдения (от 1 до 3 лет)
6.	Содержание растворенного железа	-Повышенное;	Повышенное (от 50 до 100 мг/л);

	(оценивается динамика изменения)	<b>-Высокое.</b>	Высокое (от 100 мг/л и выше).
7.	Содержание ИК в водной среде	-Пониженное; <b>-Низкое.</b>	Пониженное (от 10 до 100 мг/л); Низкое (ниже 10 мг/л).
8.	Итоговая оценка агрессивности добываемой продукции, рабочих сред и их отдельных компонентов	Агрессивность среды определяется по $K$ согласно СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].	По данным СКМ или результатам имитационных испытаний
<b>Жирным шрифтом</b> выделены значения, которые наиболее повышают коррозионную агрессивность сред и требуют увеличения количества подаваемого ИК			

Определение параметров технологического процесса, способствующих протеканию коррозионных процессов на газопроводе, является одинаково необходимым, как для предварительной оценки, так и на этапе эксплуатации для ингибируемых газопроводов. Такой анализ позволяет определить потенциально опасные участки (с повышенной  $T$ , возможностью ТОЛ процессов, перепадом  $P$  и др.), где необходимо предусмотреть либо организацию СКМ и ингибирование (при отсутствии ингибиторной защиты), либо более тщательный контроль коррозии и эффективности системы ингибиторной защиты в агрессивных условиях эксплуатации. Дальнейший алгоритм оценки относится к действующим газовым объектам, где подтверждена опасность работоспособности газопровода и обеспечивается ингибирование для ограничения УКК. Как видно (таблица 3.4), проводится оценка динамики изменения: содержания растворенного железа, ИК и  $\text{CO}_2$ , рН-фактора,  $M$  среды. Приведены пограничные значения (отличающиеся от стандартных условий эксплуатации), которые требуют принятия дополнительных мер наряду с уже применяемыми на объекте эксплуатации. Как известно, на начальных ее этапах водная фаза представлена, в основном,

конденсационной водой с низкой  $M$ . Значения  $M$  и отнесения по данному показателю к высокой или повышенной определяется индивидуально для каждого объекта. рН-фактор является общим параметром, степень агрессивности которого может быть охарактеризована следующим образом: более кислые значения (от 5 и ниже) будут более опасными с точки зрения развития коррозионных процессов. Смещение рН-фактора в область более кислых значений может приводить как к получению более рыхлых продуктов коррозии с низкими защитными свойствами, так и к растворению уже образовавшихся продуктов коррозии. При нейтральных и слабо щелочных значениях рН-фактора (от 5 до 8) происходит образование более плотно упакованных продуктов коррозии с определенными барьерными свойствами и способностью в большей степени защищать поверхность стали от проникновения коррозионно-агрессивных компонентов. Соответственно,  $K$  при смещении от кислых рН к нейтральным будет снижаться. Для параметра «содержание растворенного железа» оценивается и является определяющей именно динамика его изменения, а не единичное значение. Проведенный нами анализ опыта эксплуатации добычных объектов свидетельствует [177], что обычно содержание до 50 мг/л является допустимым и будет свидетельствовать о низкой скорости протекания коррозии. Контрольным может быть содержание растворенного железа, полученное в процессе эксплуатационных испытаний ИК: обычно эта величина находится в диапазоне от 0 до 30 мг/л, и крайне редко достигает и превышает 50 мг/л. Значение содержания  $CO_2$  обычно бывает стабильным в процессе эксплуатации, но его изменение и рост возможны, например, при перетоке или прорыве добываемых сред между различными пластами, которые характеризуются отличающимися по количеству  $CO_2$  условиями. Следует отметить, что оценку проводят по  $P (CO_2)$ , которое при стабильном значении содержания самого коррозионно-активного газа в углеводородах будет снижаться со временем (при падении общего  $P$ ). Низкое содержание реагента



в водной среде может свидетельствовать о недостаточной дозировке подаваемого ИК, либо его преимущественным распределением не в водную, а в углеводородную фазу.

Низкие (высокие) значения (выделены жирным шрифтом в таблице 3.4) сигнализируют о повышении коррозионной агрессивности сред в процессе эксплуатации, что требует одновременного принятия мер, как по вышеуказанному увеличению получаемых данных СКМ (чаще проводятся диагностические измерения, определение  $K$  по образцам-купонам, отбор проб на анализ содержания железа, ИК и др.), так и по ингибиторной защите в виде увеличения количества подаваемого ИК в 1,5-2 раза по отношению к обычной дозировке.

Далее проводится итоговая оценка агрессивности добываемой продукции, рабочих сред и их отдельных компонентов по измеренным значениям  $K$ . При отсутствии данных СКМ ее значений в условиях эксплуатации, определение производят по результатам лабораторных (автоклавных) имитационных испытаний в модельной среде.

В таблице 3.4 преимущественно были рассмотрены данные по косвенным методам мониторинга согласно СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]. Но определяющую роль играют прямые методы контроля коррозии и эффективности ИК с оценкой  $K$  и технического состояния эксплуатируемых объектов, которая приведена в таблице 3.5. Для этого преимущественно используются интрузивные методы экспозиции в агрессивных эксплуатационных средах гравиметрических образцов-купонов. Дополнительным инструментом являются измерение толщины и обнаружение утонения и дефектов металла (УЗТ и РК), а также внутритрубная диагностика (ВТД) и визуально-измерительный контроль (ВИК). ВТД имеет ряд ограничений и может быть использована только на газопроводах среднего и большого диаметра. УЗТ и РК являются наиболее распространенными методами, могут использоваться совместно и дополнять друг друга, позволяя

выявлять дефекты и идентифицировать их тип и размеры. Это важно, поскольку характерной особенностью УКК является ее локальный характер: на общем фоне равномерного растворения металла выделяются отдельные участки с наиболее интенсивной коррозией. Данный аспект УКК делает ее очень опасной и требует особого внимания при СКМ. Измерение толщины и экспозиция гравиметрических образцов обычно осуществляются на первоначальных трубопроводных участках, которые имеют наземное расположение и подвергаются наибольшему коррозионному воздействию.

Таблица 3.5 - Оценка параметров по  $K$  [177]

№	Параметр	Характеристика	Примечание
1.	Определение характера коррозионных разрушений	-Визуальный осмотр внутренней части емкостей и аппаратов; -Визуальный осмотр образцов-свидетелей; -Диагностические обследования.	Оценка, описание и фотофиксирование характера коррозии (равномерная или локальная) в соответствии с ГОСТ 9.908-85 (Приложение 2) [179]
2.	Определение фактической $K$ и сравнение с допустимыми значениями по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]	Расчет $K$ производят по данным СКМ.	$K_{\text{общ}}$ и $K_{\text{лок}}$ рассчитывают по СТО Газпром 9.0-001-2018 [178]

### **3.3 Анализ опыта и современного состояния методов обеспечения работоспособности газопроводов**

Эксплуатация инфраструктурных газовых объектов в коррозионно-опасных условиях требует принятия соответствующих мер их защиты. Для поддержания их в работоспособном состоянии требуется комплексный подход к решению проблемы Долгосрочная безаварийная работа газопроводов, эксплуатируемых в условиях коррозионно-агрессивных сред, достигается путем осуществления специальных мероприятий по их защите от внутренней коррозии и мониторингу технического состояния на всех стадиях жизненного цикла (строительства, эксплуатации, реконструкции и др.).

Проведенный мною анализ [60-61] показал, что для повышения стойкости к коррозионному разрушению нефтяного оборудования и трубопроводных систем применяются следующие методы: химические (ингибирование), технологические (обеспечение противокоррозионного режима течения, устройство внутреннего покрытия), конструкционные (выбор материала труб). Обеспечение противокоррозионного режима течения не всегда представляется возможным, особенно на протяженных участках трубопровода, а при высокой степени обводненности нефти вообще теряет свою актуальность. При использовании футерованных внутренними покрытиями труб возникает проблема парафиноотложений. Этот недостаток относится и к неметаллическим трубам, которые к тому же имеют низкие термостойкость и стойкость к проникновению нефтепродуктов. Становится невозможным применение традиционных методов борьбы с парафиноотложениями (промывка растворителями, пропарка и др.) из-за опасности потери прочностных свойств неметаллических труб при контакте с растворителями или термическом воздействии. Поэтому область их использования ограничиваются водооборотными системами при температурах не выше 70 °С. Коррозионностойкие трубы имеют высокую стоимость, что делает возможным их применение только на наиболее

ответственных участках, например, на стыках труб. Таким образом, основным методом обеспечения надежности защиты от коррозионного разрушения нефтепроводов является использование ИК [47, 60-61].

С учетом вышеизложенного и исходя из собственного опыта участия в работах по обеспечению работоспособности газовых объектов, можно отметить, что основными возможными методами защиты газопроводов могут быть:

- рациональное конструирование, например, для исключения условий скопления жидкости (уменьшение отводов, тупиковых зон, перепадов высот и др.);

- химический метод применения ИК;

- применение внутренних ЛКП или металлических покрытий;

- использование коррозионно-стойких материалов или замена элементов из углеродистой/низколегированной стали на другую коррозионно-стойкую в данных эксплуатационных средах;

- удаление коррозионно-опасных факторов (образования пленки влаги или конденсации влаги на металле) и газов, что в условиях существующих газовых объектов нереализуемо, т.к. газ транспортируется по трубопроводам неподготовленным до объектов его подготовки/переработки (УППГ, УКПП, ГПЗ);

Как видно, в дополнение и одновременно с применением прямых методов (ИК, коррозионно-стойких материалов и покрытий) защиты металла, могут быть использованы технологические способы по уменьшению влияния и значений коррозионно-опасных факторов. Хотя они могут несколько снизить исходный уровень коррозивности эксплуатационных сред, но такие способы не всегда применимы, как по технологическим, так и по эксплуатационным ограничениям газовых объектов.

К таким технологическим способам можно отнести:

- снижение общего  $P$ , что может несколько понизить  $P(CO_2)$ ;

- предотвращение выпадения конденсационной влаги варьированием термобарическими параметрами;
- уменьшение дебита газа, что снизит скорость потока среды и др.

Технологические меры защиты могут быть реализованы на объектах УКПГ по подготовке и переработке углеводородного сырья. После отделения влаги, которая является катализатором возникновения разрушительного процесса, ее не должно оставаться в стабильном конденсате. Поэтому на установках УКПГ основным способом борьбы будет отделение воды на начальных участках и предупреждение ее попадания на последующих участки и в готовую продукцию.

Существует и технологический способ снижения коррозии путем предотвращения выделения воды в отдельную фазу (транспортировку водно-углеводородной эмульсии в смешанном виде), который в наибольшей степени может быть реализован на нефтепроводах. Однако, на практике такие способы трудно осуществимы с технической точки зрения, т.к. требуют создания турбулентного режима потока. Это может потребовать увеличения  $P$  дебита добываемых углеводородов и будет зависеть от множества факторов (диаметра трубы, непостоянства во времени соотношения «углеводород:вода», ограничений по максимальному  $P$  и др.) [20].

Удалить  $CO_2$  из добываемого флюида или предотвратить потенциальное образование и выпадение влаги прямо на газопроводах месторождений не представляется возможным в существующих эксплуатационных условиях. Следует учитывать, что со временем, в процессе эксплуатации, в дополнение к конденсационной прибавится пластовая вода, что еще более усугубит коррозионную ситуацию, даже, если  $P$  ( $CO_2$ ) понизится.

К сожалению, большинство технологических способов не могут быть реализованы по разным причинам на особо опасных коррозионных участках трубопроводной системы.

Несмотря на то, что существуют различные методы защиты, они могут иметь свои возможности и ограничения, что определяет их преимущества и недостатки при применении на конкретном объекте. Сравнительный анализ основных прямых методов защиты для обеспечения работоспособности газопроводов, наиболее часто используемых на практике, представлен в таблице 3.6. Представлены потенциальные области применения каждого вида защиты. Видно, что для защиты от УКК и СВК наиболее металлоемких газопроводов месторождений и технологических газопроводов наиболее доступным и целесообразным является применение ингибиторной защиты.

Таблица 3.6 - Анализ основных методов защиты

Метод ПКЗ	Преимущества/недостатки метода	Потенциальные объекты защиты
Электрохимическая защита (ЭХЗ)	Требуется наличие проводящей среды с определенной электропроводностью. В условиях движения газового потока обеспечить постоянный контакт внутренней поверхности металла газопроводов с водной электропроводящей средой (с достаточной толщиной пленки влаги) неосуществимо. Технически сложно выполнить расположение внутри трубопроводов необходимых средств ЭХЗ. Применение ЭХЗ на газопроводах месторождений не получило широкого применения и ограничивается протекторной защитой резервуаров хранения в	Резервуары в условиях постоянного контакта с водной фазой

	<p>условиях разделения двухфазной водно-углеводородной среды, например, днища емкости, контактирующие с водной фазой.</p>	
<p>Покрытия (лакокрасочные, металлические и др.)</p>	<p>ЛКП должны обладать дополнительным набором свойств, ограничивающих количество их потенциальных образцов (быть стойкими к истирающему воздействию или др.). Для внутренних ЛКП в условиях трубопроводов сложно обеспечить сплошность покрытия как изначально (в местах стыков и др.), так и в процессе эксплуатации (образование дефектов, сколов из-за механического или другого воздействия). Технически трудно (или вообще невозможно) осуществлять, как диагностику и осмотр на предмет нарушения сплошности ЛКП внутри трубопровода, так и тем более ремонт ЛКП внутри трубопровода. Нарушение сплошности ЛКП приведет к развитию локальных форм коррозии. Возможно повреждение ЛКП в процессе сварки труб.</p> <p>Использование ЛКП для защиты НКТ тоже имеет ограничения: ЛКП может подвергаться разрушению в процессе выполнения подъемно-спусковых операций в скважине.</p> <p>Наибольшее применение ЛКП получили для защиты от внутренней коррозии на объекты переработки</p>	<p>Объекты переработки газа (сепараторы, емкости и др.).</p>

	<p>газа (сепараторы, емкости и др.), особенно в условиях контакта с влагой.</p> <p>Металлические покрытия могут найти применение в особо агрессивных условиях на объектах переработки газа, например, в установке по регенерации ингибитора гидратообразования (метанола), в присутствии <math>H_2S</math> и др.</p>	
ИК	<p>ИК может быть применен без изменения элементов защищаемой системы. Система ингибиторной защиты переменна и может подстраиваться под изменяющиеся свойства агрессивной среды с помощью регулирования технологии подачи, режимов, количества ИК. Это позволяет использовать для защиты во всех эксплуатационных режимах и средах (газопаровой и водной).</p> <p>Для использования ИК либо требуется организация системы подачи ИК, либо его подача может быть организована по системе ингибиторопроводов, предназначенных для подачи ингибитора гидратообразования (метанола).</p>	Трубопроводные системы
Трубы из неметаллических материалов	<p>Недостаточная стойкость (изменение физико-химических свойств материала труб со времени), невысокая надежность стыковых соединений, возможность осаждения или химического взаимодействия неметаллических</p>	Водоводы (с невысокими $T$ и $P$ )



	труб с органической составляющей добываемых флюидов (нефти, газового конденсата и др.) ограничивают их применение на нефтегазовых объектах.	
--	---	--

Авторы [181] для повышения коррозионной стойкости и эксплуатационной надежности НКТ предлагают использовать защиту дуплекс-системой: сочетание диффузионного цинкового покрытия (протекторный слой) и верхнего слоя полимерного покрытия (барьерный слой). На наиболее ответственных участках трубопроводов, например, подвергающихся повышенному износу (отводы, фонтанная арматура и др.), практикуется использование наплавки из коррозионно-стойких материалов.

В [182] приводятся данные о зарубежном опыте добычи и подготовке газа к транспорту в условиях присутствия коррозионно-активных компонентов в северо-восточном районе Британской Колумбии (Канада) в 1960-е годы. Среди мер защиты рассматривались уже упомянутые: дегидратация добываемых углеводородов, применение ИК и использование коррозионностойких материалов. Отмечается, что на устье скважины может устанавливаться оборудование для дегидратации добываемого продукта (защитив таким образом трубопровод) с тем, чтобы поддерживать точку росы ниже минимальной  $T$  газа. Но данный способ защиты может применяться только на газовых месторождениях. Следует отметить, что в 1960-х годов и в отечественной практике также предварительная подготовка газа осуществлялась на устье скважин [63]. На газоконденсатных объектах такой метод невозможно сделать на устье скважины, т.к. вначале следует осуществить отделение ГК до дегидратации. В настоящее время такие процессы подготовки углеводородов проводятся на УКПГ или УППГ. Когда по газопроводам транспортируется коррозионно-агрессивная среда, то для защиты углеродистой/низколегированной стали может быть использована

ингибиторная защиты, создавая на поверхности стали барьер в виде пленки ИК, предотвращающий доступ влаги. В [182] отмечается, что вначале для защиты ГСК использовался 10% РИК в растворителе. Затем для поддержания на поверхности ингибиторной плёнки, необходимо было в процессе эксплуатации постоянно вводить ИК с поддержанием  $C_{ИК}$  в среде (не менее 50 мг/л). Таким образом обеспечивалась сплошность адсорбционной пленки ИК. Поскольку трубопроводы располагались в географическом районе, где в зимние периоды  $T$  достигали до минус 46 °С, то оборудование для дозирования РИК размещали в специальном здании.

Позднее в одном из зарубежных стандартов NACE SP 0106-2018 [163] для защиты трубопроводных систем от коррозионно-агрессивных сред бы сформулированы схожие рекомендации:

- дегидратация (предотвращение выпадения влаги или удаление влаги);
- применение внутренних покрытий.
- применение химических реагентов (ИК, поглотители кислорода, биоциды и др.);

В оффшорных условиях (на ПДК или морской платформе) технологические способы по предотвращению выпадения влаги или ее удалению сразу после выхода флюида из скважины зачастую сложно реализуемы и/или экономически нецелесообразны. Операции по удалению влаги обычно проводятся уже на берегу (на береговом комплексе), и по подводному трубопроводу транспортируется коррозионно-активная среда, требующая применения мер защиты.

Использование внутренних покрытий в условиях газопроводов месторождений имеет свои ограничения (таблица 3.6), т.к. сложно организовать качественное нанесение, диагностику состояния в процессе эксплуатации и ремонт покрытия внутри трубопровода [80].

Поскольку технологические приемы, как было указано ранее, являются сложной для организации задачей на газовых объектах, то особую

актуальность приобретают основные (прямые) методы защиты (ИК и коррозионно-стойкое материальное исполнение), которые получили наибольшее применение и требуют особого рассмотрения.

ИК называют вещества, введение которых в небольшом количестве в агрессивную среду тормозит процесс коррозионного разрушения и изменения механических свойств металлов и сплавов. Широкое их применение на нефтегазовых объектах объясняется тем, что зачастую стальные конструкции изготовлены из углеродистых/низколегированных сталей. Использование ингибиторной защиты от УКК и СВК остается актуальным решением проблемы обеспечения работоспособности газопроводов и на современном этапе развития энергетических объектов [47, 60-61]. Ингибирование является одним из наиболее простых, доступных, целесообразных и рациональных методом борьбы с внутренней коррозией. Такой способ защиты не требует сложного аппаратного оформления, может быть использована как на новых, так и на уже эксплуатируемых объектах, позволяет в процессе эксплуатации заменять используемый ИК на более эффективный и в большей мере отвечающий изменяющимся условиям эксплуатации. Поскольку нельзя создать реагент эффективный во всех случаях, этим и объясняется необходимость разработки и индивидуального подбора различных ИК, отвечающих конкретным объектам и условиям эксплуатации [81].

Наибольшее распространение получили азотсодержащие органические соединения: производные жирных кислот, имидазолины и др. Влияние органических ИК на кинетику электрохимического растворения металла возможно лишь в условиях адсорбции этих веществ на «чистой» или корродирующей поверхности. Например, механизм защитного действия ингибиторов СВК основан на том, что, сульфид-анионы, адсорбируясь на поверхности металла, делают ее отрицательно заряженной. Таким образом на стали образуется сульфидный мостик, который облегчает адсорбцию положительно заряженных катионных ИК [37].

Но в условиях УКК формирующиеся на стали карбонаты железа (в отличие от сульфида железа) не обладают таким эффектом. Они могут не только не облегчать адсорбцию ИК, но даже наоборот будут создавать конкурентную адсорбцию, мешая созданию ингибированных слоев на металле, усложняя задачу ингибирования УКК.

Исторически сложилось, что наибольшее применение ингибиторная защита на объектах ПАО «Газпром» нашла в условиях СВК: на АГКМ [39] и на ОНГКМ [40]. Как было рассмотрено ранее, положительный опыт использования ИК для защиты от УКК не был на объектах Ставропольского и Краснодарского краев в 1960-1970-е годы [64]. В [183] отмечается, что в эти годы темпы роста применения ИК, использовавшихся в газовой промышленности, были чрезвычайно высоки: в 1964 г. ингибирование проводили всего на 1-ом объекте; в 1966 г. – на 51; в 1967 г. – на 145; в 1972 г. – уже на 251. Это объяснялось внезапно возникшими проблемами с УКК, которые требовалось срочно решить. Дальнейшее внедрение ИК зависело от освоения в 1970-1980-е годы новых объектов, содержащих коррозионно-активные компоненты. Систему ингибиторной защиты стали предусматривать в проектах разработки и обустройства новых на тот момент времени сероводородсодержащих месторождений (на АГКМ и ОНГКМ).

Нередко для обеспечения защиты выбирается комплексный метод: на каждом участке разный в зависимости от эффективности, возможности применения и целесообразности, например, из тех, что приведены в таблице 3.6. Как показывает проведенный анализ опыта эксплуатации зарубежных оффшорных объектов, грамотно и правильно организованная система защиты позволяет эксплуатировать, в том числе и протяженные подводные трубопроводы [80]. Рассмотрение такого опыта позволяет учитывать его при разработке отечественных морских объектов. Использование ИК получило большое распространение для защиты морских объектов (Snøhvit, Ormen Lange и др.) [80, 93], которое было рассмотрено в главе 1.

Одним из вариантов коррозионно-стойкого материального исполнения является использование легированных труб, например Cr13. В [184] отмечается, что ферритная нержавеющая сталь более стойка к хлорид-индуцированному растрескиванию, чем аустенитные нержавеющие стали Cr13. Последние могут проявлять нестойкость при содержании хлорид-ионов от 200 ppm и более, что ограничивает их применение в агрессивных условиях СВК и УКК. Однако, из-за высокой стоимости такого материального исполнения на морских трубопроводах преимущественно используются углеродистые/низколегированные стали, для которых нужны решения по их защите.

При эксплуатации нефтяных объектов Западной Сибири в агрессивных условиях УКК был накоплен определенный опыт по применению и испытаний различных сталей, который может быть рассмотрен и в определенной степени учтен при определении коррозионной стойкости сталей газопроводов. В [185] сообщается об опыте испытаний катушек, вырезанных из труб различных марок: 13ХФА (0,58 % Cr); 08ХМФЧА (0,66 % Cr), модифицированных различным содержанием церия (37 и 55 ppm); 20КХА (0,02 % Cr) и 20 (0,03 % Cr). Испытания были проведены на нефтесборном коллекторе с 98 % обводненностью ( $M$  до 76 г/л) и продолжались от 221 до 515 суток. Среда содержала 2 мг/л  $H_2S$  и 75 мг/л  $CO_2$ . Анализ продуктов коррозии показал для всех исследованных сталей присутствие карбонатов кальция и железа, оксида железа и сульфида железа (процентное содержание не приводится), что, по мнению авторов, говорит о преобладании УКК на объекте испытаний. У сталей 13ХФА и 08ХМФЧА на границе металла и стали присутствуют соединения хрома. Отмечается, что продукты коррозии для сталей Ст20 и 20КХА рыхлые, с низкой адгезией к металлу. Результаты испытаний показали, что  $K_{общ.}$  для всех испытанных сталей отличается незначительно и составляет: 0,21 - 0,51 мм/год (13ХФА и 08ХМФЧА) и 0,28 - 0,56 мм/год (20КСХ и Ст20). Несмотря на большее содержание хрома у сталей 13ХФА и 08ХМФЧА, их  $K_{лок.}$

(0,21 - 0,41 мм/год) по глубине язв отличается от таковой же для сталей 20КХА и Ст20 (0,40 - 0,55 мм/год) не более, чем в 2 раза. Единственным отличием является то, что скорость увеличения диаметра язв для стали Ст20 в 2,5 - 5 раз выше, чем для остальных сталей. Следует отметить, что данный параметр скорее характеризует развитие коррозионной язвы вширь, например, вследствие объединения нескольких мелких язв в одну или из-за усиления  $K_{общ.}$ , чем  $K_{лок.}$ .

В другой работе [186] приводятся данные по испытаниям новой стали 05ХГБ в сравнении с ранее применяемыми сталями (13ХФА, 08ХМФЧА, Х70, 20КСХ, 09ГСФ, 20ЮЧ, 20А). Состав стали 05ХГБ не приводится, но отмечено, что в нее введен Cr для повышения стойкости к УКК, и что пониженное содержание углерода в ней повышает эффективность добавки хрома. Вероятно, это связано с приведенными в [187] данными о том, что представленный в продуктах коррозии карбид железа ( $FeC_3$ ), может становиться пористым при растворении ферритной фазы, таким образом повышая гетерогенность стальной поверхности и усиливая коррозионный процесс в присутствии  $CO_2$ . Присутствующий в продуктах коррозии карбид железа из структуры основного металла сохраняется после растворения и перехода ионов  $Fe^{2+}$  в раствор. По данным авторов [186], толщина пленки продуктов коррозии на сталях 05ХГБ и 13ХФА составляет 15 - 32 мкм, и содержит карбонат железа (сидерит,  $FeCO_3$ ), хромсодержащие соединения (в основном, гидроксида хрома  $Cr(OH)_3$ ). В статье не уточняются условия проведения испытаний, но можно предположить, что они проводились в присутствии  $H_2S$  и  $CO_2$ , как по отдельности, так и совместно. Испытания сталей 13ХФА и 09ГСФ показали, что их  $K$  достигают 1,0 - 2,0 мм/год, на поверхности присутствовали локальные язвенные повреждения. Сравнительные испытания в углекислотной среде моделей водных сред двух нефтяных месторождений продемонстрировали, что для первого объекта  $K_{общ.}$  составляет 1,12 - 1,2 мм/год (08ХМФЧА и 05ХГБ) и 1,4 - 2,7 мм/год (13ХФА,

X70, 20КСХ, 09ГСФ), а на другом объекте  $K_{лок.}$  достигает 0,33 - 0,43 мм/год (08ХМФЧА и 05ХГБ) и 0,45 - 0,87 мм/год (13ХФА, X70, 20КСХ, 09ГСФ, 20ЮЧ, 20А). Результаты исследования подтверждают, что углеродистые стали обладают низкой стойкостью в испытанных средах к УКК. Сообщается, что после эксплуатационных испытаний на стали 05ХГБ не наблюдалось локальных повреждений.

Лабораторные исследования стали 13ХФА (0,65 % Cr) в углекислотной водной среде при 50 °С, показали [188], что на поверхности стали образуются продукты коррозии, состоящие из карбоната железа (сидерита,  $FeCO_3$ ), соединений хрома (гидроксида хрома  $Cr(OH)_3$ ) и карбида железа ( $FeC_3$ ), сохранившихся от основного металла после растворения и перехода ионов  $Fe^{2+}$  в раствор. В первые 24 часа  $K_{общ.}$  возрастает до 2,7 мм/год, а затем снижается до 1,5 мм/год (4 - 8 дней) и 1,0 мм/год (16 дней). Несмотря на присутствие соединений хрома в пленке продуктов коррозии,  $K$ , хоть и снижается со временем, но остается повышенной.

Ассортимент рассмотренных марок стали на газовых и нефтяных объектах несколько отличается, но все они относятся к углеродистым/низкоуглеродистым. Для большинства из испытанных сталей  $K_{общ.}$  и  $K_{лок.}$  достаточно высоки, что указывает на их нестойкость в условиях УКК. Присутствие небольших количеств Cr в стали снижает  $K$ , но этого недостаточно: она остается выше предельно допустимого уровня в 0,1 мм/год, и сохраняется локальный характер коррозионных дефектов.

Авторы зарубежного исследования [149] приводят данные по исследованию различных углеродистых сталей с содержанием хрома от 0 до 2 % и с 0,5 % молибдена и меди в углекислых средах. При  $T = 25$  °С и слабокислом рН = 4,2, когда еще не происходит образования защитных продуктов коррозии, добавление в сталь легирующих компонентов (хрома, молибдена и меди) мало сказывается на защите от УКК. В отсутствие легирующих добавок  $K = 0,8$  мм/год и снижается всего до 0,6 мм/год (при

добавлении 0,5 - 2 % легирующих добавок). При более благоприятных условиях для образования защитных пленок карбоната железа на поверхности стали ( $T = 80$  °С и  $pH = 6,6$ ), когда происходит снижение  $K$  до 0,6 - 0,1 мм/год и ниже, наблюдается образование внутреннего, более плотно упакованного и обогащенного соединениями хрома, и внешнего слоев. Но легирующие компоненты стали не играют ведущую роль при таких условиях среды. В промежуточных эксплуатационных условиях ( $T = 70$  °С и  $pH = 5,9$ ), когда эффективные продукты коррозии еще не могут образовываться, но они уже не растворяются, наиболее высокая:  $K = 1,5$  мм/год (при отсутствии легирующих компонентов). Именно в данных условиях начинает играть роль содержание хрома: снижение  $K$  в наибольшей степени наблюдается при 2 % хрома. Анализ поверхности стали (с 2 % Cr) показал, что внутренний слой состоит из неплотного карбоната железа, частично покрытого внешним слоем оксида хрома. Наибольшая эффективность наблюдается на поверхности, содержащей соединения хрома. Однако, неравномерность распределения продуктов коррозии (из-за низкого содержания хрома) может привести к гетерогенности поверхности. Это опасно наибольшим развитием коррозионных процессов на стали там, где отсутствует оксид хрома (с дальнейшим развитием локальной коррозии). Остальные легирующие элементы (медь и молибден), по данным авторов [149], не оказывают позитивного влияния на снижение УКК. Низколегированные стали (с малым содержанием хрома) могут в большей степени подвергаться локальной УКК, чем углеродистые стали. В случае УКК нужно учитывать именно локальную, а не общую коррозию.

На одном из японских месторождений с высокими эксплуатационными  $T$  (в пласте до 180 °С) сообщается о локальной коррозии НКТ, изготовленной из коррозионно-стойкой стали (13 % Cr). Причинами этого, по данным авторов [189], является высокая  $T$  и конденсация тонкой пленки влаги при ее снижении по мере продвижения добываемого газа по НКТ. Коррозионные язвы



наблюдалась именно в верхней трети трубы. Для защиты стали от УКК в таких условиях был подобран ИК.

Исследования китайскими авторами [190] коррозии стали Cr13 при повышенных  $T$  и  $P$  ( $CO_2$ ) показало, что доминирующим фактором является образование  $Cr(OH)_3$ , который с одной стороны утолщает осадок, а с другой стороны предотвращает образование осадка  $FeCO_3$  по причине гидролиза  $Cr^{3+}$ , понижающего рН-фактор на границе металл/раствор. По мере изменения условий микроструктура осадка меняется: от монослоя ( $T = 95^\circ C$  и  $P$  ( $CO_2$ ) = 2,8 МПа, толщина 6 - 7 нм) к двойному слою ( $T = 120^\circ C$  и  $P$  ( $CO_2$ ) = 3,2 МПа;  $T = 150^\circ C$  и  $P$  ( $CO_2$ ) = 3,6 МПа, толщиной 14-21 нм), затем опять к одинарному слою ( $T = 180^\circ C$  и  $P$  ( $CO_2$ ) = 3,8 МПа, толщина до 490-495 нм). Критическое значение рН среды, когда происходит растворение аморфного  $FeCO_3$ , достигается при  $T = 180^\circ C$  и  $P$  ( $CO_2$ ) = 3,8 МПа, когда осадок состоит преимущественно из соединений хрома ( $Cr_2O_3$  и  $Cr(OH)_3$ ). При всех условиях в осадке присутствуют соединения  $MoO_2$ . С ростом  $T$  и  $P$  ( $CO_2$ ) происходит снижение защитных свойств коррозионных отложений на стали Cr13, на что влияет присутствие хлорид-анионов.

Результаты исследований и анализа данных показывают [88], что даже стали с содержанием 13 % Cr могут в особо агрессивных условиях УКК быть нестойкими и корродировать с высокой  $K$ . В таких условиях могут быть рассмотрены стали с более высокой концентрацией легирующих компонентов (до 25 % Cr), для которых положительным моментом будет отсутствие локализации коррозионного процесса.

Как отмечалось в главе 1, помимо условий, характерных для эксплуатируемых газопроводов месторождений с УКК,  $CO_2$  применяется и для технологических целей, когда его содержание может быть выше, а агрегатные состояния могут отличаться от газового. При СКС  $CO_2$ , которое также может быть коррозионно-агрессивным в присутствии влаги, существуют свои подходы и способы защиты (использование коррозионно-стойких сталей, ИК

и/или металлических покрытий) [191]. В [106] на примере опыта китайских компаний отмечается, что нагнетаемые для внутрислоевой генерации  $\text{CO}_2$  и повышения нефтеотдачи химические композиции в процессе закачки в пласт контактируют с металлоконструкциями. Это повышает возможность их коррозионного разрушения и требует использования средства защиты.

В особо агрессивных условиях  $K_{\text{общ}}$  может быть выше, т.к. с агрессивной средой контактирует большая площадь стального образца. В то же время  $K_{\text{лок}}$  может замедляться (относительно интенсивно развивающейся общей коррозии) из-за транспортных затруднений по доступу коррозионно-агрессивных компонентов вглубь питтинга, в том числе из-за образования и заполнения локального дефекта продуктами коррозии. Испытания образцов из стали X65 (без хрома) при  $T = 80^\circ\text{C}$  и  $P(\text{CO}_2) = 13,5$  МПа показали, что  $K_{\text{лок}}$  может достигать 15,6 мм/год [192]. Сталь 13Cr в таких же условиях корродирует с  $K_{\text{лок}} = 0,32$  мм/год. В работе [193] приводятся результаты испытаний X65 (без хрома) и X20Cr13 (12,5 - 13,5 Cr) в водной среде при постепенном увеличении  $T$  от 50 до 130 $^\circ\text{C}$  и  $P(\text{CO}_2)$  в диапазоне от 9,5 до 21,5 МПа. Для стали X65  $K_{\text{общ}}$  достигает 8 - 15 мм/год (с локальными дефектами на поверхности). Коррозионно-стойкая сталь X20Cr13 также корродирует в такой агрессивной среде с  $K_{\text{общ}}$  0,3 – 0,8 мм/год: наибольшее значение наблюдалось при  $T = 110^\circ\text{C}$  и  $P(\text{CO}_2) = 17$  МПа. Только испытания других коррозионно-стойких хром-никелевых сталей (Cr до 19 – 23 %) показали, что их  $K$  обеспечивают заданное ограничение скорости коррозии до 0,1 мм/год (локальные повреждения отсутствовали). А для защиты недостаточно стойких сталей (X65 и X20Cr13) авторами [193] были успешно подобраны эффективные ИК.

Схожие данные, что в таких агрессивных условиях УКК для защиты могут быть использованы высоколегированные стали, приводятся и в работе [194]. Однако, авторами отмечается, что в некоторых особо агрессивных условиях совместно с коррозионно-стойкими сталями требуется применения

дополнительных средств, например, ИК или покрытия. Испытания показали [195], что  $K$  углеродистой стали при  $T = 50^\circ\text{C}$  и  $P(\text{CO}_2) = 2 - 8,5$  МПа составляет  $1,87 - 3,0$  мм/год. В присутствии ИК, который хемосорбируется на стали,  $K$  снижается до  $0,061 - 0,137$  мм/год. Покрытия, которые должны быть для этих целей должны быть непористыми, также могут найти применение для защиты газовых объектов от УКК. В [196] приводится опыт успешного использования металлического покрытия для защиты в условиях СКС  $\text{CO}_2$ .

По результатам анализа можно отметить, что выбор метода защиты от воздействия коррозионно-агрессивных компонентов будет определяться эксплуатационными факторами конкретного объекта, способными вызывать дефекты. Способ защиты должен эффективно защищать в существующих условиях эксплуатации: с учетом технических, технологических возможностей, целесообразностей и ограничений на газовых объектах. Помимо присутствия коррозионно-агрессивных газов ( $\text{H}_2\text{S}$  и / или  $\text{CO}_2$ ), важным фактором является присутствие влаги. Вначале это может быть конденсационная вода, затем по мере эксплуатации объекта, появится пластовая вода. С учетом этого, как было отмечено ранее, выделяются несколько основных потенциальных зон развития коррозии: TOL- и VOL-коррозия, а также места возможного скопления жидкой фазы.

Следует учитывать, что конденсация влаги может возникать с самого начала эксплуатации газопроводов, если будут создаваться необходимые для этого термобарические условия. Конденсация влаги обычно происходит в верхней составляющей трубы. Впоследствии такая вода может стекать в нижнюю составляющую трубы. Несмотря на то, что конденсационная вода отличается низкой минерализацией, но агрессивные газы ( $\text{H}_2\text{S}$  и / или  $\text{CO}_2$ ), растворяясь в каплях конденсационной воды, могут вызывать опасные локальные коррозионные повреждения. Конденсационная вода может скапливаться в различных труднодоступных местах (щелях, зазорах,

застойных зонах, при перепаде высот и др.), где будут создаваться условия постоянного контакта с агрессивной водной фазой.

Необходимо отметить, что даже при снижении со временем  $P$  агрессивного газа, например,  $\text{CO}_2$ , (из-за падения общего  $P$ ), протекание коррозионных процессов не прекратится и степень агрессивности сред не снизится. К этому времени могут усилиться другие опасные факторы, например, появление минерализованной пластовой воды, увеличив количество водной фазы, содержащей агрессивные анионы. Эти анионы (хлориды, бикарбонаты, сульфаты, бромиды и др.) чрезвычайно химически активны, что ускоряют электрохимический механизм коррозии, способствуя смене ее характера от равномерной к локальной. В таких условиях эксплуатации газопроводов значительно чаще наблюдаются язвы и питтинги. Например, в [183] приводятся данные, что изменение  $K$  металла в процессе освоения газовых объектов Северного Кавказа. За более чем 10-летний срок эксплуатации  $K$  на начальных участках газопроводов Майкопского месторождения уменьшилась с 6,0 до 1,5 мм/год, а на Каневском – с 2 до 1,0 мм/год. В то же время на газопроводах Северо-Ставропольского месторождения  $K$ , которая в первые годы практически не наблюдалась, позднее достигла 0,8 мм/год, что связано с появлением пластовой воды. Видно, что даже, имеющее место снижение  $K$ , не является тотальным: она остается очень высокой (до 1,0 - 1,5 мм/год).

С целью обеспечения работоспособности и безопасной эксплуатации газового объекта с учетом возможных коррозионно-опасных факторов и для достижения запланированного срока службы газопроводов требуется реализация технических, технологических и организационных мероприятий по применению средств защиты. С учетом принятых и реализуемых на данный момент решений по их эксплуатации, анализа технических возможностей конкретного газового объекта, преимуществ и недостатков средств защиты, нередко единственно возможным и реализуемым способом является

применение ИК. Он позволяет предотвратить возникновение коррозии или замедлить ее протекание.

Эксплуатация действующих газопроводов месторождений в условиях УКК подтверждает выбор такого решения. На БНГКМ [27] и УНГКМ [28] защита трубопроводов, выполненных из стали 09Г2С, успешно осуществляется с помощью ИК. Возможным вариантом является комплексный подход, когда, как на УНГКМ (ачимовские отложения) НКТ изготовлено из коррозионно-стойкой стали, а трубопроводы из стали 09Г2С ингибируются для защиты от УКК.

С учетом положительного опыта эксплуатации нефтегазовых объектов в условиях присутствия коррозионно-опасных факторов в ГОСТ Р 55990-2014 [165], ГОСТ Р 58284-2018 [166] и в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] для их защиты и поддержания их работоспособности рекомендуется использовать ИК.

### 3.4 Выводы по главе 3

1. Разработана критериальная система опасности эксплуатационных условий внутри газопровода от коррозионно-агрессивных факторов. По результатам TOL испытаний выработана градация зависимости коррозионной опасности от  $P(CO_2)$  в газе для диапазона значений от 0,02 до 0,2 МПа, который ранее не был конкретизирован в нормативных документах и который является актуальным для действующих газопроводов месторождений. Разработанная система, помимо парциального давления газов, учитывает дополнительные агрессивные параметры (повышенная  $T$ , высокая  $M$ , кислый рН-фактор или др.), которые будут увеличивать скорость протекания коррозионного процесса.

2. Данная теоретическая оценка степени агрессивности внутренней коррозии от агрессивных факторов является предварительной. Окончательное определение коррозивности сред осуществляется по экспериментальному

определению  $K$ : если она выше  $K = 0,1$  мм/год, то условия эксплуатации являются опасными для работоспособности газопровода и требуют применения средств защиты. Эти основные положения по оценке агрессивности внутренних сред и принятию решений по защите газопроводов заложены в разработанные стандарты: ГОСТ Р 58284-2018 [166], ГОСТ Р 55990-2014 [165], СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

3. Одним из критериев оценки коррозионной агрессивности среды на газовых является значение  $K$ . Разработана система оценки факторов опасности для работоспособности газопровода по параметрам внутренней коррозии, которая включает:  $K$  (общая и/или локальная), анализ технологических режимов работы ( $T$  и  $P$ ) и характеристик трубопроводной системы,  $M$  и рН-фактор водной фазы, содержание  $CO_2$ , растворенного железа и ИК в эксплуатационных средах и др. Анализ и сопоставление данных параметров, получаемые в рамках СКМ, позволяют оценивать коррозионную опасность условий эксплуатации по отношению к газопроводу и необходимость применения средств защиты.

4. С учетом данных СКМ участки трубопроводной системы могут быть ранжированы по степени коррозионной активности транспортируемой среды: по типу коррозии (ТОЛ и БОЛ) с учетом изменения основных факторов (состава и свойств водной среды,  $T$ ,  $P$  ( $CO_2$ ) и др.). Организация СКМ и подбор и применение наиболее оптимальных средств защиты в условиях присутствия коррозионно-агрессивных факторов будет осуществляться по результатам такого ранжирования газопроводов.

5. Одним из рациональных способов защиты от коррозии является использование ИК. В условиях уже функционирующих газопроводов из углеродистой/низколегированной стали, если предусмотренные проектом решения не в полной мере учитывали коррозионную опасность, единственным возможным способом их защиты может являться применение ИК. Он может быть реализован без изменения (либо с минимальными дополнениями)

существующих технических решений, и с учетом технологических возможностей и ограничений работы газового объекта. Система ингибиторной защиты достаточно вариабельна и может настраиваться под изменяющиеся свойства агрессивной среды с помощью регулирования технологии подачи, режимов, количества ИК.

б. Анализ показал, что предусмотренный в большинстве стандартов и реализуемый на практике в проектных решениях коррозионный припуск в 3 мм включает ежегодное утонение в 0,1 мм при планируемом сроке службы объекта 30 лет. Опасность локальной коррозии не учитывается в рекомендациях по выбору коррозионного припуска:  $K = 0,1$  мм/год относится к случаям либо полного отсутствия какой-либо коррозионной опасности (газ, не содержащий  $H_2S$  и  $CO_2$  в коррозионно-опасном количестве), либо для случаев использования средств защиты, например, ИК, когда их применение обеспечивает такой низкий уровень коррозии (ниже 0,1 мм/год).

#### **4 ПРИМЕНЕНИЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ГАЗОПРОВОДОВ: ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ, ТЕХНОЛОГИИ ПРИМЕНЕНИЯ И ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ**

Ингибиторная защита является одним из основных методов защиты от коррозивности внутренних эксплуатационных сред с самого начала эксплуатации нефте- и газопроводов месторождений с повышенными содержанием  $H_2S$  и/или  $CO_2$ .

Одними из наиболее эффективных и исторически первых ИК были неорганические соли (хроматы и бихроматы). Они применялись и продолжают использоваться сейчас для защиты различных металлов, в том числе и в водных средах. Все другие, последующие ИК сравнивают в эффективности по отношению к хроматным солями, которые нередко используют в качестве эталона защитных свойств. Одним из защитных свойств хроматов является образование прочной хроматной пленки на металле, которая успешно предотвращает появление локальных форм коррозии. Но их использование лимитировано из-за канцерогенности и опасности для здоровья.

Со времени начала использования ИК, в том числе и на газовых объектах, было проведено множество исследований по физико-химическим аспектам ингибирования и механизмам их воздействия на подавление внутренней коррозии, которые были сведены и опубликованы в ряде обзоров и монографий [38, 197-200]. Не вдаваясь в подробности, следует отметить, что механизм их защитного действия связан с их адсорбцией на поверхности металлов или продуктов коррозии. В отношении нефтегазовых объектов почти с самого начала одними из наиболее распространённых и эффективных ИК и наводороживания сталей были азотсодержащие органические вещества. Особенно в присутствии  $H_2S$ , когда их высокие защитные свойства объясняются проявлением синергизма. Обычно ИК катионного типа имеют слабые защитные свойства в кислых средах. Однако, в  $H_2S$ -содержащих средах



их защитный эффект возрастает многократно. Особенности поведения аминов в этих средах позволили создать реагенты целевого назначения, проявляющие высокие защитные и технологические свойства в условиях транспортировки  $H_2S$ -содержащего газа. Хотя для газовых объектов разработка и подбор ИК начались в 1960-х годах для условий УКК [64], но с учетом развития химических технологии и промышленности тематика создания ИК остается актуальной и современной.

Как видно (таблица 4.1), ИК, применяемые на газовых объектах Краснодарского и Ставропольского краев, имели достаточно простой состав из доступных и выпускаемых в тот период химической промышленностью веществ [64, 201]. Преимущественно, это были ИК для УКК, но был и реагент И-1-А для  $H_2S$ -содержащих сред, т.к. в добываемой продукции на ряде газовых объектов Краснодарского края отмечалось наличие  $H_2S$ .

Например, в [64] отмечается, что активная основа ИК марки ИКСГ-1, кальциевые соли сульфокислот, образовывали в углеводороде коллоидные системы. Их мицеллы могли включать молекулы других веществ, создавая таким образом на поверхности металла гидрофобную пленку и препятствуя доступу агрессивного водного электролита к поверхности металла.

В качестве ИК для нефтегазовых объектов продолжают успешно использовать азотсодержащие органические соединения [202-205].

Одним из способов увеличения эффективности ингибиторной защиты и повышения ее универсальности является использование нескольких ингибирующих компонентов, обладающих синергетическим действием [206] или комбинированных ИК [207] на нефтегазовых объектах.

В условиях СВК ИК должны защищать не только от коррозионного разрушения, но и от наводороживания стали, чтобы обеспечить ее механические и прочностные свойства. Исследования показывают, что азотсодержащие соединения в таких условиях могут успешно ингибировать

оба опасных процесса: промышленно выпускаемые ингибиторы [208], производные триазола [209], амины [210] и др.

Таблица 4.1. - Состав ингибиторов коррозии по [201].

Наименование ингибитора	Состав	Растворитель	Предназначение
ИКСГ-1	На основе кислого гудрона и кальциевых солей: -масляно-смолистые вещества; -сульфоокислоты; - тяжелые смолы и асфальтены;	Углеводородный	Для защиты от УКК
КО	На основе кубовых остатков от производства жирных кислот: - неомыляемые вещества (спирты, кетоны и др.); - жирные кислоты; -уайт-спирит.	Углеводородный	Для защиты от УКК
СКТ-10	Крепитель смесевой, госсиполовая смола.	Углеводородный	Для защиты от УКК
ВЖС	Флотореагент, смесь высших жирных спиртов	Вода	Для защиты от УКК
И-1-А	Смесь алкилпиридинов	Углеводородный	Для защиты от СВК

Помимо вышеперечисленных контактных (жидкостных) ингибирующих составов, еще одним классом являются летучие ингибиторы коррозии (ЛИК),

которые способны самопроизвольно испаряться и достигать защищаемой поверхности и физико-химические основы применения которых исследованы Н.Н. Андреевым и Ю.И. Кузнецовым [211]. Наибольшее применение ЛИК получили для защиты от атмосферной коррозии. Одним из требований для их использования является герметичность пространства, где расположены объекты защиты. С учетом этого на нефтегазовых объектах ЛИК имеют достаточно ограниченное применение, например, для защиты верхней образующей емкостей хранения углеводородов, где может происходить испарение влаги и коррозионных компонентов. Существует опыт разработки ЛИК для защиты от СВК [46] и от УКК [212]. Возможно комбинированное использование смеси ЛИК и контактного (водорастворимого) ИК, каждый из которых будет защищать в своей фазе – паровой и жидкой соответственно.

Известно [213], что соединения с повышенной гидрофобностью могут быть более склонны к накоплению в живых организмах по сравнению с менее гидрофобными аналогами. Традиционные азотсодержащие ИК, особенно с большими гидрофобными радикалами, могут быть более опасны, чем их гидрофильные гомологи. Поэтому на современном этапе новым направлением развития ИК является использование так называемых «зеленых» реагентов, к которым можно отнести природные экстракты растений или экологически чистые (безвредные) органические соединения. Многие из них по своей природе являются биоразлагаемыми соединениями, что также является их преимуществом. Авторы [214] связывают бурный рост «зеленых» ИК в последние десятилетия с развитием химического синтеза, который позволяет проводить мультикомпонентные реакции синтеза, что упрощает и делает более доступным синтез новых органических соединений, в том числе и экологически безопасных по своей химической природе.

В [215] отмечается, что в связи с ужесточением экологических норм и требований, особенно для морских объектов, производители разрабатывают, а потребители, нефтегазовые компании, используют «зеленые» ИК для защиты

от УКК. В качестве примера авторы приводят газовые объекты в Северном море, для которых были проведены испытания на углеродистой стали С1018 в 3% хлориде натрия (без и с добавкой 20% углеводородной фазы, нефти) при 20 и 70 °С и концентрация ИК ( $C_{ИК}$ ) 25 и 100 ppm. Были испытаны 5 промышленно выпускаемых ИК от трех разных производителей химических реагентов. Судя по опубликованным данным, большинство ИК содержат обычные азотсодержащие вещества, которые используются и в традиционных (не «зеленых») ИК: этоксилированные соли жирных аминов в гликоле; полиамин; ацетат амина.

Возможно, они менее вредные вещества, по классу опасности, но такие же органические соединения содержатся во многих ИК. К «зеленым» реагентам можно отнести только один из рассмотренных ИК, который содержит в своем составе алкиламинокислоту и этиленгликоль. Видно [215], что в состав ИК добавляются гликоли, которые могут нивелировать недостаточную защитную эффективность азотсодержащих веществ, которые дополнительно должны смешиваться (растворяться) в гликолевых средах. Известно, что гликоли могут в некоторой степени ингибировать коррозию. К тому же, гликоли используются в качестве ингибиторов гидратообразования на морских объектах, что позволит таким «гликолевым» ИК лучше смешаться с эксплуатационной «гликолевой» средой.  $C_{ИК}$  в водной и в водно-углеводородной фазах незначительно влияет на защитные свойства ИК. Это может быть связано с тем, что все они являются водорастворимыми для того, чтобы растворяться в водно-гликолевой эксплуатационной среде. С повышением  $T$  эффективность (степень защиты,  $Z$ ) одного из изученных ИК незначительно увеличивается с 79 – 89 % до 89 – 94 % при 25 и 100 ppm соответственно. С увеличением динамического фактора защитные характеристики трех ИК не менялись, а у двух остальных – уменьшались, что, по мнению авторов, может быть связано с разной степенью их растворимости в водном электролит. Менее растворимым реагентам сложнее создавать

ингибиторную пленку на поверхности стали с увеличением скорости перемешивания.

Об исследованиях ингибирующих свойств в нейтральных средах (растворах NaCl) сахаридов, которые также позиционируются как «зеленые» химические реагенты, в последнее время сообщается во множестве исследований [216-217]. Однако, исследования [217] трех различных полисахаридов показали некоторую их эффективность при УКК, но  $Z$  была невысокой (не более 22 %).

Следует отметить, что одним из направлений придания большей экологичности является замена в синтезе ИК жирных масел химического происхождения (талловые и др.) на природные масла [218]. Схожий подход использовался в работе [219], которые приводят данные по синтезу «зеленого» ИК (на основе лимонной кислоты и имидазола) для защиты стали в нейтральной и кислых средах. По данным испытаний разработанный реагент оказался эффективен при защите от коррозии в растворе соляной кислоты и водном растворе NaCl.

Однако, следует отметить, что ограничивающими использование «зеленых» ИК факторами являются: узкие сегменты для их применения, недостаточная эффективность (по сравнению с «традиционными» химическими ингибиторами), дефицит исходного сырья, низкая стабильность либо во времени (при хранении), либо к воздействию кислорода воздуха, а также слабая термостабильность. Поэтому на нефтегазовых объектах такие экологически чистые соединения пока не нашли широкого распространения.

Как известно [220-221], кислотный раствор, применяемый в процессе интенсификации пласта минеральными кислотами (соляной, серной и др.), является коррозионно-агрессивной средой, требующей обязательно применения ИК. Широкое применение в качестве ингибиторов кислотной коррозии получили органические вещества различного класса: фурановые соединения [222], соли сульфатированных амидов олеиновой кислоты [223] и

другие азотсодержащие соединения. Механизм их ингибирующего действия связан с адсорбцией на поверхности стали и образованием прочной защитной пленки.

В растворах кислот сталь тоже может подвергаться как коррозии, так и наводороживанию. Поэтому применяемые ингибиторы кислотной коррозии должны защищать от обоих процессов [220]. Нужно учитывать, что не все используемые в ингибированной кислоте реагенты будут снижать скорость кислотной коррозии, но могут ее провоцировать и ускорять. Причиной высокой коррозионной активности может быть присутствие в составе ИК лигносульфонатов, добавляемых для замедления скорости взаимодействия кислоты с карбонатной породой. Отмечается, что по некоторым данным [224] технические сульфонаты при определенных условиях могут ускорять коррозию и снижать защитное действие ИК. Это связано с тем, что лигносульфонаты, во-первых, образуют растворимые комплексы с железом, а во-вторых, диспергируют образующиеся продукты коррозии, удаляя их с поверхности стали. Усугубляющим фактором являлось то, что выносимые в виде механических частиц продукты коррозии (соединения железа) становились стабилизаторами эмульсий «углеводород-вода» и препятствовали процессам деэмульсации в процессах переработки углеводородов. Происходило образование промежуточного слоя на границе раздела фаз «углеводород-вода», состоящего из тяжелых углеводородов и нерастворимых в воде соединений железа. Дополнительно на механических примесях оседал ИК, концентрация и соответственно эффективность которого снижалась в эксплуатационных средах.

Одним из наиболее исследованных направлений использования ранее упоминаемых, «зеленых», ИК, которые по химической природе относятся к природным органическим веществам, являются растворы кислот [225]. Среди них можно выделить: аминокислоты [226], растительные экстракты [227] и др. Большое количество примеров говорит, что пока приоритетной областью для

так называемых «зеленых» ИК являются именно растворы кислот. С учетом их высокой коррозивности мною вместе с другими сотрудниками ООО «Газпром ВНИИГАЗ» был разработан Р Газпром 9.3-047-2015 «Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии оборудования скважин при кислотных обработках» [228], который регламентирует технические требования к ингибиторам кислотной коррозии.

В связи с актуальностью вопросов внутренней коррозии и использования ИК для защиты от нее в нормативную документацию были внесены соответствующие разделы (при разработке новых документов) или разработаны стандарты, целиком посвященные данной тематике. Например, впервые в государственных стандартах, ГОСТ Р 58284-2018 [166] и ГОСТ Р 55990-2014 [165], появились разделы по оценке коррозивности эксплуатационных сред, по условиям проведения имитационных испытаний и использования ИК на нефтегазовых объектах. Более подробно процедуры реализации мер защиты газопроводов от внутренней коррозии описываются в корпоративных стандартах СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

Система стандартов в области внутренней коррозии, ингибиторной защиты и СКМ реализована в рамках сформированной структуры научно-технической документации по защите от коррозии объектов ПАО «Газпром» [229-230], которая включает разные способы (ЛКП, ЭХЗ, контроль коррозии и др.) по обеспечению бесперебойной и безопасной работы газовых объектов.

В условиях УКК важным является предотвращение начального этапа ее проявления, которые могут впоследствии развиться в локальные поражения. Основным оценочным фактором защитных свойств будет  $K$  в присутствии ИК, которая должны быть ниже 0,1 м/год. Основная функция ИК – предотвращать образование и протекание общей коррозии, на базе которой и могут происходить локализация данного разрушительного процесса.

Таким образом, в разработанных документах регламентированы основные вопросы применения ингибиторной защиты: технические

требования на ИК, вопросы проведения их испытаний и технология их применения. Рассмотрим их подробнее.

#### **4.1 Требования по технологическим и защитным свойствам ингибиторов коррозии**

Как было указано в разделе 3 к ИК, в дополнение к их защитному функционалу, предъявляются технологические требования. Их определение необходимо для исключения отрицательного влияния на технологические процессы подготовки и переработки углеводородного сырья на УППГ, УКППГ и ГПЗ. Поэтому исследование таких показателей как растворимость, влияние на разделение эмульсии «газовый конденсат - вода» (водо-конденсатная смесь, ВКС) на соответствие техническим требованиям имеет важное значение.

Важность технологических свойств при выборе ИК подтверждает долговременный опыт применения ингибиторной защиты на газовых объектах. Еще в 1970-е годы при их подборе для объектов Краснодарского края основным критерием отсева реагентов были не защитные свойства (большинство обладало хорошими или высокими защитными свойствами), а их технологические недостатки (несоответствия по технологическим свойствам), в том числе и по эмульсеобразованию.

Как видно, выбор способа борьбы с эмульсией зависит от исходной причины данного явления (таблица 4.2). Анализ опыта эксплуатации свидетельствует, что можно выделить следующие данные о возможных причинах эмульсеобразования (ПАВ, эмульгаторы и др.) и путях их решения (химические, термические и др.).



Таблица 4.2 - Причины и пути решения проблем эмульсообразования

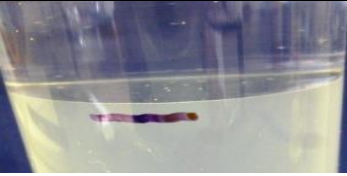

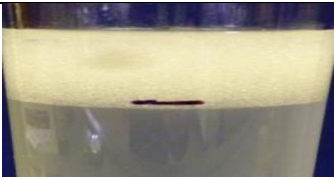


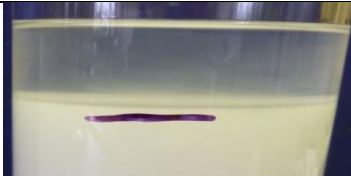
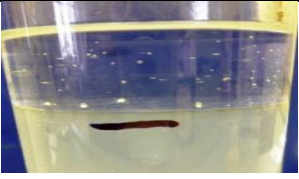
№	Причины	Пути решения
1.	Высокие $S_{ик}$ в продукции, что обычно бывает на объектах с низким конденсатным фактором и высокой коррозивностью.	- Уменьшение $S_{ик}$ ; - Добавление деэмульгатора либо в сам ИК, либо на УКПГ, например, перед разделителем ВКС или др.
2.	Интенсивное перемешивание ВКС в трубопроводе / на УКПГ в конечных точках перед разделителем ВКС.	Регулирование интенсивности перемешивания ВКС
3.	Присутствие в углеводородном конденсате высокомолекулярных, твердых парафинов, особенно при пониженных температурах ВКС	Поддерживать повышенную $T$ при разделении ВКС
4.	Присутствие механических примесей (продуктов коррозии и др.) в среде.	Контроль содержания механических примесей (продуктов коррозии и др.). Обеспечение защиты для предотвращения образования продуктов коррозии
5.	Низкое содержание метанола в водометанольном растворе (ВМР) и попадания конденсата в ВМР	Контроль содержания метанола в ВМР и попадания конденсата в ВМР

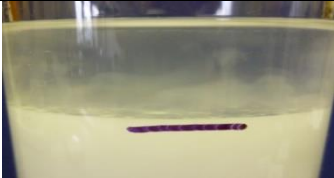
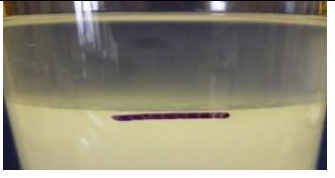



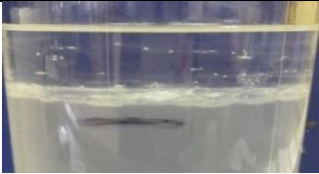
В условиях действующего объекта нередко возможным способом является применение деэмульгаторов. Проведенные в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» испытания показали, что их добавление может позитивно

сказаться на разрушении эмульсии в присутствии ИК (таблица 4.3). Было исследовано влияние деэмульгатора на время расслоения эмульсии «водный раствор или водно-спиртовой (в качестве спиртовой составляющей – изопропиловый спирт, ИПС) раствор (ВСП) в смеси с углеводородной фазой (керосин)». В смесь были добавлены 4 промышленных азотсодержащих ИК с  $C_{ИК} 500 \text{ мг/дм}^3$ . При образовании эмульсии в смесь добавлялся деэмульгатор в концентрации ( $C_{деэм}$ )  $50 \text{ мг/дм}^3$ . Видно (таблица 4.3), что наличие спиртовой составляющей (25%) в водной среде позитивно влияет на результат: у Ингибиторов 2 и 4 с водной фазой эмульсия образуется, а с водно-спиртовой – нет. Однако, у Ингибитора 1 добавление спирта в водную фазу приводит к образованию слоя пены (полного разделения фаз не происходит). Во всех случаях неполного разделения фаз, добавление деэмульгатора приводит к улучшению ситуации, как с водной фазой, так и с ВСП. У Ингибитора 4 происходит разделение стойкой эмульсии, но сохраняется промежуточный слой неразделённых фаз. У Ингибитора 3 в обоих случаях эмульсионный слой не образовывался и применение деэмульгатора не требовалось.

Таблица 4.3 - Влияние деэмульгатора на время расслоения эмульсии водный раствор (ВСП, соотношение 75 % : 25 %) / керосин (соотношение 80 % : 20 %) при  $C_{ИК} = 500 \text{ мг/дм}^3$ .

Среда	$C_{деэм}, \text{ мг/дм}^3$	
	0	50
Без ингибитора коррозии		
Водный раствор/керосин	 <p>4 минуты 50 с, водная фаза мутная</p>	Не применялся, т.к. происходило расслоение

ВСП/керосин	 3 минуты 15 с, водная фаза мутная	Не применялся, т.к. происходило расслоение
Ингибитор 1		
Водный раствор/керосин	 50 с, водная фаза мутная	Не применялся, т.к. происходило расслоение
ВСП/керосин	 Плотная пена держится более 10 минут	 После добавления деэмульгатора в течении 7 минут пена исчезает
Ингибитор 2		
Водный раствор/керосин	 Эмульсия не расслаивается более 10 минут	 5 минут 20 с, ГРФ с пузырями, водная фаза мутная
ВСП/керосин	 3 минуты 15 с, водная фаза мутная	Не применялся, т.к. происходило расслоение

	Расслоение через 3 минуты 35 с, ГРФ чистая смещение 1 мм, водная фаза мутная	
Ингибитор 3		
Водный раствор/керосин	 4 минут 50 с, водная фаза мутная	 В течении 10 минут без изменений
ВСП/керосин	 4 минут 15 с, ГРФ чистая смещение 1 мм, водная фаза мутная	Не применялся, т.к. происходило расслоение
Ингибитор 4		
Водный раствор/керосин	 Более 10 минут устойчивая эмульсия	 Промежуточный слой около 25 мм держится более 10 минут
ВСП/керосин	 В течении 5 минут происходит раздел фаз	Не применялся, т.к. происходило расслоение

Для оценки влияния ИК на разделение эмульсии «углеводород-вода» проводится исследование на этапе его подбора и проведения входного контроля. Однако, в лабораторных условиях точно воспроизвести эксплуатационные условия (состав сред,  $T$  и пр.) не представляется возможным. Поэтому решение этой проблемы возможно, как было указано выше, с использованием различных технических решений – использование деэмульгатора, повышение  $T$  среды и др.

Сам по себе деэмульгатор обладает слабо выраженным ингибирующим действием. Но даже наличие такого действия не гарантирует его положительного влияния на ИК или его эффект может быть незначительным. Большинство ИК сохраняют свое высокое защитное действие при добавлении в среду деэмульгатора. На некоторые реагенты, к сожалению, снижают свою эффективность в присутствии деэмульгатора, что неизбежно приводит к невозможности совместного их использования. А в ряде сред деэмульгатор может даже стимулировать коррозионные процессы. В таких случаях  $Z$  применяемого ИК может резко снижаться, несмотря на то, что реагент в отсутствие деэмульгатора показывает высокие защитные свойства. Такое же разнонаправленное действие наблюдается при совместном использовании ингибиторов солеотложений и коррозии [231]. Эти результаты указывают на важность анализа совместного влияния применяемых химических реагентов, для исключения возможного отрицательного воздействия их на течение технологических или защитных процессов.

При подготовке газа к транспорту производится сепарационное разделение жидкой ВКС с отделением ее углеводородной части. Присутствие ИК не должно замедлять процесс сепарации ВКС. Иначе будут происходить потери углеводородного конденсата и нарушаться технологические режимы работы сепарационных установок. Для обеспечения защитных свойств и адсорбции на стали активная основа ингибитора должна быть ПАВ. Однако, как отмечалось ранее, ПАВ могут вызывать негативные последствия в виде

эмульсии. Поэтому в ИК должен быть соблюден баланс защитных и технологических параметров. Для этого в него либо могут добавляться деэмульгаторы, которые будут понижать вероятность образования эмульсии, либо будут включаться соединения, обладающие меньшими поверхностно-активными свойствами, но обладающие достаточными защитными характеристиками [129].

Безусловно, основное предназначение ИК в том, что он должен защищать от коррозии. Согласно требований ГОСТ Р 55990-2014 [165], ГОСТ Р 58284-2018 [166] и СТО Газпром 9.3-028-2014 [232], ИК должен обеспечивать, чтобы  $K$  была бы не выше 0,1 мм/год. Значение  $Z$  у ИК должна быть не менее 85% по СТО Газпром 9.3-028-2014 [232].

#### **4.2 Анализ технологий применения ингибиторов коррозии**

Успешность и эффективность ингибиторной защиты во многом зависит от правильности выбора, как самого ингибирующего реагента для условий конкретного объекта, так и технологии его подачи в коррозионную среду. В связи с этим были проведены нижеприведенные анализ и оценка основных ингибиторных технологий, применяемых для обеспечения работоспособности газопроводов [233].

По принципу подачи возможными применяемыми технологиями ингибиторной защиты являются непрерывное дозирование реагента в эксплуатационные среды или технология периодической ингибиторной обработки.

Первый способ непрерывного дозирования ИК в эксплуатационные среды потенциально способен обеспечивать наиболее ровное распределение ИК в потоке сред и на поверхности трубы. В таком случае эффективность ингибиторной защиты обеспечивается постоянной подачей реагента и при поддержании равномерной подачи реагента периоды «недозащиты» и «перезащиты» минимизированы. На фоне более ровной коррозионной ситуации

в газопроводе легче отслеживать временные изменения и производить корректировку технологии ингибиторной обработки. Определить заранее место и время образования очагов локальной УКК в продолжительной трубопроводной системе представляется невозможным. Режим постоянной подачи и присутствия ИК внутри газопровода позволит своевременно воздействовать и защитить стальную незащищенную поверхность, например, в местах удаления продуктов коррозии, адсорбировавшись на стали и образовав защитный ингибирующий слой. Данный способ непрерывного дозирования ИК в эксплуатационные среды является основным и наиболее предпочтительным при защите в условиях УКК, позволяющим ограничить протекание не только равномерной, но и, в первую очередь, локальной коррозии на газопроводе.

Если НКТ изготовлено из коррозионно-стойкой стали, как на УНГКМ (ачимовские отложения) и для нее не требуется применения ИК, то его постоянная дозировка в поток транспортируемых углеводородов по ингибиторопроводам является достаточной для защиты всей трубопроводной системы. В случае, если требуется защита НКТ от УКК, то это может быть осуществлено либо закачкой ИК в пласт, либо его постоянной подачей через затрубное пространство с последующим дозированием через ингибиторный клапан [233].

Но закачка ИК в пласт имеет существенные ограничения в использовании и может привести к негативным последствиям. Невозможно контролировать и регулировать равномерный вынос реагента из пласта. Введение ИК недопустимо в сильно-трещиноватых пластах, где он будет безвозвратно утерян, а также в пластах с низкой пористостью и проницаемостью. Недостатком этого метода является также возможное влияние ИК на дебит скважины, что может привести к потере объемов газа. Неправильно выбранный ИК может образовать эмульсию при транспортировке в трубопроводной системе, сильно ограничив этим работу

газового объекта. Еще одним недостатком может быть вымывание породы закачиваемым РИК: если порода представляет собой, например, рыхлый песчаник, то может происходить вынос механических частиц песка. Выбор метода закачки ИК в пласт следует осуществлять осторожно: с учетом всех возможных потенциальных опасностей, чтобы не ухудшить эксплуатационные характеристики работы газового объекта [233].

Дополнительным способом является технология периодических обработок РИК защищаемой поверхности трубы. РИК выдерживается в трубопроводе необходимое время, которое определяется в процессе испытаний, для адсорбции на стальной поверхности и образования сплошной плёнки.

Выбор ИК определяется не только показателем  $K$ , но и продолжительностью защитного действия. Определение периода времени, в течение которого ингибиторная пленка сохраняет свои защитные свойства, имеет практическое значение при выборе технологии ингибирования и периодичности проведения работ. В частности, ИК для периодической обработки должны обладать последействием, т.е. способностью заданное время сохранять устойчивую защитную пленку без дополнительного его дозирования в течение этого времени [233].

Учет условий эксплуатации и выбор технологии ингибирования является важным при планировании экспериментов по подбору ИК. Основным в комплексе работ при их исследовании, среди других видов испытаний, как по своему количеству, так и по разнообразию применяемых методов, являются лабораторные испытания. Подбор ИК для постоянной дозировки основан на комплексном определении защитных и технологических свойств и проводится по разработанному СТО Газпром 9.3-007-2010 [234]. Опыт ООО «Газпром ВНИИГАЗ» по лабораторному тестированию с целью отбора ИК для последующих эксплуатационных испытаний был отражен в нашей работе [235]. Подобранные нами таким путем ИК были успешно внедрены и



применяются для защиты от УКК на БНГКМ [27], ЮНГКМ [236] и УНГКМ [28].

Более сложной и в то же время актуальной задачей является подбор пленкообразующих ИК, обладающих существенным последствием. Основная опасность при их выборе для периодической обработки – возможное образование несплошностей в сформированной ингибиторной пленке после обработки из-за ее нестойкости в условиях эксплуатации. Это может привести к усилению скорости развития коррозионных дефектов в местах отсутствия пленки ИК. Локальная коррозия (в случае недостаточно эффективного реагента, неспособного создать прочную и долговременную ингибиторную пленку) может быть больше, чем в отсутствии ИК.

Обычные ИК, предназначенные для постоянной дозировки, также могут обладать определенными, преимущественно непродолжительными пленкообразующими свойствами. Создание пленки ИК на стальной поверхности, является основным защитным механизмом ингибиторной защиты: поэтому неудивительно, что при постоянной подаче также формируется ингибиторная пленка, но она требует постоянного присутствия необходимого количества реагента в эксплуатационной среде. В таблице 4.4 приведены данные по испытанию такого реагента (Ингибитора А) в водном электролите при постоянном барботировании и присутствии  $\text{CO}_2$ .

Таблица 4.4. Зависимость  $K$  стали от технологии ингибиторной обработки Ингибитором А [233].

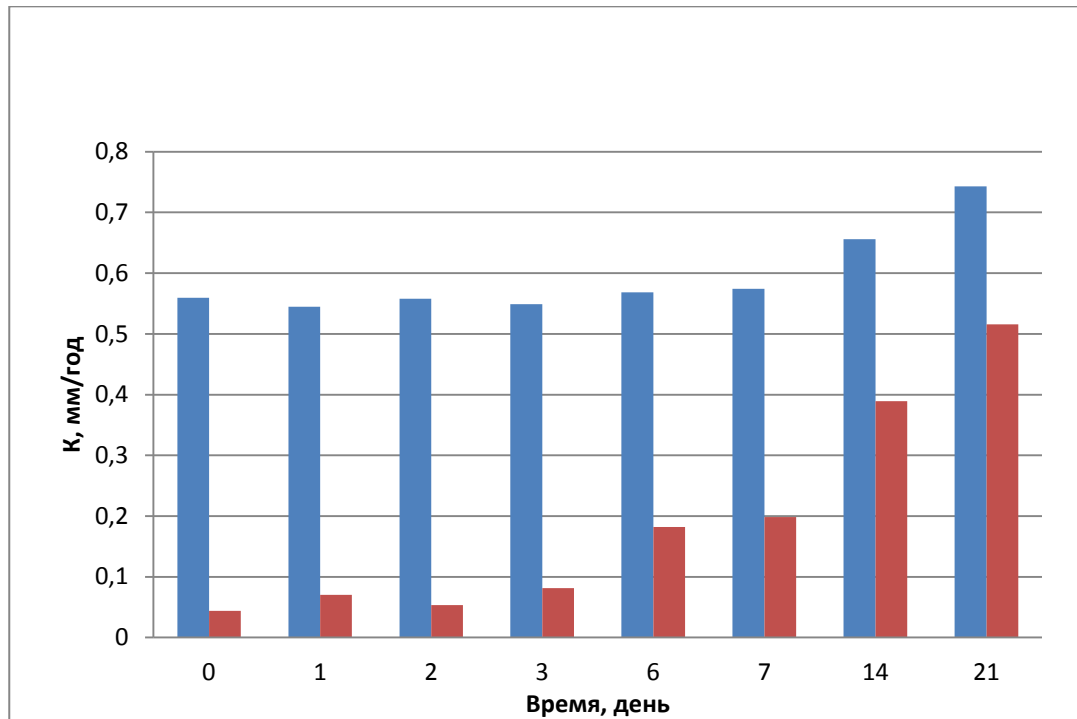
Технология подачи ИК	$K$ , мм/год
Постоянная подача, $C_{ик}$ 100 мг/л	0,1
Ингибиторная пленка, 10% РИК	0,25
Ингибиторная пленка, 20% РИК	0,17
Комбинирование: ингибиторная пленка (20% РИК) + постоянная подача 100 мг/л ИК	0,11

Из таблицы 4.4. видно, что при постоянном дозировании Ингибитора А ( $C_{ик}$  в водной среде 100 мг/л)  $K$  наиболее низкая (0,1 мм/год). При нанесении ингибиторной пленки из 10 % РИК  $K$  достигает 0,25 мм/год. При увеличении РИК до 20%  $Z$  создаваемой пленки возрастает:  $K$  снижается до 0,17 мм/год. При совместном применении постоянного дозирования ИК и ингибиторной пленки не происходит синергетического эффекта увеличения защитных свойств. По-видимому, Ингибитор А не способен создать хорошо адсорбированную и плотноупакованную пленку на поверхности стали (таблица 4.4).

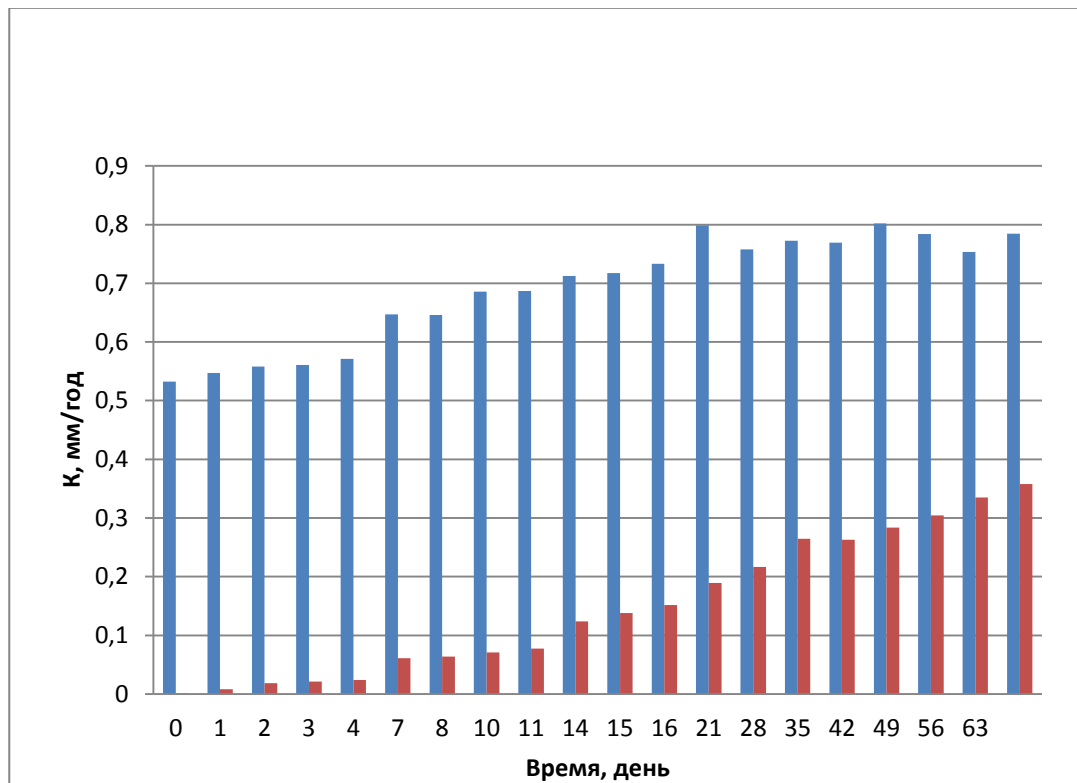
Для оценки устойчивости ингибиторных пленок может быть результативен метод LPR по СТО Газпром 9.3-007-2010 [234]. Стальные образцы с нанесенной пленкой ИК помещают в модель водной фазы, через которую продувают  $CO_2$ , и выдерживают при перемешивании. Необходимо ежедневно обновлять водную среду, насыщенную  $CO_2$ , замещая использованную среду на новую свежую. Такие условия наиболее полно моделируют реальные эксплуатационные условия. В результате оценивается  $K$  в условиях десорбции ингибиторной пленки. Наиболее стойкой является пленка, которая сохраняет свои защитные свойства на протяжении более продолжительного времени.

На рисунке 4.1 приведены данные по таким испытаниям Ингибитора Б и Ингибитора В.

Видно, что Ингибитор Б менее эффективен и не обладает защитным последствием: уже через 6 - 7 дней  $K$  составляет 0,2 мм/год; через 14 дней она достигает 0,4 мм/год. Происходит быстрая десорбция ингибитора 2 в условиях УКК в водной среде. В то же время ингибитор В более устойчив к агрессивному воздействию УКК в водном электролите:  $K$  0,18 мм/год достигается через 21 дней, а 0,3 мм/год - только через 56 дней.



а



б

Рисунок 4.1 - Зависимость  $K$  от времени для Ингибитора Б (а) и Ингибитора В (б): синий столбец – без ИК; красный столбец – с ИК [233].

Поддержание  $K$  на низком уровне позволяет предотвращать развитие локальных коррозионных дефектов, что является главной задачей ингибиторной защиты в условиях УКК.

Поэтому для правильного выбора технологии ингибиторной защиты важным является этап эксплуатационных испытаний, т.к. он позволит подтвердить или, при необходимости, откорректировать дозировку ИК, необходимую для обеспечения эффективной защиты от УКК.

В разработанном СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] приведены данные о двух основных применяемых технологиях ингибиторной защиты от коррозии: непрерывное дозирование ИК и технология периодической ингибиторной обработки. Рекомендации СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] позволяют подобрать наиболее эффективный метод ингибирования для газопроводов месторождений.

По результатам замеров значений  $C_{ик}$  в пробах жидкости из газопроводов или уже на установках и аппаратах УКПГ/УППГ, можно судить насколько успешно реагент доходит до конца трубопроводной системы.

При выборе места закачки РИК руководствуются выбранной технологией ингибиторной обработки и расположением ингибиторопроводов, которое используется для закачки ИК. Технология ингибиторной обработки должна обеспечивать защиту в полном объеме, следовательно, пункты закачки ИК должны обеспечивать его доступ до всех частей газопровода. Планирование распределения пунктов ввода ИК совместно с распределением узлов контроля коррозии системы коррозионного мониторинга способно обеспечить постоянный и надежный контроль эффективности мер по поддержанию работоспособности газопроводов.

Снижение  $K_{общ.}$  и поддержание её на уровне менее 0,1 мм/год для пленкообразующих ИК было установлено при проведении продолжительных испытаний в водной фазе при перемешивании для ряда ингибиторов коррозии. Несмотря на значительное снижение  $K_{общ.}$  на образцах с пленкой ряда ИК был

отмечен локальный характер протекания коррозии (точечные коррозионные повреждения). Так, наибольшая локализация коррозии наблюдалась для образцов с пленкой одного из ИК: через 28 суток экспозиции образцов в коррозионной среде отмечено образование единичных точечных повреждений, а спустя 56 суток коррозия уже имела ярко выраженный язвенный характер. Локализация коррозии в присутствии ИК может быть вызвана частичным разрушением ингибиторной пленки вследствие его десорбции, вызванной воздействием компонентов и движением коррозионной среды. Однако, для ряда реагентов нанесение ИК в виде пленки позволяет обеспечить многократное снижение  $K_{общ}$  и поддерживать её на протяжении всего эксперимента. Но не все из испытанных промышленно выпускаемых ИК оказались достаточно эффективны при защите, особенно от локальной коррозии. Корректировка и совершенствование их составов по результатам испытаний позволит создать в дальнейшем реагенты, обеспечивающие более длительное защитное последствие ингибиторных пленок в условиях УКК.

Периодические ингибиторные обработки с созданием ингибиторной пленки не являются редкостью и имеют применение, в том числе и на газовых объектах. Достаточно продолжительный опыт использования такого метода ингибиторной защиты имеется на АГКМ и ОНГКМ, где РИК пропускается (проталкивается) одним или двумя поршнями по трубопроводу и преимущественно используется на прямолинейных участках. Наибольшее распространение такой метод ингибиторной обработки используется для защиты шлейфов-трубопроводов на АГКМ [39] и ОНГКМ [40].

В условиях рассматриваемой УКК таких благоприятных, как сульфидный мостик при СВК, для адсорбции ингибиторных пленок условий не будет возникать. Наоборот, может возникать конкурентная адсорбция между ИК и продуктов коррозии (карбоната железа). По-видимому, это является одной из причин меньшего распространения технологии

периодической ингибиторной обработки на газовых объектах с проблемами УКК.

Об испытаниях пленок ИК в условиях УКК сообщается в [237]. По данным замеров методом LPR пленки двух ИК способны сохранять свое защитное последствие до 15 суток в водной среде, насыщенной  $\text{CO}_2$ . В другой работе [212] сообщается, что на их эффективность положительно влияет повышение  $C_{ИК}$  в растворе, где формируются пленки ИК. Идентичные замеры в автоклавных условиях показали, что Z пленки этого же ИК может сохраняться до 1000 час.

Исследования авторов [238] трех промышленно применяемых пленкообразующих ИК, содержащих производные аминов и амидоимидазолинов, а также либо жирные кислоты (реагенты «А» и «В»), либо производные тиазолов (реагент «С»), выявили определенные факторы, которые следует учитывать при подборе таких реагентов. Толщина пленок, которая составила 2 - 4 мкм («В» и «С») и до 8 мкм для реагента «А», зависит от вязкости ИК. У товарной формы реагентов «А» и «В» вязкости отличались в 4 раза и составляли 17,9 и 4,4 мПа·с, что соответственно влияло на толщину слоев ИК (8 и 3 мкм). При разбавлении обоих растворов углеводородным растворителем в 2 и 3 раза их вязкость снизилась: у «А» до 6,8 и 3,3 мПа·с, у реагента «В» до 3,2 и 3,1 мПа·с. Измерения толщины данных пленок ИК после статических и динамических коррозионных испытаний при УКК показали, что у реагента «В» слой ИК неравномерный и наиболее подвержен воздействию движущейся среды. Изначально она была неравномерна по толщине, с кластерами (глобулами) ИК в статических условиях на поверхности стали, которые в динамике сглаживались и уменьшались в толщине, как бы «расплющивая» по поверхности капли ИК. Вышеуказанные факторы привели к тому, что после испытаний только 60 % поверхности стали были покрыты реагентом «В». Пленка реагента «А» была более равномерно расположена на поверхности стали (до 80 % сохранилось после испытаний) с отдельными

неоднородностями в ней (в статических условиях), которые несколько увеличивались в динамических условиях. Реагент «С» показал наибольшую стабильность пленки, которая сохранилась на 100 % стальной поверхности после испытаний, несмотря на наименьшую изначальную толщину (3 - 4 мкм). Это подтверждает, что толщина слоя ИК не является основным параметром, влияющим на защиту стали. Важным является стойкость ингибиторной пленки в динамических условиях, что следует реализовать в методическом подходе к выбору типов и способов испытаний [239]. В условиях интенсивного движения потока среды в трубопроводе может сорвать плохо сцепленную с металлом пленку ИК. Например, в [240] приводятся данные об эффективности пленкообразующего имидазолинового ИК в статических условиях:  $K_{общ.} = 0,024$  мм/год (питтинг отсутствовал). Но испытания этого же ИК в условиях перемешивания показали, что при сохранении  $K_{общ.}$  на уровне 0,02 мм/год, возникала  $K_{лок.}$  до 2,5 мм/год.

В [241] отмечается, что на поздних стадиях эксплуатации газовых объектов Краснодарского края наблюдается снижение  $Z$ , которая была обустроена на закачку ИК в пласт. Уменьшение  $P$  приводило к пониженному выносу ИК и снижению защиты трубопроводной системы, что следует учитывать при планировании и проектировании системы ингибиторной защиты.

Вышеописанные схемы подачи ИК в газопроводы предусматривали использование реагентов в виде жидкости. Одним из дополнительных способов является подача ИК в капсулах, которые содержат в своем составе ингибирующий реагент [242], но он не получил широкого распространения. Очевидно, что одним из ограничений применения капсул с ИК является необходимость наличия водной фазы, в которой бы растворялась капсула, высвобождая защитный реагент. Оставшиеся нерастворимыми капсулы могут привести к шламообразованию и проблемам, например, на фильтрах насосов. При использовании таких реагентов необходимо просчитывать, чтобы ИК и

его матрица полностью растворились за время прохождения по трубопроводной системе. В связи с этим, основной их областью применения могут являться нефтяные объекты с высокой обводненностью. На газовых скважинах капсулы с ИК неприменимы, из-за отсутствия жидкой фазы, которая бы играла роль носителя и растворителя этих капсул.

#### **4.3 Показатели и оценка эффективности ингибиторов коррозии**

Как уже отмечалось выше, еще в середине 60-х гг. прошлого века на газоконденсатных месторождениях Краснодарского края впервые в отечественной практике было проведено ингибирование нескольких скважин.

Однако, в период пионерского внедрения ИК перед учеными уже вставали серьезные проблемы их негативного влияния на технологические свойства добываемой продукции. Одним из наиболее распространенных недостатков для применяемых ИК (марок И-1-А, ИКСГ-1, КО и др.) было повышенное содержание смол. Так, в [243] отмечается, что ингибирование скважин Краснодарского края привело к увеличению содержания смол в газовом конденсате более чем в 2 раза, резко ухудшив его товарные качества. Поэтому именно в те годы начали проводиться активные исследования по поиску эффективных замедлителей коррозии и параллельно этому происходило формирование необходимых и достаточных технических требований к ним. Легезин Н.Е. еще в 1975 году опубликовал одну из первых работ, посвященную техническим требованиям к ИК именно для газовой промышленности [244]. В своих работах он обращал внимание, что номенклатура применяемых в то время ИК сравнительно невелика: на объектах с УКК используются отечественные реагенты ИКСГ-1 и КО, а с СВК – отечественные АНПО и И-1-А и импортный Виско-904 [245]. Синтез и подбор ИК развивался в соответствии с потребностями нефтегазовых объектов, возможностей химической промышленности и развитием новых научных подходов в коррозионной науке [246].



В одной из последующих работ [247] применительно к реагентам для СВК на АГКМ и ОНГКМ отмечается, что они должны соответствовать ряду защитных и технологических требований. По данным [258], ИК должен обеспечивать  $Z \geq 85$  % от сероводородного охрупчивания, измеренную методом «перегиба» образцов. По мнению авторов [248], при разработке ИК к основным его показателям следует отнести являются: плотность, температура замерзания, массовая доля активного вещества, защитные свойства.

На основании опыта эксплуатации ингибиторной защиты на газовых объектах был разработан стандарт с требованиями к ИК: СТО Газпром 029 – 2007 «Положение о допуске ингибиторов коррозии к применению в ОАО «Газпром»» [249]. В 2014 году требования к ИК мною вместе с коллегами были доработаны, уточнены и расширены: был создан СТО Газпром 9.3-028-2014 [232]. В разработанном стандарте были предложены технические требования к ИК (таблица 4.5).

Согласно СТО Газпром 9.3-028-2014 [232] ИК по степени воздействия на организм человека должны иметь класс опасности не ниже 3-го. Следует отметить, что ИК при хранении могут снижать свои защитные свойства [250-251], в связи с чем в СТО Газпром 9.3-028-2014 [232] были прописаны требования по сроку хранения (до 2 лет), в течение которого он должен сохранять свои свойства неизменными. Для подтверждения возможности применения его после гарантийного срока требуется проведения повторного входного контроля, который должен определить сохранность показателей ИК необходимым техническим требованиям.

ИК должен быть термостабилен (сохранять свои защитные и технологические показатели после высокотемпературного воздействия). Показатель «термостабильность» определяется только для ИК, которые в процессе применения подвергаются термическому действию, например, для газового объекта, где повышенные эксплуатационные  $T$ .

Таблица 4.5 - Технические требования к ИК по СТО Газпром 9.3-028-2014 [232]

Наименование показателя	Значение
Вязкость кинематическая, мм <sup>2</sup> /с	От 10 до 50
<i>T</i> застывания, °С, не выше	Минус 35
Растворимость углеводородорастворимых ИК в спирте стабильном конденсате в воде	Полная
	Полная
	Устойчивая эмульсия
Растворимость водорастворимых ИК в спирте стабильном конденсате в воде	Полная
	Устойчивая эмульсия
	Полная
Времени полного расслоения эмульсии «газовый конденсат–пластовая вода» в присутствии ИК, мин, не более	10
Пенные характеристики (пенообразование растворов адсорбентов), мм, не более	25
Время жизни пены (стабильность пены) в присутствии ингибиторов коррозии, сек, не более	15
<i>K</i> в присутствии ИК, мм/год, не более	0,1
Защитная эффективность (степень защиты) от общей коррозии, %, не менее	85
Защитная эффективность (степень защиты) от охрупчивания, %, не менее	70

В условиях газового объекта, помимо ИК, могут применяться другие химические составы и соединения, что делает актуальным требование на проверку их совместимости, которая регламентирована в СТО Газпром 9.3-028-2014 [232]. Применение совместно с ИК деэмульгаторов, ингибиторов

солеотложения и других реагентов не должно негативно влиять (приводить к осадкообразованию и др.) и снижать эффективность действия каждого из них.

Для эффективной защиты ИК должен равномерно доставляться по всей внутренней стальной поверхности при контакте с агрессивными средами. Основным агентом-поставщиком при технологиях ингибирования является сама эксплуатационная среда, что означает растворимости или диспергируемости ИК в ней. Поэтому важным технологическим свойством ИК является способность растворяться и защищать в различных технологических жидкостях. Как отмечалось ранее, основными средами являются углеводород и водный (водно-спиртовой/водно-гликолевый) раствор, в которых и следует тестировать ИК.

Реагенты с нефтяных объектов не получится использовать на газовых без модификации: активная основа ИК может оставаться прежней, но необходимы добавки, определяющие его технологические параметры: растворимость,  $T$  застывания, склонность к образованию эмульсии и др. Поскольку условия эксплуатации газовых объектов отличаются друг от друга, то это также влияет на требования к ИК. Исходя из специфических условий эксплуатации газового объекта, перечень технических требований к ИК может быть изменен или дополнен.

Однако, при выборе ИК следует учитывать его возможное влияние не только на газопроводы, но и на последующих участках по переработке коррозионно-активного газа. Как было рассмотрено в главе 1, на данных объектах в присутствии химических реагентов (ИК и др.), могут возникать технологические проблемы. Наиболее типичные примеры технологических осложнений, к которым может привести применение ИК без полноценной предварительной проверки его характеристик приведены на рисунке 4.2.










Наименование	Фотографии		
Отсутствие растворимости			
Выпадение осадков при низких $T$			
Эмульсообразование в присутствии ИК			

Рисунок 4.2 - Типичные примеры технологических осложнений при применении ИК

ИК, применяемые при эксплуатации на газовых объектах, должны удовлетворять ряду защитных и технологических требований:

- они должны быть растворимыми или диспергируемыми по крайней мере в одном из растворителей (вода или минерализованная среда; спирт; углеводороды);
- они не должны образовывать эмульсии в смеси воды и конденсата;
- они должны обеспечивать высокий  $Z$ ;
- они должны предотвращать образование локальных дефектов;
- ни должны быть устойчивы к низким  $T$ ;
- они должны быть нетоксичными;

- они должны иметь существенное последствие.

Полученные по данным коррозионного мониторинга показатели используются для оценки эффективности системы ингибирования.

Предложенные показатели для оценки эффективности ИК представлены в таблице 4.6.

Согласно ГОСТ 9.502 [168] и СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] принята следующая оценка по получаемым данным  $K$ :

- при  $K$  ниже 0,1 мм/год объекты находятся в области значений, характеризующих коррозионную активность как низкую, а коррозионную стойкость металла в данной среде как повышено устойчивую;

- при  $K$  выше 0,1 мм/год объекты находятся в области значений, характеризующих коррозионную активность как высокую, а коррозионную стойкость металла в данной среде как пониженно устойчивую.

Таблица 4.6 - Показатели, используемые при оценке эффективности ИК

№	Показатель	Методы контроля	Характеристика	Значение показателя
1.	$K$ в присутствии и ингибитора	Образцы-свидетели; ER-датчики	Снижение $K$ трубопроводов определяют по снижению скорости гравиметрических образцов - свидетелей (дополнительно - с помощью ER-датчиков.)	Не более 0,1 мм/год по [71, 165-166, 232]
2.	$Z$ в присутствии и ИК	Расчетная величина по данным контроля $K$	Показывает степень снижения $K$ при ингибировании	Не менее 85 % по [232]
3.	Потеря толщины стенки	Методы неразрушающего контроля	По изменению толщины стенки за известный период времени	$K$ по данным неразрушающего контроля - не более

	трубопрово да		рассчитывают фактическую трубопровода	К	0,1 мм/год; потеря толщины стенки - не более допуска на коррозию или допустимого утонения стенки трубы
4.	Остаточная $C_{ик}$ на конечном участке трубопрово да	Определяется в соответствии с методикой производителя ИК	Позволяет подтвердить наличие и определить количество ИК в коррозионной среде в конечной точке трубопровода		Не менее минимальной защитной концентрации (100 мг/л или др.)
5.	Содержание растворенн ого железа	Определяется в соответствии с общепринятым и методиками	Позволяет подтвердить или не подтвердить протекание коррозии, показателем которого является присутствие растворенного в воде в процессе коррозии железа		Не выше значений, определенных при эксплуата- ционных испытаниях ИК. Допускается повышение до 30-50 мг/л (без тенденции к росту)

Применение ИК должно обеспечивать снижение  $K$  по замерам образцов-свидетелей / ER-датчиков до требуемого значения (не более 0,1 мм/год), и соответствующее ограничение коррозии трубопроводов. Следует отметить, что данные замеров по образцам-свидетелям и ER-датчикам могут отличаться из-за особенностей обоих методов (гравиметрический и по электрическому

сопротивлению). В качестве опорного значения должны приниматься данные по  $K$ , полученные гравиметрическим методом. Данные по ER-датчикам в большей степени носят качественный характер и могут использоваться для динамической оценки ситуации, например, в режиме реального времени позволяют установить изменение коррозионных факторов или проблемы с функционированием системы ингибирования [177].

$Z$  является расчетной величиной, получаемой по данным контроля скорости коррозии:

$$Z = \frac{K - K_{И}}{K} \cdot 100\%, \quad (4.1)$$

где  $K$  - скорость коррозии без ингибирования, мм/год;

$K_{И}$  – скорость коррозии при использовании ингибирования, мм/год

Для расчета  $Z$  необходимы данные по  $K$  до начала применения ингибитора коррозии, которые не всегда могут быть установлены для действующего объекта. Подвергать газодобывающий объект в процессе эксплуатации опасности развития коррозии для получения таких данных по  $K$  без ингибирования рискованно и нецелесообразно. Поэтому данные по  $Z$  не всегда используются при коррозионном мониторинге, и преимущественно применяются при эксплуатационных или имитационных испытаниях. Следует отметить, что при небольших фоновых  $K$  (без ингибирования) значение  $Z$  может иметь низкие значения (в связи с чем этот показатель может носить факультативный характер). Основным показателем при оценке является  $K$  в присутствии ИК, которая должна быть не выше 0,1 мм/год.

По изменению толщины стенки за известный период времени (по данным замеров методами неразрушающего контроля) можно рассчитать фактическую  $K$  трубопровода, которая при использовании ИК также должна быть также не более 0,1 мм/год. Дополнительным фактором контроля является определение потери толщины стенки металла, которая должна быть не более

коррозионного припуска или допустимого утонения стенки трубы для данного трубопровода и данных эксплуатационных условий ( $P$ ,  $T$  или др.).

Важным является и измерения  $C_{ИК}$  и содержания растворенного железа. Контроль остаточной  $C_{ИК}$  в водной фазе позволяет подтвердить наличие и определить его количество в агрессивных условиях газопровода, в том числе его доставку и наличие в конечной точке трубопроводной системы. Она должна быть не ниже минимальной защитной концентрации, полученной при испытаниях (эксплуатационных или имитационных), например, 100 или 200 мг/л. Содержание растворенного железа следует контролировать в динамике измерения и позволяет подтвердить или не подтвердить протекание коррозии, показателем которого оно является. Эффективный ИК должен снижать содержание растворенного железа до минимальных значений 30 – 50 мг/л (без тенденции к росту), которое определяется при эксплуатационных или других видах испытаний [177].

Контроль всех указанных параметров позволяет оценивать эффективность системы ингибирования газопровода и при необходимости вносить своевременную корректировку в режимы ингибиторной защиты, увеличивая или уменьшая дозировку подаваемого ИК. Данные мероприятия должны быть направлены на обеспечение постоянной подачи реагента в необходимом количестве и поддержания равномерного дозирования ИК.

Комплексный характер организации СКМ за внутренней коррозией в условиях присутствия  $CO_2$  позволяет получать достоверную критериальную информацию за коррозионной ситуацией по результатам замеров различными прямыми и/или косвенными методами. Применяемые методы СКМ и получаемые результаты коррозионного контроля дополняют друг друга и направлены для получения более целостной и полной оценки по коррозионной ситуации на газопроводе в условиях присутствия коррозионно-агрессивного газа [177].



С учетом вышеприведенных решений по ингибиторной защите для обеспечения работоспособности газопроводов ООО «Газпром ВНИИГАЗ» (при моем участии) совместно с дочерними обществами ПАО «Газпром» были внедрены системы ингибиторной защиты трубопроводных систем на ЮНГКМ [233], БНГКМ [27] и УНГКМ (ачимовские отложения) [28], учитывающие особенности эксплуатации каждого из газовых объектов.

#### **4.4 Коррозионный мониторинг как инструмент контроля эффективности защиты газопровода**

Мониторинг состояния газопроводов играет важную роль в поддержании их работоспособности. В рамках обеспечения необходимого уровня их технического состояния для возможности эксплуатации при рабочих режимах применяются различные виды мониторинга трубопроводных систем: геотехнический, наружной или внутренней поверхности трубы.

Результатом геотехнического мониторинга за трубопроводом является выработка мероприятий, исключающие или ограничивающие последствия нарушения природного равновесия, опасные для сооружения и природной среды [252]. Сохранение целостности на протяжении всего длительного срока службы трубопроводов, являющихся опасными производственными объектами, приобретает особую актуальность в сложных арктических условиях эксплуатации [253]. Газопроводы должны сохранять устойчивость и стабильность положения при воздействиях природных и техногенных факторов (оползни грунта, сейсмические проявления и др.), что оценивается в рамках геотехнического мониторинга [254]. В [255] отмечается необходимость выполнения мониторинга участков рельефа морского дна и подводных склонов, по которым проложены подводные трубопроводные системы. Защита от агрессивного воздействия водной среды для подводных трубопроводов обеспечивается с помощью покрытий и ЭХЗ. Для обеспечения

контроля защиты наружной поверхности трубы в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» был разработан комплекс дистанционного коррозионного мониторинга для подводных трубопроводов, основным элементом которого выступает измерительное оборудование для оценки эффективности работы ЭХЗ [256-257].

Одним из элементов обеспечения работоспособности газопроводов является организация и осуществление контроля коррозии на внутренней поверхности трубы и эффективности средств защиты, например, ИК, в рамках СКМ. Рассмотрим основные положения СКМ для условий газопровода, эксплуатирующегося в присутствии коррозионно-агрессивных компонентов.

Диагностические методы контроля, которые получили широкое распространение для магистральных газопроводов, транспортирующих подготовленный газ (с удалением основных коррозионных компонентов, например, влаги или др.) и не имеющих существенных внутренних отложений и продуктов коррозии, не всегда напрямую могут быть применены для оценки внутренней коррозии газопроводов [258].

Основные положения по проведению мониторинга и прогноз коррозионного состояния на газовых объектах изложены в СТО Газпром 9.4-023-2013 [180]. СКМ в условиях присутствия агрессивных компонентов подробно приведен в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71], где методы его проведения разделяются на прямые и косвенные (таблица 4.7).

Согласно СТО Газпром 9.3-011-2011 [71], анализ коррозионного состояния заключается в определении степени коррозивности сред и эффективности применяемых методов защиты. Для получения полноценной оценки о работоспособности газопровода применяются все методы контроля за его состоянием, степень участия которых зависит от конкретных эксплуатационных условий и поставленных задач. К прямым методам коррозионного мониторинга, как видно из таблицы 4.7, относятся измерение толщины с определением мест утонения и глубоких дефектов на газопроводе.

Основным средством толщинометрии является метод УЗТ. В условиях локальной коррозии УЗТ используется совместно с РК для контроля изменения со временем размера и глубины дефектов.

Таблица 4.7 - Методы коррозионного мониторинга внутренней коррозии по СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]

Прямые методы	Косвенные методы
экспонирование в агрессивной среде образцов-свидетелей с последующим определением $K$	определение содержания агрессивных компонентов газа и жидких сред ( $P(CO_2)$ , $P(H_2S)$ , $M$ , pH-фактор, концентрации ионов и т.д.)
использование внутренних датчиков, измеряющих параметры среды и $K$ различными методами (ER-датчики)	определение изменения содержания продуктов коррозии (содержание ионов железа и т.д.), анализ состава отложений
проведение испытаний разной степени приближения к реальным условиям (лабораторные, автоклавные, эксплуатационные)	контроль $S_{ИК}$ в эксплуатационных средах
дефектоскопии различного назначения	определение технологических параметров ( $T$ , скорость потока, режим течения и т.д.)
диагностика и технические осмотры, визуально-измерительный контроль (ВИК)	
измерение толщины и обнаружение утонения и дефектов (ВТД, УЗТ, РК и др.)	проведение статистической обработки данных коррозионного мониторинга

По результатам диагностических обследований по измерению остаточной толщины стенки газопровода месторождений и технологический газопроводов определяется возможность их дальнейшей работы и выдаются

рекомендации по продлению безопасного срока эксплуатации в рамках экспертизы промышленной безопасности [259]. Схожий подход по ранжированию по степени опасности дефектов и определения участков, требующих проведения ремонтных мероприятий либо снижения рабочего  $P$ , реализуется и на магистральных газопроводах [260-261].

Наиболее подробно вопросы оценки ресурса и времени наработки на отказ изучены для условий транспортировки  $H_2S$ -содержащей продукции на газопроводах месторождений [259]. Это объясняется более длительным опытом эксплуатации ОНГКМ и АГКМ с проблемами СВК. Агрессивность таких сред связана как с высокая  $K_{общ.}$ , что приводит к утонению стенки трубы, так и с наводороживанием и последующим сероводородным растрескиванием стали, которое наиболее опасно в условиях присутствия  $H_2S$  с точки зрения безопасности эксплуатации газопровода. Именно поэтому оценка опасности СВК и ее влияния на функционирование и работоспособность трубопроводов проводится преимущественно на основе развития процессов сероводородного растрескивания. Конечно, локальные дефекты при СВК также присутствуют, но на фоне повышенных  $K_{общ.}$  и общего утонения  $K_{лок.}$  нивелируется. В условиях СВК актуальным является использование водородных зондов для контроля содержания  $H_2$ , диффундирующего в сталь, что предусмотрено в разработанном СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

В таких условиях на организацию и успешное функционирование СКМ влияют состав транспортируемых сред и условия эксплуатации газопровода [262]. В разработанных при моем участии разделах ГОСТ Р 58284-2018 [166] также впервые описаны рекомендации и мероприятия по организации СКМ в условиях воздействия агрессивных сред на морских объектах. За основу взяты рекомендации и методы, получившие положительный опыт и имеющие большую практику применения и получения эффективной информации о коррозионном состоянии при эксплуатации действующих сухопутных

газопроводов месторождений с учетом специфики оффшорных трубопроводов.

К прямым методам мониторинга коррозии относятся определение скорости коррозии электрическим (ER-probe) или гравиметрическим (образцы купоны потери веса) методом, проведение имитационных испытаний (лабораторных, автоклавных или др.) для моделирования коррозионных процессов, а также контроль толщины и обнаружение утонения и дефектов труб (таблица 4.7). Для определения наличия/отсутствия дефектов на газопроводах используются дефектоскопические обследования, диагностические и технические осмотры: ВТД, ВИК, РК, УЗТ и другие методы контроля. В зависимости от поставленных задач и возможностей осуществления коррозионного контроля, применяемые методы (и используемые средства) подразделяются на интрузивные и неинтрузивные.

Каждый метод контроля имеет свои ограничения в точности, в оперативности или в объеме получаемых данных СКМ. Использование комплекса методов позволяет сформировать более полную картину коррозионного состояния объекта. Недостаточный объем данных СКМ может ограничивать возможности корректного сопоставления данных, полученных различными методами, и оценки работоспособности трубопроводов. Для расширения возможностей сводного анализа данных, проводятся имитационные испытания, например, в условиях присутствия  $\text{CO}_2$  и конденсации влаги. Анализ эксплуатационных данных СКМ на газопроводе проводится уже в сопоставлении с результатами таких испытаний. Такой подход является оправданным, т.к. позволяет учитывать наиболее интенсивные проявления ТОЛ коррозии локального характера и определять участки их возникновения.

Совместное применение неинтрузивных и интрузивных, прямых и косвенных методов СКМ представляется рациональным, т.к. на основе данных комплекса диагностических обследований принимается решение о

возможности безопасной эксплуатации газопроводов, необходимости ремонта или реконструкции [27, 70, 180]. К сожалению, на практике получило распространение относительно ограниченное количество диагностических исследований газопроводов месторождений. Для сравнения сопоставим опыт их применения на иных объектах нефтегазового комплекса и перспективные новые методы для оценки возможности их использования для контроля внутренней коррозии.

В аналитическом обзоре [262] перечислены основные методы для нефтегазовых объектов, которые остаются на протяжении многих лет неизменными: ВИК; ультразвуковые (УЗ) измерения; РК; магнитные методы. Отмечается, что происходит их развитие и совершенствование технических возможностей. Среди новшеств авторы [262] отмечают:

- метод электромагнитного акустического возбуждения УЗ;

- использование чувствительных УЗ-датчиков, которые устанавливаются на трубе, и фиксируют с заданной периодичностью значения толщины ее стенки; на основании утонения рассчитывается  $K$  (в мм/год) за измеряемый период; система контроля является мобильной, УЗ-датчики могут перемещаться с места на место.

Такие чувствительные УЗ-датчики выпускаются компаниями производителями [263] и начинают применяться на газопроводах. Данная система также не лишена традиционных для УЗ методов ограничений в условиях УКК: нужно правильно выбрать место с повышенным коррозионным или зону потенциального развития локального дефекта. По сути, такое решение автоматизирует УЗ метод СКМ. Возможными точками замеров для таких датчиков могут быть отводы, места застоя воды и некоторые другие критические точки газопровода, местоположение которых нужно предварительно определить. Большее применение, чем при УКК, такие чувствительные УЗ-датчики могут найти на нефтепроводах или в условиях СВК, когда может присутствовать высокая  $K_{общ.}$  и, соответственно,

равномерного утонения трубы. Следует учитывать, что применение чувствительных УЗ-датчиков может быть ограничено на горячей металлической поверхности. В [77] сообщается об опыте использования такого способа измерения УЗ-методом для контроля коррозии, когда чувствительные УЗ-датчики устанавливаются на трубе с помощью специальных хомутов. К сожалению, данная система также не лишена традиционных для УЗ методов недостатков: нужно правильно выбрать место с повышенным коррозионным износом или знать место развития локального дефекта.

Дополнительно необходимо отметить, что при использовании УЗТ для задач контроля внутренней УСК имеются определенные ограничения по точности измерения, что требует внимательного использования для получения корректных данных. В [264] сообщается, при использовании наружного УЗТ для коррозионного контроля трубопроводов могут быть получены недостоверные данные по ряду причин:

- вероятность непопадания УЗ волны от преобразователя на локальное повреждение, например, из-за недостаточного объема замеров;
- разброс показаний замеров толщиномера из-за криволинейности поверхности металла;
- вероятность непопадания при повторных замерах в абсолютно те же контрольные из-за погрешности позиционирования датчика УЗТ в зоне контроля толщины.

Постоянно происходит техническое развитие средств СКМ. И для новых средств изменения и контроля важную роль играет развитие технических возможностей сбора данных и математический аппарат по обработке и корректной интерпретации получаемых данных. Например, авторы [262] подчеркивают, что за последнее десятилетие наблюдается тенденция к тому, что средства СКМ:

- становятся более миниатюрными и мобильными;

- используют беспроводные системы передачи данных;
- реализуют возможности дронов (геликоптеров) как сборщиков данных;
- обеспечивают визуализацию и цифровизацию поучаемых данных диагностических исследований.

В [262] отмечается, что приборы для РК стали более компактными и становятся цифровыми, а именно, вместо фотографических плат используются цифровые (электронные) платы, что повышает разрешение получаемых снимков. Использование цифровых технологий позволяет либо снижать силу радиационных источников, либо уменьшать время экспозиции при съемке. Об исследованиях по использованию метода компьютерной томографии для контроля процессов локальной коррозии сообщается в [265].

Среди основных методов контроля за внутренней коррозией следует выделить интрузивные датчики (узлы контроля коррозии), которые размещают внутри трубопровода для измерения  $K$ . Среди основных датчиков можно выделить следующие: гравиметрический (образцы-купоны потери веса) или весовой, датчики ER и датчики LPR.

Каждый из способов имеет свои преимущества и недостатки. В связи с чем актуальным является оценка возможности использования и сравнение различных методов измерения  $K$  и диагностических измерений.

Следует отметить, что чувствительность метода обратно пропорциональна толщине ЧЭ ER-датчиков. Однако, с ростом чувствительности при использовании датчиков с меньшей толщиной элемента возрастает ошибка измерений, связанная с температурными флуктуациями и, что самое главное, пропорционально сокращается время жизни датчика. Поэтому ER-метод на практике, как правило, используются не для абсолютной оценки  $K$  стенки трубопровода, а для оценки тенденций динамических изменений в агрессивности среды, вследствие резкого изменения эксплуатационных условий, или из-за нарушений в технологии



ингибирования. В то же время гравиметрические образцы-свидетели позволяют получать информацию не моментально, а только через определенный промежуток времени, и требуют проведения операций по закладке/доставанию купонов, также, как и ER-датчики (после их истощения). ER-датчики обеспечивают базовое измерение потерь металла, но в отличие от купонов значение потерь металла может быть измерено в любое время, как это часто требуется (зонд находится на месте и постоянно подвергается воздействию технологического потока). Но ЧЭ ER-датчиков может быть загрязнен углеводородной пленкой, что будет мешать получать достоверные данные. Поэтому может потребоваться осмотр и чистка ЧЭ ER-датчиков.

LPR- и ER-методы замера  $K$  получили распространение на объектах добычи нефти [266-267] или в водооборотных системах [268]. Отсутствие водной проводящей среды не позволяет использовать LPR-датчики на газопроводах. Однако, на участках по переработке углеводородов есть объекты (емкости, разделители, трубопроводы), которые находятся в контакте с водной средой, например, при или после отделения ее от углеводородного сырья. Состав среды не является единственным ограничивающим методом использования LPR- и ER-методов. Количество и качество отложений и продуктов коррозии на ЧЭ у ER-датчика или электродах LPR-датчика также могут негативно влиять на измеряемые показатели.

Следует отметить, что использование LPR-метода получила достаточно широкое распространение для лабораторного изучения коррозионного поведения и эффективности ИК [269-270]. В таблице 4.8 приведены результаты испытаний пленкообразующих свойств трех промышленных ИК имидазолинового типа в условиях УКК. Видно, что  $K_{общ.}$  ниже 0.1 мм/год, эффективность последействия может сохраняться до 30 дней. Параллельные гравиметрические испытания показали сходимость результатов по испытанным пленкообразующим ИК, получаемых двумя разными методами (таблица 4.8).

Таблица 4.8 -  $K$ , измеренная разными методами в динамических условиях, в присутствии ингибиторной пленки на образце.

Метод измерения	$K_{общ.}$ , мм/год		
	Ингибитор 1А	Ингибитор 2А	Ингибитор 3А
LPR-датчик	0,062	0,01	0,013
Купон	0,061	0,039	0,059

В работе [202] сообщается об использовании на ГПЗ ER-датчиков для контроля эффективности ингибиторной защиты в нефтяном газе, содержащем относительно невысокие концентрации  $H_2S$  (40 - 50 мг/м<sup>3</sup>): измеренная  $K$  в результате ингибирования снизилась с 1,16 до 0,11 мм/год.

Результаты сопоставления данных измерений  $K$  при эксплуатационных испытаниях ИК на нефтепроводах разными методами (ER, LPR, гравиметрия) были приведены в [267]. Измерения LPR-методом оказались в эксплуатационных условиях наиболее сопоставимы с эталонными гравиметрическими замерах. В то время, как данные измерений  $K$  с помощью ER-метода отличались иногда в десятки и сотни раз от весовых коррозионных замеров.

Сравнение 3-х методов измерения в водной среде представлено в таблице 4.9.

Таблица 4.9 -  $K$  в водной среде, измеренная разными методами в статических и динамических условиях

Условия	$K$ , мм/год		
	ER-датчик	LPR-датчик	Купон
статические	0,48	0,65	0,66
динамические	0,9	1,05	0,81

Данные по LPR- и ER-датчикам приведены с учетом стабилизации со временем и выхода на плато постоянных значений  $K$ . Сравнение показывает, что ER-датчик показывает в статических условиях более низкие  $K$ . При переходе к динамическим условиям отличия в  $K$  между разными методами нивелируются, что, по-видимому, связано с более интенсивным подводом коррозионных компонентов и отводом продуктов коррозии от поверхности обоих датчиков и гравиметрических купонов (таблица 4.9).

УЗТ и РК позволяют следить за образованием и развитием опасных локальных коррозионных дефектов. Данные способы являются неинтрузивными и будут дополнять, как было указано ранее, остальные интрузивные, прямые и косвенные методы СКМ за внутренней коррозией.

Но в условиях УКК, которая, как известно [147] носит локальный характер, для получения более точной оценки следует, вместе с УЗТ применять РК. К сожалению, место и время образования локального дефекта предугадать невозможно, что ограничивает возможность использования неинтрузивных методов в отсутствии данных о месте дефекта.

Об успешном использовании толщинометрии в рамках СКМ на БНГКМ и ЮНГКМ сообщается в [27, 70]. Они используются не только для контроля  $K$  трубопроводов, но и являются частью наблюдения за эффективностью использования ИК, применяемых для защиты от УКК. Как отмечается в [271], при эксплуатационных испытаниях ИК на ЮНГКМ выполнялся неразрушающий контроль, который показал, что утонения стенок трубы и развития и образования локальных дефектов, характерных для УКК, не происходит.

Среди неразрушающих методов контроля коррозии на объектах УНГКМ в [77] выделяют ВИК, РК и УЗТ. Авторами отмечается, что на объектах УНГКМ наземные участки обвязки скважин проходят регулярную толщинометрию методами УЗТ и РК. На выделенных участках возможного развития коррозии один раз в месяц проходит измерение толщины. После

этого показания сравниваются с предыдущими замерами и анализируется динамика изменения толщины для оценки коррозионной ситуации. В [272] сообщается, что на УНГКМ проводится комплексный контроль вначале методом РК для выявления дефектов и примерных мест их расположения. Далее при наличии локальных повреждений проводится УЗТ в обозначенных местах. По результатам диагностических обследований может определяться возможность дальнейшей эксплуатации и периодичность контроля, либо замена дефектного участка трубопровода. Такой способ является одним из вариантов совместного использования УЗТ и РК.

Другой возможностью может быть проведение УЗТ замеров в выбранных местах повышенной коррозионной агрессивности:

- в окошовной зоне (до и после сварного шва) по всему диаметру (на 3, 6, 9 и 12 час) на постоянной основе с определенной периодичность, исходя из динамики развития коррозионных дефектов и данных других средств СКМ (интрузивных, прямых и косвенных)

- на отводах (в нескольких точках) по всему диаметру (на 3, 6, 9 и 12 час);

- в местах возможного скопления влаги, в тупиковых зонах, на пониженных участках и т.д.

Далее в местах выявления утонения и образования (развития) локальных форм дефектов проводится РК для уточнения размеров и глубины коррозионных очагов (мейза-коррозии, питтингов, язв и др.)

При рациональном использовании оба метода могут дополнять друг друга, что позволит получать данные СКМ в более полном объеме. УЗТ дает представление о толщине трубы и ее утонении в конкретной точке, а РК позволяет определить размеры и глубину коррозионных локальных дефектов. Совместная оценка данных обоих методов позволяет определять степень локализации коррозии и динамику изменения глубины локальных повреждений.

Основными наиболее опасными коррозионными местами, где следует использовать УЗ-методы измерения толщины могут быть околошовные зоны, отводы трубопроводов, места возможного скопления влаги, тупиковых зоны, на пониженных участках трубопроводной системы

Одним из основных способов контроля коррозионного состояния газопроводов месторождений большого диаметра является ВТД. Наибольшее применение для их диагностики нашел ВТД методом рассеяния магнитного потока (MFL, далее - магнитный метод). Этим методом диагностируются, как общее утонение стенки трубы, так и локальные дефекты [273].

Подземное и, особенно, подводное, расположение газопроводов сильно ограничивает применение других методов СКМ (наружной УЗТ, интрузивных датчиков, ВИК и др.). Для трубопроводов подземного расположения от точности результатов ВТД зависит правильность выбора наиболее опасных с точки зрения утонения мест для последующего шурфования (с проведением УЗТ), которое является затратной процедурой, как по времени, так и финансово. Во многих случаях ВТД остается одним из основных источников информации для данных газопроводов при обеспечении безопасности всей трубопроводной системы. Поэтому важным является методический подход к обработке и интерпретации данных по толщине стенки трубы, получаемых методом ВТД, с учетом коррозионных особенностей эксплуатации трубопроводов в условиях УКК. Далее следует проводить их сравнительный анализ с другими данными СКМ.

При УКК наблюдается развитие локальных дефектов (питтингов и язв) на поверхности трубопроводов, примеры которых приведены на рисунке 4.3. Как видно, длина или диаметр коррозионных поражений может достигать до 3 см, глубина – до 2 - 3 см и более.



А

Б

Рисунок 4.3 - Вид локальных дефектов разной формы на внутренней поверхности трубы после эксплуатации в условиях УКК [274]

Применительно к газопроводам месторождений, предложенные подходы [274] по совместному использованию и сопоставлению данных СКМ, включая диагностические методы контроля, и результатов имитационных испытаний, полученных различными способами, является новой и актуальной задачей. Такой комплексный подход позволит более корректно оценить коррозионную ситуацию в протяженных и разветвленных трубопроводных систем газовых объектов.

По результатам ВТД получают тысячи замеров толщины стенки трубы по всей длине трубопровода. Основными значениями будут остаточная толщина стенки трубы, наличие, размеры и глубина коррозионных дефектов. Все это влияет на конструкционную прочность, а, следовательно, и на допустимое рабочее давление в обследуемом газопроводе. Такая оценка будет свидетельствовать о текущем состоянии объекта и наиболее глубоких локальных дефектах, которые угрожают безопасной работе газопровода. Участки с такими глубокими повреждениями могут быть вырезаны и заменены. Но остаются другие достаточно глубокие повреждения, которые требуют пристального внимания. С другой стороны, с точки зрения развития внутреннего коррозионного процесса наибольшее значение имеют общие потери толщины стенки трубы, пересчитанные на  $K$  (в мм/год). В данном

случае речь идет об имеющихся коррозионных повреждениях с наибольшей  $K$ , которые пока позволяют эксплуатировать объект, но требуют особого внимания с точки зрения развития опасных процессов разрушения. Фактором протекания коррозии являются значения, когда  $K$  выше «опасного» уровня в 0,1 мм/год. Данная величина будет основным параметром коррозии и принимается для расчета коррозионного припуска при проектировании трубопроводов [20].

По данным ВТД может быть также оценено распределение количества дефектов со  $K$  более 0,1 мм/год по длине трубопровода [274]. С течением по трубопроводу газа и выпавшей жидкости (по нижней составляющей трубы) происходит расход коррозионных компонентов и изменение эксплуатационных характеристик, например, снижение  $T$ . Все это может влиять, как на снижение коррозивности транспортируемой среды по газопроводу, так и на степень образования локальных дефектов. Дополнительным фактором может быть выпадение по длине трубы жидкости и скоплению ее на пониженных участках трубы.

Конечно, для обсуждаемых данных по ВТД возможен пропуск коррозионных дефектов с малыми размерами, например, для точечных питтинговых поражений. С учетом разрешающей способности оборудования ВТД возможно ошибочное определение локального дефекта. Для подтверждения глубоких питтингов, обнаруженных ВТД, может использоваться УЗТ для наружного замера выявленных при ВТД дефектов при шурфовании. По данным [274] глубина основных повреждений может составлять 16 – 29 % от исходной толщины стенки трубы. Судя по длине и ширине дефектов, по форме они представляли собой округлые или продолговатые коррозионные образования, схожие с представленными на рис. 4.3. Сравнение замеров толщины стенки трубы показывают, что на части дефектов может наблюдаться разница до 50 % между измерениями двумя

разными методами (ВТД и УЗТ). Преимущественно, замеры УЗТ показывают несколько более низкие значения, чем при ВТД.

Для оценки возможности роста имеющихся локальных дефектов могут быть использованы имитационные испытания, которые позволяют оценить потенциальную коррозионность эксплуатационных условий по отношению к стали трубы, в том числе и с учетом изменения факторов коррозии ( $P$  ( $CO_2$ ), минерального состава водной фазы,  $T$  и др.), как со временем, так и по длине трубопровода.

По результатам анализа коррозионных дефектов на вырезанных участках могут быть отобраны образцы образовавшихся продуктов коррозии для проведения их анализа. Продукты коррозии могут быть получены и проанализированы, как после эксплуатации (с поверхности вырезанных участков трубы), так и после имитационных автоклавных испытаний. Физические методы анализа позволяют определить морфологию продуктов коррозии [275]. Это важно для развития локальных дефектов, т.к. продукты коррозии могут быть как кристаллические, так и аморфные. Кристаллические соединения, например, карбонат железа (сидерит), образующийся в присутствии  $CO_2$ , будучи более плотноупакованными, будут обладать большим защитным (изолирующим) эффектом. В присутствии аморфных соединений образуется пористая пленка, которая не будет препятствовать проникновению агрессивных компонентов к стальной поверхности. От адгезионной прочности образующихся пленок неорганических соединений зависит повышенная или пониженная возможность образования локальных дефектов в местах удаления продуктов коррозии пленок.

Анализ получаемых при ВТД данных может показать распределение количества коррозионных повреждений в поперечном сечении трубы (рисунок 4.4.). Такая обработка данных может быть проведена на различных участках трубы, что позволяет оценить тип коррозии (BOL или TOL) и провести ранжирование по длине трубы.



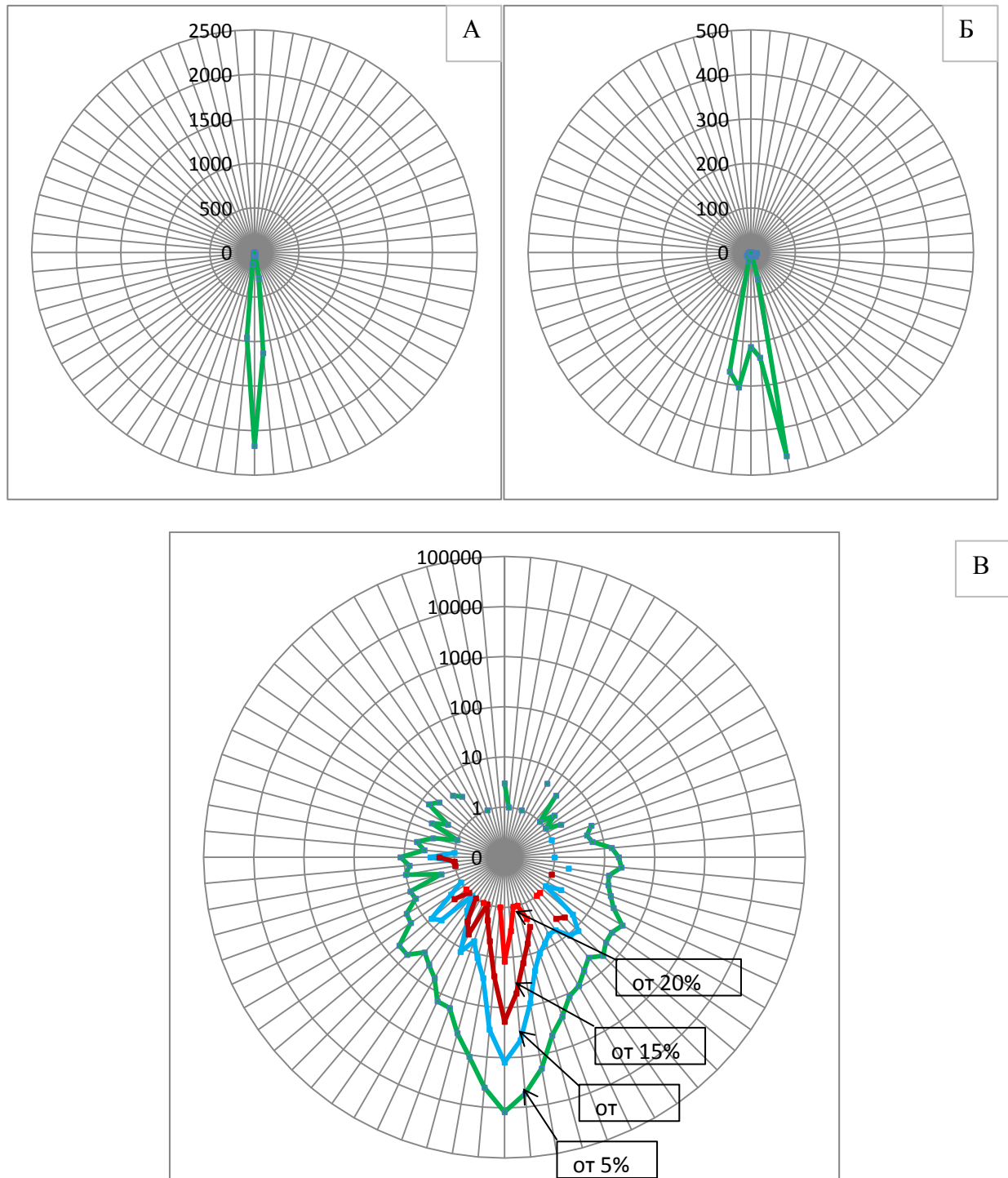


Рисунок 4.4 - Распределение количества коррозионных повреждений в поперечном сечении трубы: на участках трубопровода - от 875 до 2600 м (А) и от 3040 до 38080 м (Б); В – по всей длине трубопровода с соответствующим процентом утонения по поперечному сечению трубопровода (радиальная ось в логарифмических координатах) [274]

На рисунках 4.4. приведены примеры данных по распределению количества коррозионных повреждений в поперечном сечении трубы, как на

различных участках газопровода, так и сводные данные в целом по всей его длине с соответствующим % утонения по поперечному его сечению.

Как видно на рисунках 4.4А и 4.4Б, преобладающей является 6-тичасовая коррозия, по нижней составляющей трубы. Сведение данных по всей длине газопровода дает возможность оценить динамику образования и плотность расположения и нахождения большинства наиболее опасных коррозионных аномалий (рисунок 4.4В): количество точек с утонением более 20 % не превышает 12 значений, а от 15 до 20 % - 191 замер по данным ВТД по всей трубе [274].

Важную роль играет необходимость более прецизионного измерения локальных дефектов и последующий анализ в наиболее вероятных коррозионных местах зарождения и образования дефектов. С учетом того, что основным интенсификатором коррозионного процесса является влага, места скопления водной фазы по длине трубы являются наиболее опасными. Рельеф прокладки газопровода не всегда является прямолинейным, что может способствовать накоплению жидкой фазы. Долговременный контакт стальной поверхности с водной фазой и ее движение по трубе предоставляет постоянный доступ коррозионных компонентов и отвод образующихся продуктов коррозии.

Проведенный анализ распределения коррозионных повреждений по всей длине трубопровода и по радиальному распределению с наложением данных по профилю трубопровода показал [274], что подавляющее большинство наиболее опасных аномалий (от 20 % утонения и выше,) находятся в местах подъемов трубопровода на местности (на «6-часов» или могут быть ассоциированы с этими местами). Это может объясняться образованием скоплений агрессивных жидких фаз и быть вызванным локальными условиями равновесия в местах увеличения высоты трубопровода на местности, когда движущая сила потока газа, переносящая жидкие фазы вдоль трубопровода, уравновешивается стеканием/удержанием жидких фаз

под действием гравитации. Нередко, по причине динамического типа равновесия таких скоплений немного, и они могут не иметь постоянного места расположения, так как переносятся вдоль подъема трубопровода с волнообразным характером движения жидких фаз. Возможный волнообразный режим течения на подъемах трубопровода также является причиной того, что повышенная агрессивность, наблюдаемая для этих участков, может распространяться на некоторое расстояние до подъема.

При этом коррозионные повреждения локализуются не в самой жидкой фазе, а по краю поверхности жидкости, где «обычная» коррозионная агрессивность среды дополнительно осложняется краевым углом смачивания при колебаниях уровня жидкой фазы.

На начальном участке коррозионные дефекты могут быть ассоциированы с ТОЛ-коррозией, случаи которой были рассмотрены ранее [26]. Локальные дефекты могут располагаться в достаточно широком промежутке от 3 до 6 часов. Это может быть связано, как с конденсацией, так и со стеканием сконденсировавшейся жидкости. Было установлено [274], что глубокие коррозионные дефекты могут быть связаны, также с местами расположения сварных швов. Это может объясняться тем, что локальным местом удержания влаги является также выпуклость сварного шва. С учетом повышенной гетерогенности околошовной зоны и самого сварного шва скопление на них влаги превращает их в еще одно потенциально опасное место для развития локальной УКК.

Эксплуатации в условиях присутствия  $\text{CO}_2$  приводит к образованию опасных локальных дефектов в газопроводе. Применение в таких средах вместе с ВТД других прямых методов коррозионного мониторинга помогает более правильному планированию процедуры ВТД, выбору мест прецизионного контроля, интерпретации получаемых данных. Получаемые при ВТД данные представляют собой большой массив информации, который требует оптимизации методических подходов при обработке и оценке данных

по толщине стенки трубы. На протекание УКК и образование дефектов будут влиять особенности эксплуатаций, факторы коррозии и другие параметры, которые следует учитывать при анализе данных ВТД. Дополнительную информацию можно получать по данным косвенных методов, например, по анализу получаемых продуктов коррозии, гравиметрическому измерению  $K$  и др.

ВТД системно применяется для сухопутных трубопроводов в подземном исполнении. Зачастую на Крайнем Севере (в условиях вечномёрзлых грунтов) газопроводы проектируются и строятся в наземном исполнении, что делает их доступными для неинтрузивных методов наружной диагностики (УЗТ и РК). На подводных объектах работа ПДК организована таким образом, что газ транспортируется по трубопроводам малого диаметра на манифольд, откуда, смешиваясь, единым потоком выходит и транспортируется по подводному трубопроводу большого диаметра, который может быть подвергнут контролю методами ВТД. Следует учитывать, что для морских объектов способ контроля с внешней поверхности имеет трудности технической реализации, а для обетонированных трубопроводов неприменим. В связи с этим его применение для подводных газопроводов объектов является технологически сложной процедурой и имеет ограничения по их геометрическим параметрам, что сильно ограничивает решение задач СКМ. Однако, нередко для подводных трубопроводов их малый диаметр является существенным ограничением в применении мер ВТД. В таких условиях для контроля подводных трубопроводов, особенно тех, на которых невозможно использование ВТД, рациональным вариантом является получение данных с использованием всего комплекса возможных методов мониторинга технологических режимов, параметров добываемой и транспортируемой продукции, внешних факторов. Это позволит провести оценку технического состояния объектов и сформировать на их основе эмпирические модели. К дополнительным информационным источникам можно отнести проведение имитационных

испытаний, моделирующих условия эксплуатации на недоступных для ВТД трубопроводных участках.

#### 4.5 Выводы по главе 4

1. Опыт применения ИК и их высокая защитная эффективность по отношению к газопроводам месторождений имеют многолетнее подтверждение, как в условиях СВК (АГКМ, ОНГКМ), так и в условиях УКК (БНГКМ, ЮНГКМ, УНГКМ (ачимовские отложения)).

2. ИК должен обеспечивать, чтобы  $K$  в его присутствии была бы не выше 0,1 мм/год. Значение  $Z$  у ИК должна быть не менее 85% (от коррозии) и не менее 70% (от сероводородного растрескивания) по СТО Газпром 9.3-028-2014 [232].

3. Помимо защитных, к ИК предъявляются технологические требования (растворимость в различных растворителях,  $T$  замерзания, влияние на время разделения эмульсии и на пенообразование). Это связано с тем, что присутствие ИК не должно оказывать негативного влияния на технологические процессы переработки газа и газового конденсата, эксплуатационные условия применения связаны с низкими  $T$  в зимний период и др.

4. Технические требования к ИК стандартизированы. В СТО Газпром 9.3-028-2014 [232] в дополнение к требованиям по защитным, физико-химическим и технологическим свойствам к ИК изложена процедура их допуска, включающая проведение комплекса (лабораторных, стендовых/автоклавных и эксплуатационных) испытаний.

5. При использовании ИК важным и неотъемлемым элементом в комплексе мер по обеспечению работоспособности газопроводов является система контроля за эффективностью ингибиторной защиты, которая осуществляется по данным СКМ. На результативность и информативность

данных СКМ влияет полнота ее данных. Совместное использование прямых (измерение  $K$ , проведение имитационных испытаний, ВТД, РК, УЗТ, ВИК и др.) и косвенных методов (содержание  $\text{CO}_2$ , ИК, растворенного железа и др.) позволяет им дополнять друг друга и повышать достоверность СКМ.

6. По результатам данных СКМ проводится выбор технологии применения ИК (непрерывное дозирование реагента в эксплуатационные среды или технология периодической ингибиторной обработки) и регулирование дозровок его подачи в газопровод.

## **5 НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОМПЛЕКСНОГО ПОДХОДА ПО ПРОВЕДЕНИЮ ИМИТАЦИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ В КОРРОЗИОННО-АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ ГАЗОПРОВОДОВ**

Многолетняя практика использования ИК подтверждает надежность и эффективность этого метода защиты в различных условиях. Однако, не существует реагентов, достаточно эффективных в широком диапазоне рабочих условий. Этим объясняется необходимость подбора ИК для каждого конкретного объекта и условий эксплуатации, что является очень важной и сложной задачей в рамках мер по обеспечению работоспособности газопроводов. Предварительный подбор ИК целесообразно проводить в имитационных средах, аналогичных и приближенных к реальным рабочим средам. Рассмотрим подробнее научные подходы и методические аспекты к выбору методов коррозионных испытаний, которые были предложены мною и применяются в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» при проведении исследований и подборе средств защиты [146].

Для определения эффективности ИК предусмотрен поэтапный подход и используется комплекс коррозионных испытаний: лабораторные, автоклавные (или стендовые) и эксплуатационные испытания согласно СТО Газпром 9.3-028-2014 [232] и СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

В 1996 году Ю.И. Куделиным и Н.Е. Легезиным были разработаны методические указания [276], которые включали краткое общее описание проведения коррозионных испытаний. К 2010 году для проведения лабораторных испытаний ООО «Газпром ВНИИГАЗ» при моем участии был разработан стандарт СТО Газпром 9.3-007-2010 [234], который включал полное описание процедур проведения, адаптированных для условий газовых объектов, и в котором были приведены метрологически аттестованные методики проведения измерений/испытаний:

- Методика выполнения измерений пенных характеристик растворов для очистки и осушки газов в присутствии ИК;
- Методика выполнения измерений времени полного расслоения эмульсии газовой конденсат–пластовая вода в присутствии ИК;
- Методика определения растворимости ИК в газовом конденсате, метаноле, пластовой воде, жидких нефтепродуктах;
- Методика выполнения измерений кинематической вязкости ИК капиллярными стеклянными вискозиметрами;
- Методика выполнения измерений температуры застывания ИК;
- Методика выполнения измерений защитной эффективности ИК от общей коррозии тремя разными методами (Гравиметрический метод; электрохимический метод, основанный на измерении поляризационного сопротивления; электрохимический метод, основанный на снятии поляризационных кривых);
- Методика выполнения измерений защитной эффективности ИК металлов от охрупчивания;
- Методика определения термостабильности ИК.

Видно, что разработанные методики испытаний согласуются и соответствуют основным требованиям к ИК (таблица 4.5) по СТО Газпром 9.3-028-2014 [232].

Используемый на практике в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» комплексный подход является наиболее оптимальным и позволяет в наибольшей степени приблизиться и имитировать эксплуатационные условия газовых объектов, когда проверку проходят как защитные, так и технологические свойства ИК.

### **5.1 Комплекс методов по проведению имитационных испытаний**

Основной комплекс испытаний при оценке коррозионной агрессивности среды и подборе ингибиторов коррозии выполняется в лабораторных и автоклавных условиях с имитацией эксплуатационных сред и условий



транспортировки газа, а также основных коррозионно-опасных факторов. Большинство испытаний проводится в водной (водно-углеводородной) средах: статические условия испытаний направлены на имитацию застойных и тупиковых мест, а динамические – для условий движения жидкостного потока по трубопроводной системе. Данные испытания относятся к нижней части сечения трубы при скоплении влаги (ВОЛ коррозия).

Подходы по выбору модельных сред, основанные на анализе пластовых или конденсационных вод газовых объектов, содержащих  $\text{CO}_2$ , были ранее рассмотрены в [148] и представлены в главе 2. Имитационной средой при коррозионных испытаниях выбираются модельные варианты воды, которые показывают наибольшую коррозионную агрессивность.

Следует отметить, что условия ВОЛ коррозии совпадают, как для нефтяных, так и для газовых объектов, что подтверждает опыт отечественных [239, 277] и зарубежных [278] исследователей при испытаниях ИК. В лабораторных тестах основными и наиболее часто применяемыми способами являются следующие: испытания в U-образной ячейке (в динамических условиях) и испытания при продувке агрессивными газами ( $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$ ), которые отражены в разработанном при моем участии СТО Газпром 9.3-007-2010 [234] для испытаний по определению эффективности ИК.

Предложенный мною и практикуемый в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» комплекс коррозионных испытаний направлен на моделирование основных условий эксплуатации ( $T$ , состав жидкой среды и др.) с целью измерения потенциальной опасности коррозии (значения  $K$ ). В таблице 5.1 приведен пример комплексного подхода, для проведения коррозионных испытаний с результатами испытаний на углеродистой / низколегированной стали в различных условиях: в жидкой или паровой фазах, в водной и / или водноуглеводородной среде, в условиях конденсации влаги, в условиях автоклава (при повышенных  $T$  и/или  $P$ ) [146].

Таблица 5.1 - Комплекс коррозионных испытаний при оценке агрессивности сред и подборе ИК [146]

Тип испытания	Параметры испытаний	Условия испытаний / условия измерения	Тип информации
Водная фаза (ВОЛ коррозия), с барботированием $H_2S / CO_2$	U-образная ячейка с перемешиванием	Без углеводорода	$K_{общ.}$
	Пузырьковый тест (Bubble Test)	С углеводородом	$K_{общ.}$
Паровая фаза	Над водным раствором	Без контакта с водной фазой	$K_{общ.}$
При конденсации влаги (ТОЛ коррозия), $H_2S / CO_2$	Градиент температур (для конденсации влаги)	Без нагрева	$K_{общ.} / K_{лок.}$
		С нагревом	
Автоклавные испытаний (ВОЛ коррозия)	$P (CO_2) / P (H_2S)$ , температура	При $P$ и $T$	$K_{общ.} / K_{лок.}$
Снятие поляризационных кривых	Барботирование $H_2S / CO_2$	С выбором температурного режима	Механизмы коррозии
Метод линейного поляризационного сопротивления (LPR)	Барботирование $H_2S / CO_2$	Адсорбция / десорбция ингибиторов коррозии (ингибиторных пленок)	$K_{общ.}$

Опыт применения данного подхода позволяет обнаружить, что:

- в паровой фазе при отсутствии влаги коррозия не будет развиваться;
- в условиях конденсации влаги (ТОЛ коррозия) происходит интенсивная локальная коррозия;
- в условиях постоянного контакта с жидкой средой, ВОЛ коррозия, (в местах, где может накапливаться влага) общая коррозия будет протекать интенсивно, со временем превращаясь в локальную.

Применение такого комплексного подхода при проведении коррозионных испытаний позволяет получить наиболее достоверную оценку коррозионности среды на газовом объекте. Идентичные испытания проводятся и при подборе ИК с учетом предполагаемой технологии ингибиторной защиты (постоянное или переменное дозирование реагента, создание ингибиторной пленки). Испытания ВОЛ коррозии и технологических свойств ИК достаточно давно и подробно изучены, апробированы и нашли широкое применение в лабораторной практике, как в РФ, так и за рубежом. В связи с чем далее приводятся данные по предложенным мною для практической реализации ранее не получивших широкое применение на газовых объектах методам коррозионных испытаний, аспектам их применения и использования результатов в условиях газопроводов, которые были детально изучены за последние годы, а именно: влияния скорости потока и  $\tau$  на коррозию, ТОЛ коррозия, использование метода рентгеновской дифракции (XRD) для анализа продуктов коррозии и отложений, хроматомасс-спектрометрии для исследования ИК.

При проведении испытаний в условиях ВОЛ коррозии, например, в U-образной ячейке с перемешиванием, важным является учет движения потока среды. В связи с этим на основе ранее изложенных (раздел 2.3) методических подходов мною были проведены расчеты  $\tau$  по формулам (2.1) – для транспорта (с трубой, заполненной жидкостью), и (2.4) – для газожидкостного потока, и проведено сравнение эксплуатационных условий (на коллекторе и в обвязке) с лабораторной U-образной установкой (для проведения гравиметрических

коррозионных испытаний по СТО Газпром 9.3-007-2010 [234]). Такое сравнение позволяет оценить влияние потока в лабораторных и эксплуатационных условиях в единой системе значений (в Па). На U-образной ячейке имитационные испытания проводятся при постоянном перемешивании испытательной среды со скоростью потока жидкости до 1 м/с.

При расчетах были использованы два наиболее типичных трубопроводных участка: коллектор и обвязка. На рисунке 5.1 представлены типичные для трубопроводных систем газового объекта скорости газа и жидкости. Видно (рисунок 5.1а), что скорость потока газа в среднем составляет 6 м/с и находится в пределах 5,13 – 7,75 м/с. Скорость движения жидкости, которая занимает незначительный объем внутреннего пространства газопровода и находится в нижней его части, на порядок меньше, от 0,04 до 0,17 м/с. (рисунок 5.1б). Для дальнейших расчетов были выбраны средние, наиболее типичные данные (с исключением сильно отличающихся данных).

Как видно (рисунок 5.2),  $\tau$  для коллектора и обвязки пропорционально увеличиваются с ростом скорости потока. Расчет  $\tau$  для условий лабораторной установки показал, что его величина составляет 24,5 Па и 6,1 Па для формул (2.1) и (2.4), соответственно. Для потока среды при лабораторных динамических испытаниях  $\tau$  находится в диапазоне значений, характерных для коллектора и скважины, и отражает эксплуатационные условия газового объекта. Следует отметить, что величины  $\tau$  относительно невелики. Это можно объяснить невысокой степенью заполнения внутритрубного пространства в газопроводе жидкой фазой и, соответственно, низкими скоростями потока жидкости. В [279] сообщается, что имеющиеся в эксплуатационных условиях  $\tau$  до 100 Па не могут приводить к уносу продуктов коррозии (карбоната железа при УКК), хорошо сцепленных с металлом. Полученные авторами [155] данные также свидетельствуют о том, что  $\tau$  на стенке (величиной до 100 Па),

возникающего при многофазных схемах потока, недостаточно для механического повреждения слоев продукта коррозии или пленок ИК.

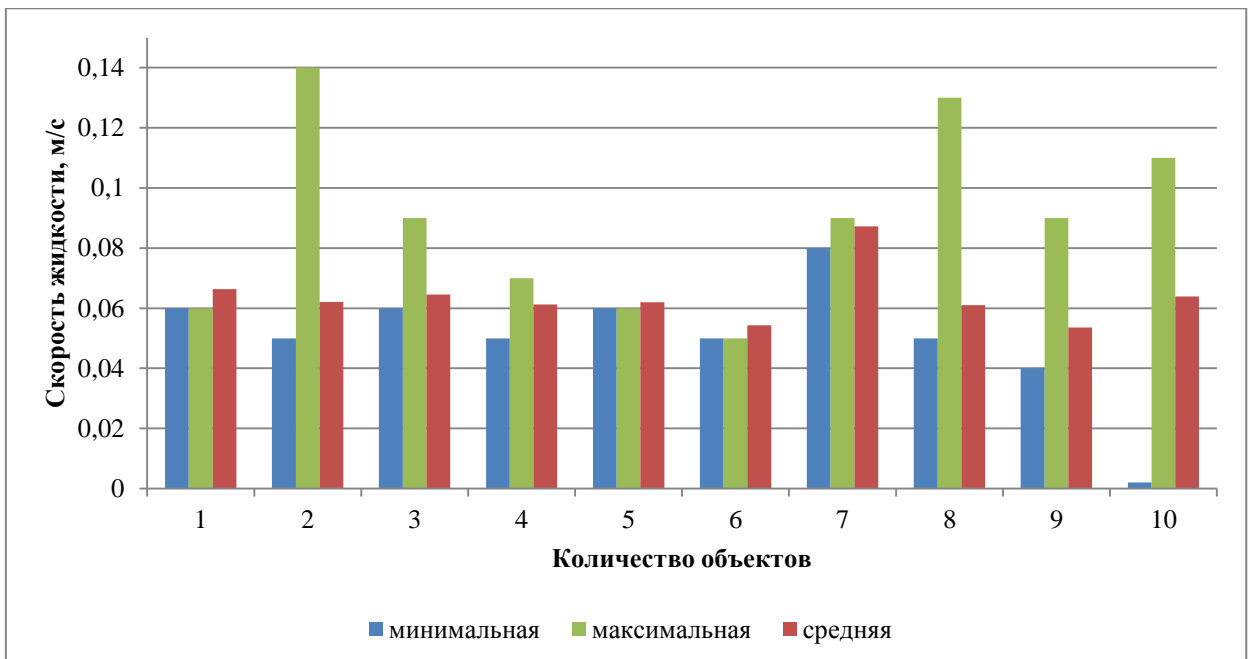
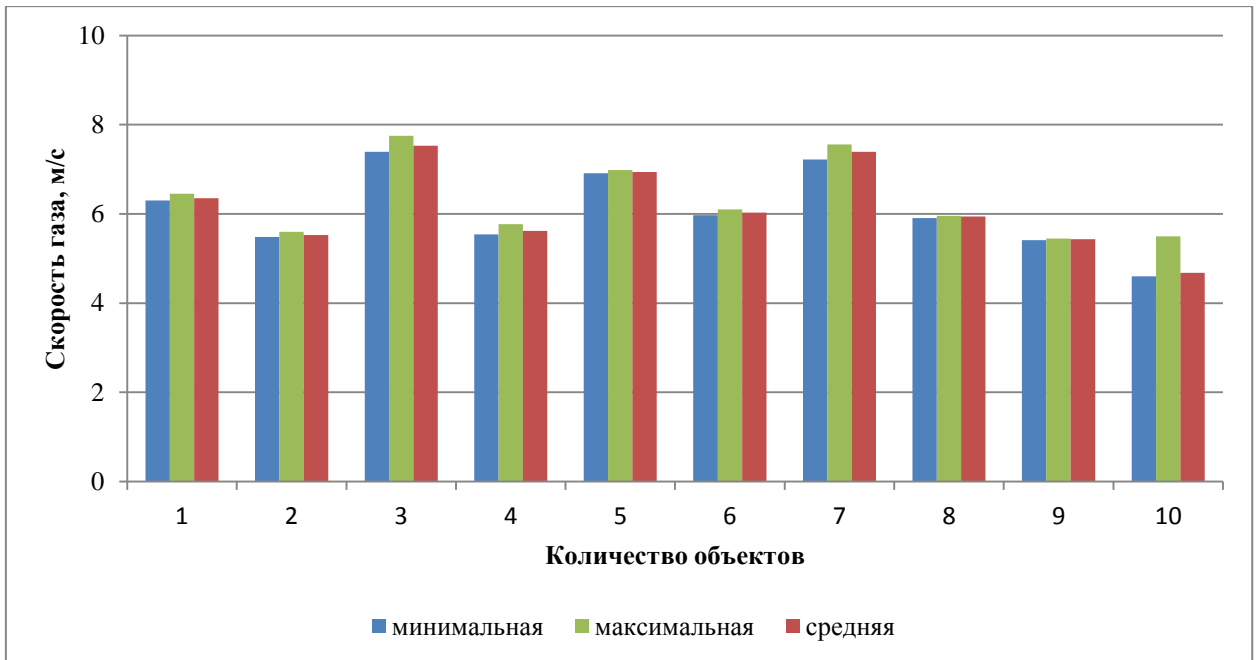


Рисунок 5.1 - Скорость потока в трубопроводной системе газового объекта:  $a$  – газа,  $b$  – жидкости.

Результаты расчета  $\tau$  представлены на рисунке 5.2 [158].

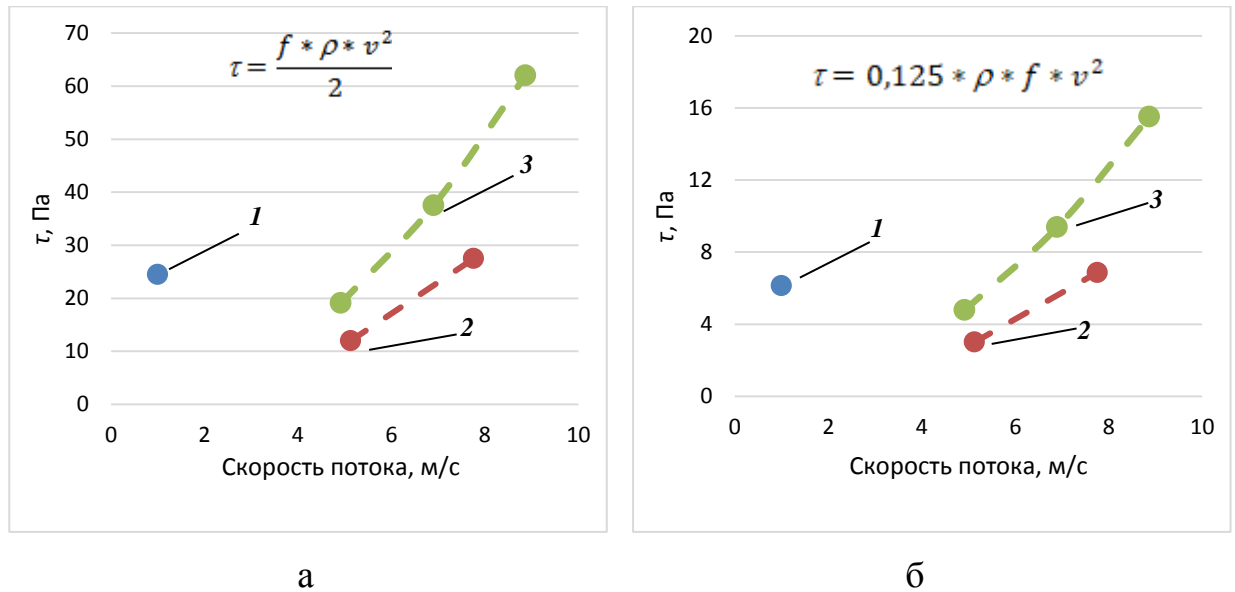


Рисунок 5.2 - Расчетные зависимости  $\tau$  от скорости потока в условиях лабораторной установки (1), коллектора (2), обвязки (3) [158]: а – по формуле (2.1); б – по формуле (2.4)

## 5.2 Имитационные испытания в условиях конденсации влаги, характерных для условий транспортировки агрессивных сред

Как уже отмечалось, в основном, при изучении внутренней коррозии ранее преимущественно внимание уделяется коррозионным процессам в водной фазе (ВОЛ коррозия) [280-281]. Хотя ТОЛ условия при повышенной влажности газа являются основными и наиболее опасными при коррозионном разрушении газопроводов, когда создаются необходимые термобарические условия резкого падения  $T$ : при низкой наружной  $T$  атмосферы / моря и повышенной  $T$  поступающего в трубопровод газа. Особенно разрушительной и локализованной ТОЛ коррозия будет по отношению к подводным газопроводам, что получило подтверждение на оффшорных объектах Snøhvit и Ormen Lange на норвежском шельфе, Бонгкот в юго-восточной Азии и др. Быстрое развитие локальной коррозии в таком случае может привести к сквозной коррозии, что угрожает безопасности эксплуатации при разгерметизации трубопроводов.

Особыми являются TOL-проявления по коррозионному поведению материалов в условиях, воспроизводящих образование конденсационной воды на трубопроводах месторождений, которые пока ограниченно изучены применительно к российским объектам. Исследование TOL коррозии преимущественно отражено в работах иностранных авторов [282-283]. Данные работы отражают эксплуатационные условия зарубежных газовых месторождений, и их прямой перенос без оценки возможных отличий и учета специфики работы на отечественных газопроводах был бы некорректным. В связи с этим в ряде работ [26, 59, 93, 151] мною вместе с коллегами были изучены актуальные вопросы по стойкости материалов и их коррозионному поведению в TOL условиях.

Лабораторные испытания для газовой среды проводились и раньше [237, 284], в том числе и для  $\text{CO}_2$ . Но в паровой фазе над водной (водноуглеводородной) средой, где находились испытательные образцы, из-за отсутствия пленки влаги коррозия была низкой. Образцы находились преимущественно в сухой атмосфере, поэтому коррозия не развивалась в  $\text{CO}_2$  среде (даже при периодическом встряхивании и разовых контактах стальных образцов с жидкой средой в лабораторных условиях). В паровой фазе над жидкостью  $K_{\text{общ}}$  была низкой и не превышала 0,1 мм/год:

- при автоклавных испытаниях ( $P(\text{CO}_2) = 5 - 10$  МПа) составляла 0,001-0,011 мм/год (без контакта с водной фазой) [284];

- при автоклавных испытаниях 0,026 мм/год (без контакта с водной фазой) и 0,065 мм/год (с периодическим контактом с водной фазой) [237].

В отсутствии прямого контакта с водной фазой будет коррозия незначительной, существенно ниже 0,1 мм/год. Схожие данные были получены в [285] для углеродистой стали в атмосфере  $\text{CO}_2$  над водным электролитом  $K_{\text{общ}}$  была не выше 0,02 мм/год даже при периодическом смачивании образцов при встряхивании испытательной ячейки.

При TOL коррозии отличительной чертой именно для условий присутствия  $\text{CO}_2$  является наличие большого количества конденсационной влаги. Речь идет о постоянной пленке влаги, которая выпадает на поверхности стали. Поэтому в развитие ранее проведенных работ по коррозии в газовой фазе [237, 284], мною вместе с соавторами были проведены исследования с моделированием условий конденсации влаги на стальных образцах. При планировании и проведении таких испытаний в газовой  $\text{CO}_2$  среде за основу нами были взяты примеры тестирования для атмосферных условий [286], которые были доработаны нами для имитации TOL коррозии в газопроводе. Разработанная нами методика проведения испытаний в условиях конденсации влаги и в присутствии  $\text{CO}_2$  была описана в [26].

По данным оценки [75, 77] на УНГКМ и БНГКМ влагосодержание пластового газа, от которого зависит возможность протекания TOL процессов, достаточно высокое (до 5 - 7 г/м<sup>3</sup>), дебит воды в продукции достигает до 0,7 м<sup>3</sup>/сут, а ее общее количество, выделяемое на УКПГ, может достигать до 40 - 50 т/сут. Влагосодержание добываемого газа создает существенные предпосылки для развития TOL коррозии. Оценочные исследования показывают, что конденсация влаги, предшествующая началу TOL коррозии в газопроводе, на российских и зарубежных месторождениях может начинаться еще в НКТ (при подъеме газа из пласта) [77, 287]. При переходе от конденсационной к пластовой воде возможность конденсации влаги может сохраниться, но будет уменьшаться и будет зависеть от термобарических условий в газопроводе. Проведенные в работе [288] расчеты показали, что с ростом  $M$  влагосодержание газа уменьшается. Например, влагосодержания газа у остаточных пластовых вод месторождений Восточной Сибири с высокой  $M$  (300 - 350 г/л, плотность 1,2 кг/л) снижается на 30 - 40 % относительно чистой воды (с плотностью 1,0 кг/л).

После TOL испытаний важной является правильная оценка  $K$  по СТО Газпром 9.0-001-2018 [178] и ГОСТ 9.908-85 [179]: равномерной  $K_{\text{общ}}$  (по



потере массы образца) и неравномерной  $K_{лок.}$  (по глубине дефекта). Определение глубины локальных питтингов проводилось микроскопически, после удаления продуктов коррозии измерением расстояния между плоскостью устья и дном дефекта (метод двойной фокусировки) по ГОСТ 9.908-85 [179].

При обработке данных ТОЛ испытаний определялись и измерялись все локальные дефекты. Согласно ГОСТ 9.908-85 [179] определялась максимальная  $K_{лок.макс.}$  по самым глубоким локальным поражениям, когда максимальную глубину проникновения дефекта находили как среднее арифметическое измерений наиболее глубоких питтингов в зависимости от их количества ( $N$ ) на поверхности:

- при  $N < 10$  измеряли 1-2 питтинга;
- при  $10 < N < 20$  измеряли 3-4 питтинга;
- при  $N > 20$  измеряли 5 питтингов.

Дополнительно после ТОЛ испытаний проводилась оценка усредненных по всем замерам глубины дефектов значений локальной коррозии (средняя  $K_{лок.ср.}$ ).

Углеродистая и низколегированная стали являются часто используемыми конструкционными сталями при строительстве трубопроводов, но они не содержат в своем составе достаточного количества хрома, способного придать им коррозионной стойкости [86]. Они не обладают стойкостью к УКК, как показали наши испытания подвергается усиленной ТОЛ коррозии, способной привести к разрушению трубопроводов и нарушению его работоспособности.

Как было подтверждено в нашей статье [148],  $K$  зависит от условий влажности паровой среды. Присутствие  $MgCl_2$  снижает содержание водяных паров над раствором, тем самым понижая относительную влажность, что, в свою очередь, уменьшает количество выпадающего водного конденсата, и даже может предотвратить его выпадение. В качестве примера нами были

рассмотрены зависимости для насыщенного и полунасыщенного  $MgCl_2$ . Для создания условий для различной степени выпадения влаги были взяты: дистиллированная вода (100 % относительная влажность), разбавленный в 2 раза водой насыщенный раствор  $MgCl_2$  ( $\approx 66$  % относительная влажность), и насыщенный раствор  $MgCl_2$  ( $\approx 33$  % относительная влажность).

Видно (таблицы 5.2 и 5.3), что в условиях 33 % влажности (насыщенного  $MgCl_2$ ), когда при перепаде температур не наступают условия конденсации влаги,  $K_{общ.}$  низкая (0,0012 мм/год), а локальная коррозия не возникает. Это подтверждается и внешним видом образцов после испытаний (таблица 5.3): продукты коррозии не образуются, сохраняется неизменной поверхность стального образца. Однако, когда в условиях 66 % влажности (полунасыщенного  $MgCl_2$ ), как было установлено в [148], возникает возможность незначительного перепада в содержании паров воды ( $3 \text{ г/м}^3$ ), стальная поверхность изменяет свой вид в процессе реакции с коррозионными реагентами (водой и  $CO_2$ ). Но количество влаги оказывается незначительным, и также не происходит развития опасных локальных повреждений,  $K_{общ.} = 0,0070$  мм/год и остается на низком уровне (таблица 5.2).

Таблица 5.2 -  $K$  стали Ст20 после испытаний в условиях конденсации влаги и присутствия  $CO_2$  по [148]

Относительная влажность, %	$K$ , мм/год		
	$K_{общ.}$	$K_{лок.ср.}$	$K_{лок.макс.}$
100	0,014	0,400	0,6
66	0,0070	отсутствует	отсутствует
33	0,0012	отсутствует	отсутствует

Локализация коррозионных процессов возникает только при 100 % влажности при УКК. Видны множественные питтинговые поражения на стальном образце после удаления продуктов коррозии (таблица 5.3). Расчеты показали (таблица 5.2), что при достаточно низкой  $K_{общ.} = 0,014$  мм/год,  $K_{лок.ср.}$  и  $K_{лок.макс.}$  достигали 0,4 и 0,6 мм/год соответственно.









Таблица 5.3 - Внешний вид стальных образцов стали Ст20 после испытаний в условиях конденсации влаги и присутствия CO<sub>2</sub> [148]

Относительная влажность, %	С продуктами коррозии	После удаления продуктов коррозии
100		
66		
33		

Еще одним важным параметром для ТОЛ условий является  $T$ , снижение которой и связанное с ним изменение количества влаги в воздухе оказывает влияние на образование и развитие локальных дефектов [283, 289]. По результатам ТОЛ испытаний углеродистой стали Х65 при  $T$  20 – 25 и 50°C мною было установлено [26], что увеличение скорости конденсации влаги, вызываемое бóльшим градиентом  $T$  (при более высокой исходной температуре образцов металла) приводит к возрастанию  $K_{лок.макс.}$  от 0,8 до 1,9 мм/год (таблица 5.4). Аналогичные испытания на ряде сталей показали [26], что значения  $K_{лок.ср.} = 0,42 - 1,43$  мм/год и  $K_{лок.макс} = 0,54 - 1,95$  мм/год тоже выше при более высокой разнице  $T$  между воздушной средой и поверхностью стального образца (рисунок 5.3). Для испытаний были использованы стали: Ст20, 09Г2С (основная трубная на газовых объектах), а также J55LT, из которой изготавливается НКТ (до эксплуатации «J55LT до» и взятая после эксплуатации «J55LT после»). Такое влияние  $T$  может быть связано с большим количеством выпадающей влаги. При этом  $K_{общ.}$  остается на низком уровне (ниже 0,1 мм/год). Высокая  $K_{лок.макс}$  была получена для всех испытанных углеродистых и низколегированных сталей в условиях УКК и конденсации влаги (таблица 5.4). Были проведены дополнительные обработка и анализ

данных по  $K$  сталей (из таблицы 5.4 и из рисунка 5.3) приведены на рисунке 5.4. Как видно (рисунок 5.4), наблюдается зависимость для  $K_{общ.}$  и  $K_{лок.макс.}$  этих сталей от количества сконденсировавшей на стальной поверхности влаги [290]. Содержание воды (рисунок 5.4) приведено относительно к  $T$  испытаний и к  $T$  «холодильника» (трубок, по которым проходила охлажденная вода), на которых находились и охлаждались стальные образцы.

Таблица 5.4 -  $K$  в условиях конденсации влаги  $P(CO_2) = 0,1$  МПа и  $T = 20-25^\circ\text{C}$  (если не указано особо) [100-101, 151, 290]

Тип стали / Агрессивная среда / Условия	$K_{общ.}$ , мм/год	$K_{лок.макс.}$ , мм/год	Фото стального образца после испытаний
Нержавеющая сталь 12X18H10T	0,0001	Локальная коррозия отсутствует	
Углеродистая сталь X65/вода	0,02	0,8	
Углеродистая сталь X65 / вода / Повышенная $T$	0,2	1,9	
Углеродистая сталь Ст20 /ВСП	0,05	0,8	
Углеродистая сталь Ст20 / ВСП / повышенная $T$	0,09	1,7	
Сталь НКТ (J55LT)	0,015	0,61	
Сталь (0,2 % Cr)	0,03	1,0	
Сталь (Cr – 0,05 %)	0,03	0,8	

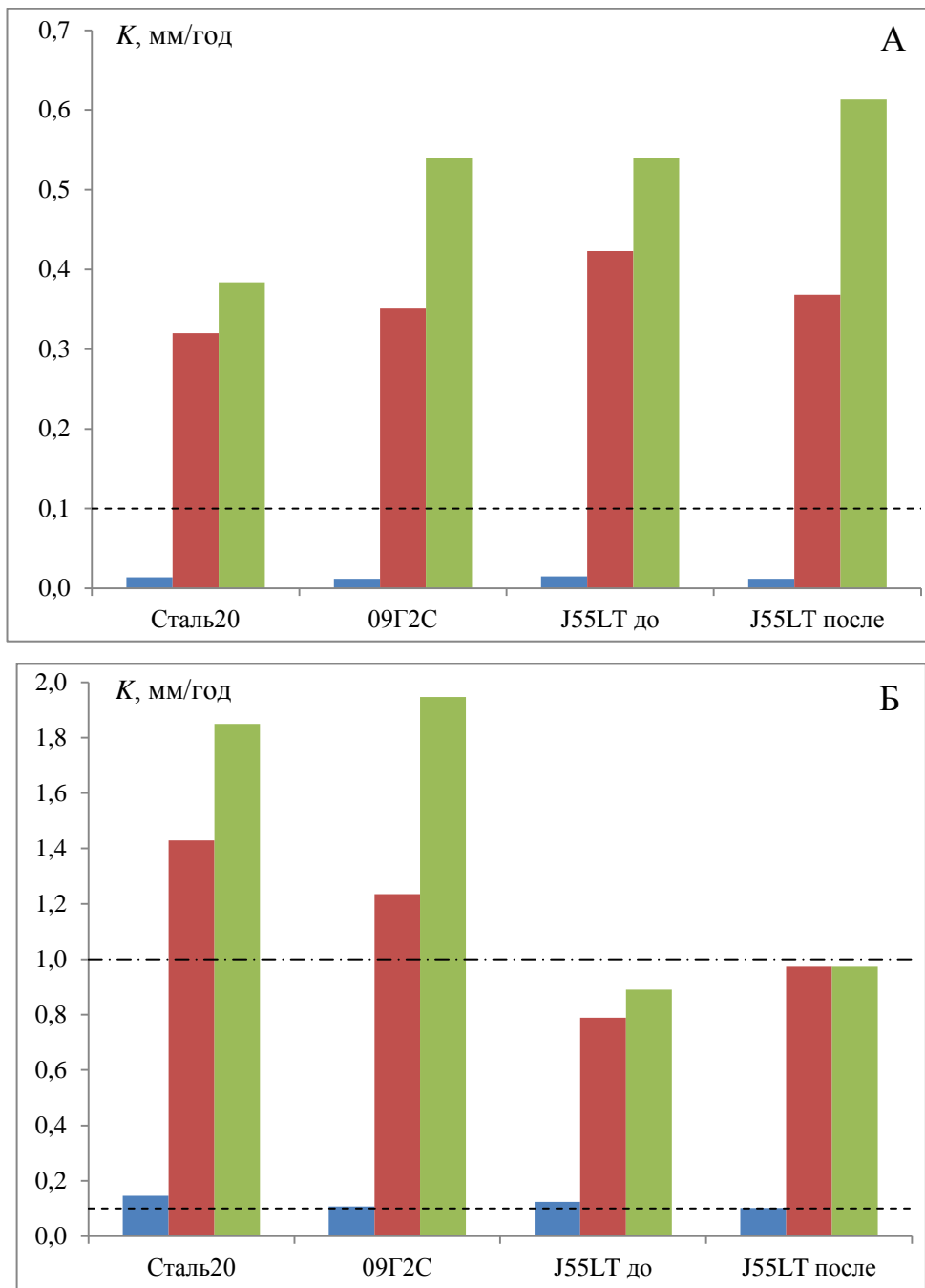


Рисунок 5.3 - Гистограмма  $K$  сталей при  $T = 20 - 25^{\circ}\text{C}$  (А) и при повышенной  $T = 50^{\circ}\text{C}$  (Б):  $K_{общ.}$  (синие столбцы);  $K_{лок.ср.}$  (красные столбцы);  $K_{лок.макс.}$  (зеленые столбцы) [26].

Более стойкими в агрессивных ТОЛ условиях могут быть сплавы с повышенным содержанием хрома, например, 12Х18Н10Т (18 % Cr), который по данным испытаний был стоек и не претерпел никаких внешних изменений

после испытаний TOL коррозии (таблица 5.4). Сталь 12X18H10T более эффективна и стойка за счет образования защитных хроматных пленок на ее поверхности [89].

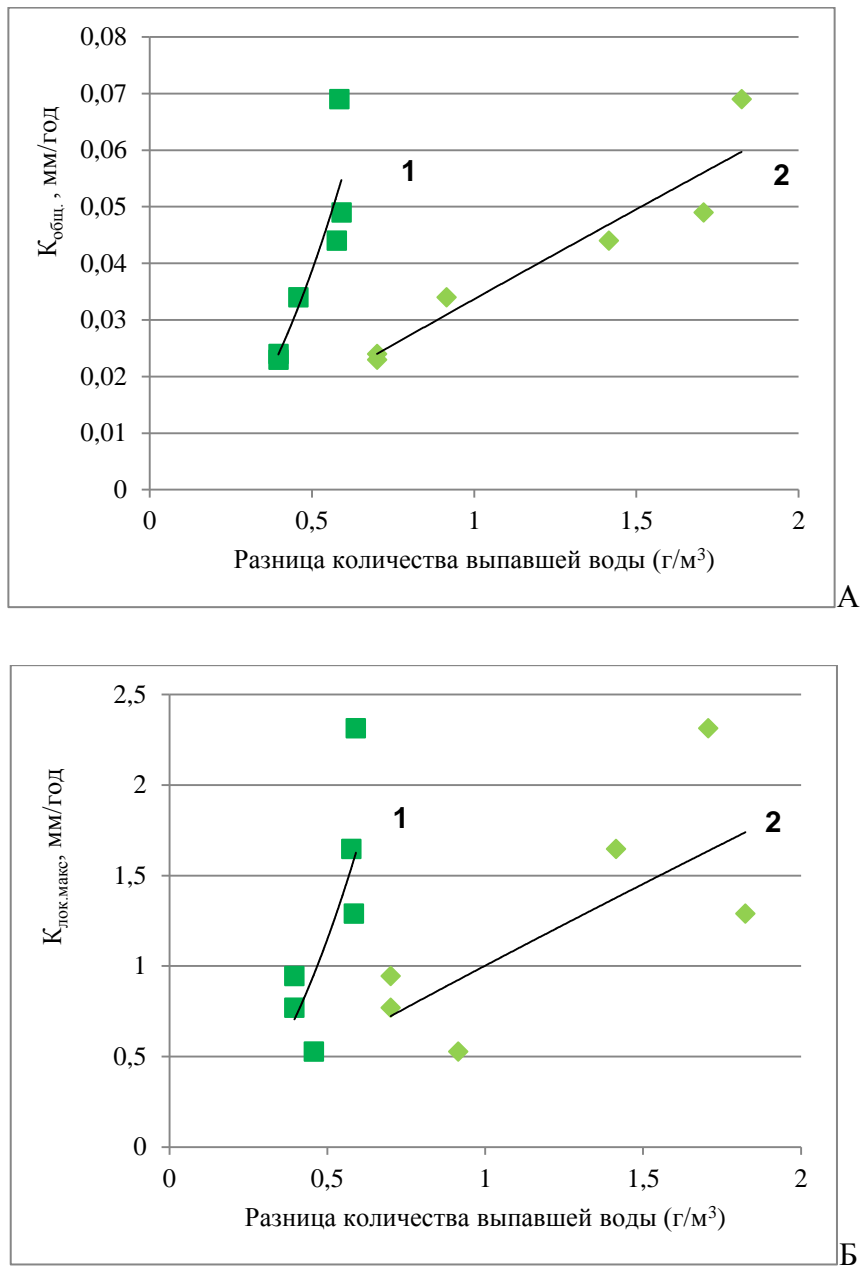


Рисунок 5.4 - Зависимость  $K_{общ.}$  (А) и  $K_{лок.макс.}$  (Б) для углеродистых и низколегированных сталей от разницы количества сконденсировавшейся на стальной поверхности воды, приведенной к  $T$  испытаний (1) и к  $T$  «холодильника» (2) в присутствии  $CO_2$  и в условиях конденсации влаги по [290].

Поскольку для предотвращения или борьбы с проблемой гидратообразования на газопроводах используется метанол [291], то были проведены испытания в ВСП (в качестве спирта использовали ИПС). На стали Ст20 наблюдаются глубокие локальные повреждения:  $K_{лок.макс.}$  достигает 0,8 и 1,7 мм/год при 20...25 и 50°C соответственно (таблица 5.4). На этих же образцах стали  $K_{общ.}$  остается низкой (0,06 - 0,091 мм/год). Результаты показывают, что  $T$  ускоряет коррозию и в ВСП тоже.

Результаты испытаний при 10 % концентрации спирта идентичны чисто водному раствору: образуются локальные дефекты (таблица 5.4). В условиях транспортировки или переработки газа концентрация спирта в ВСП может увеличиваться, например, после его регенерации она может достигать до 85 – 90 %. В процессе таких технологических превращений происходят процессы нагрева/охлаждения ВСП, что сопровождается его конденсацией. Поэтому были проведены испытания ТОЛ коррозии для стали Ст20 в присутствии  $CO_2$  во всем возможном диапазоне концентраций ВСП (рисунок 5.5). Видно, что в присутствии  $CO_2$  при конденсации ВСП (до 75 %) происходит рост ТОЛ 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 (ВОЛ коррозия), когда добавление спирта может напрямую (в некоторой степени) уменьшать процессы разрушения стали (по причине замены коррозионной воды на спирт), в условиях конденсации жидкости (ТОЛ коррозии) определяющую роль играет состав сконденсировавшейся на поверхности стали среды, который может отличаться от концентрации спирта в исходном испаряемом ВСП. Соответствующим образом состав конденсационного слоя (при увеличении содержания спирта) повлияет и на протекание УКК.

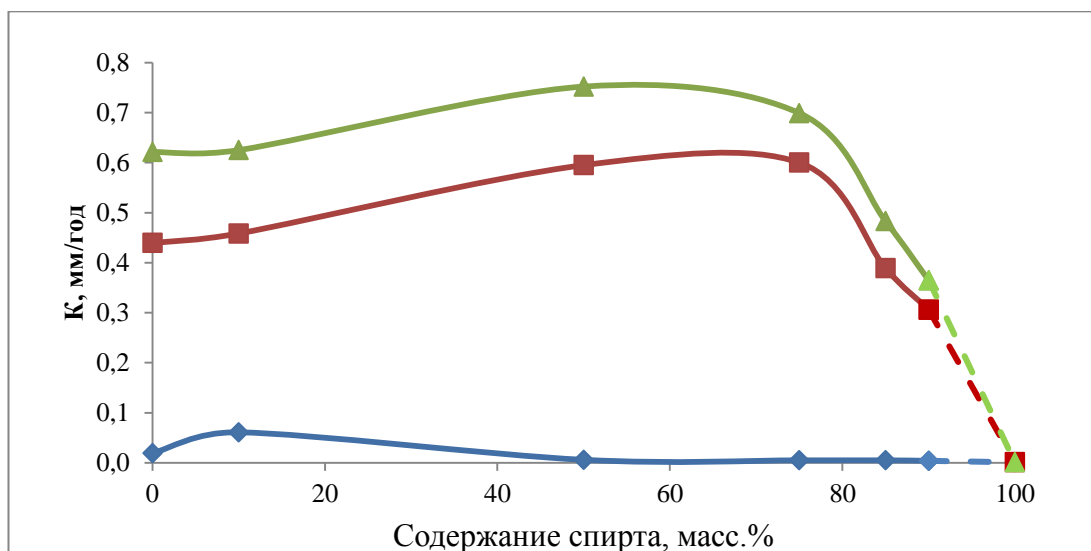


Рисунок 5.5 - Зависимость  $K$  стали Ст20 от концентрации испаряемого ВСР по [26]:  $K_{общ.}$  - синяя линия,  $K_{лок.ср.}$  - красная линия и  $K_{лок.макс.}$  - зеленая линия.

Такая тенденция наблюдается для ВСР в достаточно широком диапазоне концентраций спирта в воде (в испаряемой жидкости). В ТОЛ условиях важным является состав конденсируемой на стальной поверхности жидкости, именно в которой и протекают коррозионные процессы. Когда концентрация спирта в сконденсированной на стали ВСР достигает высоких значений,  $K_{лок.}$  начинает снижаться.

Одним из мест большего коррозионного разрушения и нестойкости к проявлениям УКК могут быть зона сварных соединений трубопроводов [151, 290]. 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 по сравнению с основным телом трубы (таблица 5.4).

Дополнительным усугубляющим моментом является то, что выпуклость сварного шва приводит к возможности задержки и скопления водной жидкости до и после него. На рисунке 5.4 и в таблице 5.5 приведены результаты по ТОЛ 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  $\text{CO}_2$  на образцах из основного тела трубы  $K_{лок.}$  достигает 0,387 мм/год. В этих же условиях  $K_{лок.}$  на сварном шве составляет 1,571 мм/год (рисунок 5.6).

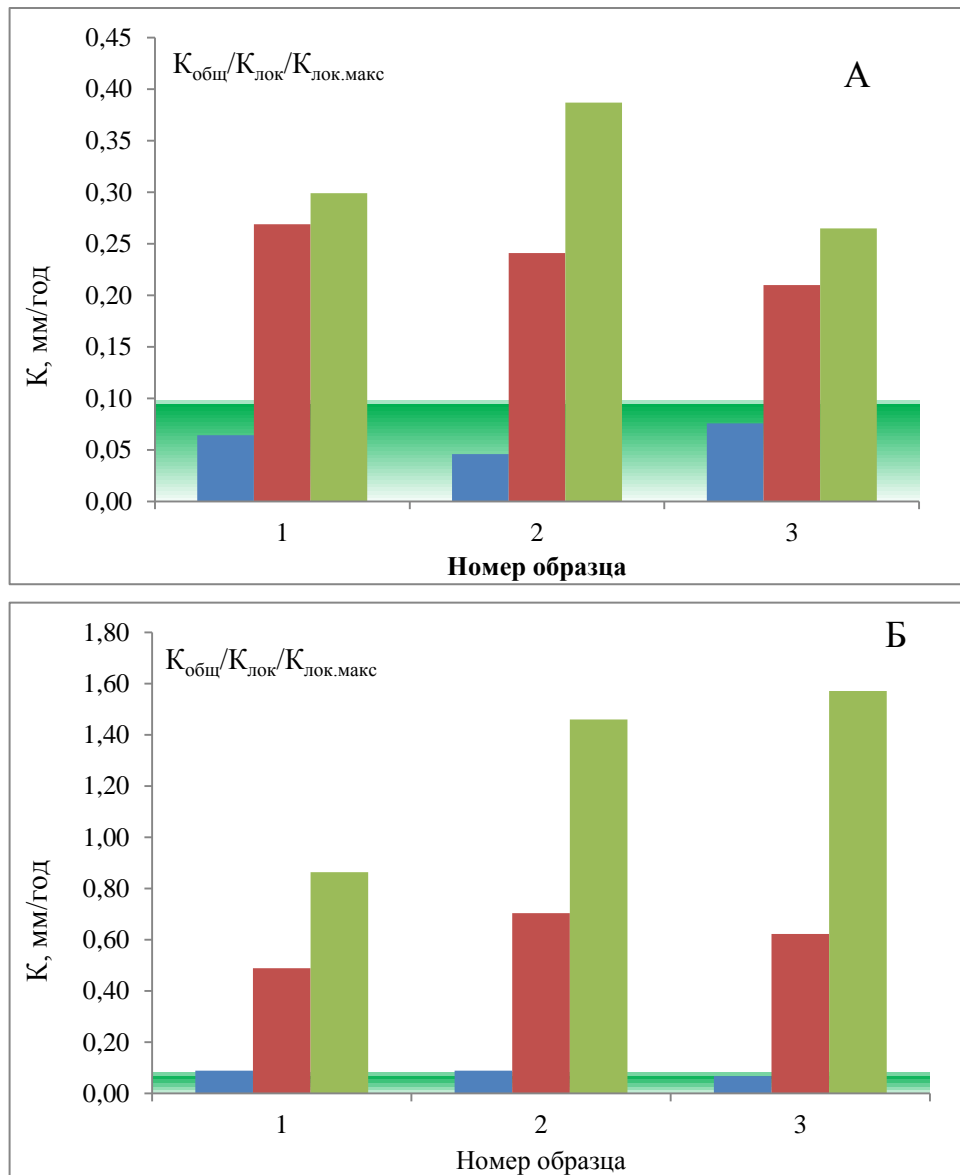


Рисунок 5.6 - Сравнение стойкости стали X65:  $K_{общ}$  (левый, синий);  $K_{лок.ср.}$  (средний, коричневый);  $K_{лок.макс}$  (правый, зеленый); А - образцы из основного металла; Б - образцы со сварным швом [290].

В TOL условиях УКК развивается на сварном шве в 3 - 4 раза быстрее, чем на образце из основного тела трубы. В таблице 5.5 видно, что после

испытаний внешний вид образца со сварным швом отличается по цвету, локальные дефекты у него размещаются преимущественно в зоне сварного шва.

Таблица 5.5 - Общий вид образцов основного металла и сварного после удаления продуктов коррозии [290]

Номер образца	Вид образца	
	Основной металл	Сварной шов
1		
2		
3		

Как было показано ранее (таблица 3.2, раздел 3.1)  $K_{лок.}$  при ТОL условиях испытаний зависит от  $P (CO_2)$ , что послужило обоснованием для разработки и подтверждения градации степени коррозивности эксплуатационных сред газопроводов.

На рисунке 5.7А видно, для трубной стали 09Г2С при всех содержаниях  $CO_2$  (0 - 100%)  $K_{общ.}$  ниже 0,03 мм/год при комнатной  $T$  экспериментальных условий (20 – 25 °С). Но она повышается в 10 раз, когда при снижении  $T$  (до 15 °С) с более высокого значения (50 °С) увеличивается количество выпадающей влаги по сравнению с начальными значениями 20 – 25 °С. Значения  $K_{общ.}$  стали 09Г2С уже даже начинают превышать 0,1 мм/год при

большем градиенте  $T$  [26, 147].

Схожая тенденция при повышении  $T$  (с  $20 - 25^\circ\text{C}$  до  $50^\circ\text{C}$ ) наблюдается и с  $K_{\text{лок.}}$ , рост которой достигает 2-3 раз. Видно (рис. 16А), что в отсутствие  $\text{CO}_2$  локальная коррозия не возникает. С увеличением содержания  $\text{CO}_2$  (от 25 до 75%) растет и  $K_{\text{лок.}}$ , достигая величин до 1,43 мм/год.

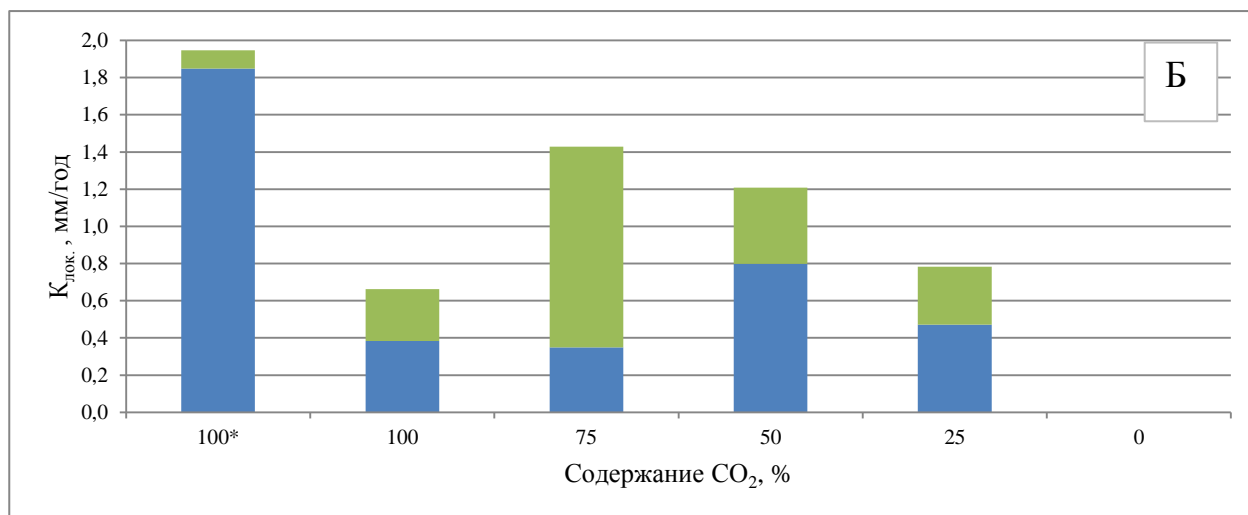
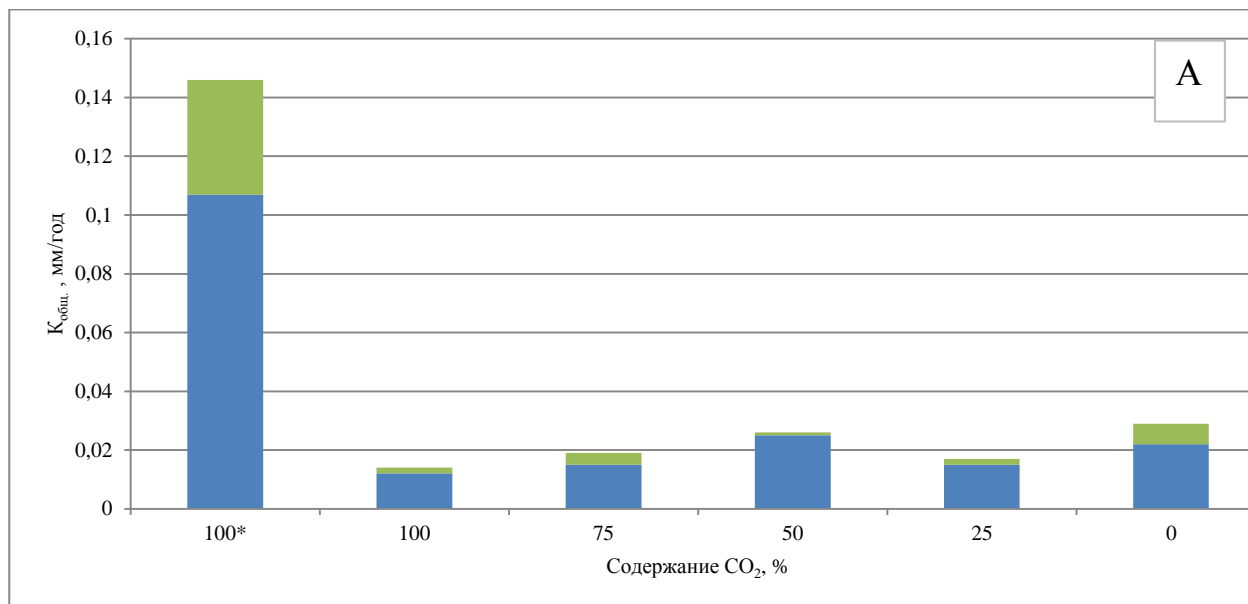








Рисунок 5.7 - Зависимость  $K_{\text{общ.}}$  (А) и  $K_{\text{лок.}}$  (Б) стали 09Г2С от концентрации  $\text{CO}_2$  при конденсации влаги и температуре  $20^\circ\text{C}$  (\*испытания при повышенной  $T$   $50^\circ\text{C}$ ): зелёным цветом выделена разница между  $K_{\text{лок.макс.}}$  и  $K_{\text{лок.ср.}}$ .

Затем  $K_{\text{лок.}}$  несколько снижается при дальнейшем увеличении до 100 %

CO<sub>2</sub>. Возможно, это связано с образованием продуктов коррозии (карбоната железа): при 100 % содержании CO<sub>2</sub> более интенсивно образующийся и заполняющий питтинги на поверхности стали сидерит препятствует более глубокому развитию локальных дефектов. Таким образом осадок FeCO<sub>3</sub> в питтинге может создавать пространственные затруднения в подводе коррозионных агентов вглубь дефекта [292]. Приведенный в таблице 5.6 внешний вид образцов с локальными дефектами после испытаний подтверждает, что при содержании 75 и 100 % CO<sub>2</sub> количество дефектов сопоставимо, но глубина наиболее глубоких из них выше при 75 % (рисунок 5.7Б).

Таблица 5.6 - Внешний вид образцов после испытаний при разном содержании CO<sub>2</sub>

<b>при комнатной температуре (20 – 25 °С)</b>	
25 % CO <sub>2</sub>	75 % CO <sub>2</sub>
	
50 % CO <sub>2</sub>	100 % CO <sub>2</sub>
	
<b>при повышенной температуре (50 °С) и 100 % CO<sub>2</sub></b>	
	

В составе газа могут присутствовать карбоновые кислоты (CH<sub>3</sub>COOH и др.) либо изначально, либо образовываться на этапах его переработки, например, при термическом разложении в процессе регенерации

применяемых химических реагентов (было описано в главе 1). Они, будучи летучими, особенно при повышенных  $T$ , сделают конденсирующую при ТОЛ условиях водную среду более кислой и усиливать таким образом коррозию стали [293]. Проведенные испытания в условиях конденсации жидкости, содержащей  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , в присутствии  $\text{CO}_2$  показали, что происходит усиление локализации дефектов на стали (таблица 5.7). Общие коррозионные потери остаются на достаточно низком уровне, развивается локальная коррозия. Добавление  $\text{CH}_3\text{COOH}$  в испаряемую жидкость приводит к увеличению локальных дефектов в 2 - 3 раза по сравнению с водным раствором (с нейтральным рН-фактором). Схожего порядка усиление ТОЛ коррозии в условиях УКК и присутствия  $\text{CH}_3\text{COOH}$  наблюдали и зарубежные исследователи [294].

Таблица 5.7 –  $K$  стали Ст20 при конденсации влаги в присутствии 0,1 МПа  $\text{CO}_2$  и температуре 20 °С.

Концентрация $\text{CH}_3\text{COOH}$ , мг/л	$K_{\text{общ.}}$ , мм/год	$K_{\text{лок.ср.}}$ / $K_{\text{лок.макс.}}$ , мм/год	Вид стальных образцов после испытаний
0	0,02	0,32 / 0,384	
250	0,05	0,373 / 0,527	
1000	0,05	0,81 / 1,015	







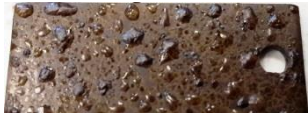


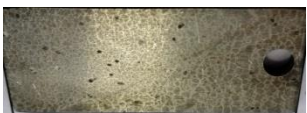


Образующиеся продукты коррозии (карбонаты железа) могут обладать определенным защитным эффектом, который в кислых условиях снижается. Добавление  $\text{CH}_3\text{COOH}$  сдвигает рН фактор в сконденсировавшейся пленке влаги в область более кислых значений, при которых образовавшиеся продукты коррозии растворяются.

На подводных газопроводах потенциально условия конденсации влаги будут создаваться на шлейфах-трубопроводах до манифольда, когда горячий газ будет охлаждаться низкой  $T$  морской воды, определяющей температуру стенки трубы. В условиях наличия  $\text{CO}_2$  начальная высокая скорость растворения железа приводит к быстрому образованию слоя продуктов коррозии  $\text{FeCO}_3$  на стальной поверхности. Защитные свойства этого слоя постоянно меняются при продолжающейся конденсации паров воды и обновлении капель жидкости. При низкой скорости конденсации воды скорость TOL коррозии может оставаться контролируемой. При высокой скорости конденсации воды TOL коррозия становится серьезной проблемой, приводящей к образованию и развитию коррозионных дефектов на внутренней поверхности трубы. Скорость конденсации воды будет определяющим фактором, влияющим на скорость TOL коррозии в условиях  $\text{CO}_2$  [26]. Поскольку при УКК требуется большое количество воды для старта процесса TOL коррозии, то она будет развиваться именно на первых участках трубопроводной системы, когда при наибольшем градиенте  $T$  из паровой фазы конденсируется большое количество влаги. Применяемые на оффшорных объектах в качестве ингибиторов гидратообразования гликоли имеют более низкое давление пара, чем вода. Это дает существенное уменьшение давления паров воды, когда водная фаза будет содержать значительное количество гликоля. Поэтому впрыск гликоля в трубопровод влажного газа также ожидаемо понижает конденсацию влаги и соответственно уменьшает опасность TOL коррозии.



В [93, 98] приведены данные ТОЛ испытаний над 55 % раствором МЭГ в МВЗ на трубной стали Х65 трех видов: 1 – из основного тела трубы; 2 – с частью сварного шва полуавтоматической сварки; 3 – с частью сварного шва ручной сварки. Видно (таблица 5.8), что на поверхности образцов наблюдаются множественные локальные дефекты, которые подвергались статистической обработке.

Таблица 5.8 - Виды образцов до и после удаления продуктов коррозии, результаты определения глубин коррозионных повреждений [93, 98]

Вид образца	№ обр.	Фотографии образцов		Измеренные глубины коррозионных повреждений, мкм
		до удаления продуктов коррозии	после удаления продуктов коррозии	
55 % растворе МЭГ в МВЗ				
Х65 тело трубы	21			38, 64, 56, 74, 48, 66, 70, 98, 98, 50, 72, 90, 120, 82, 138
	22			66, 68, 40, 38, 62, 88, 80, 70, 58, 50, 88, 40, 46, 48, 44
Х65 со швом п/автомат	23			76, 76, 106, 92, 60, 80, 72, 98, 64, 66, 72, 70
	24			60, 60, 48, 88, 50, 30, 50, 66, 80, 88, 68, 42, 64, 44, 54, 72, 86, 70
Х65 со швом ручной	25			106, 120, 94, 84, 84, 80, 86, 42, 110, 80, 72, 90, 64, 66
	26			106, 106, 82, 78, 88, 58, 54, 48, 54, 64, 78, 66, 66, 86, 58

Степень локализации высокая: максимальная глубина дефекта достигала 138 мкм.  $K_{\text{лок.ср.}}$  составила 0,72 - 0,95 мм/год (тело трубы и

полуавтоматический сварной шов) и 0,89 - 1,02 мм/год (ручной сварной шов). При увеличении содержания МЭГ до 65 %  $K_{лок.}$  снижается до 0,3 – 0,6 мм/год, что близко к значениям в чисто водном растворе (таблица 5.4). Испытания, выполненные для больших содержаний гликоля (в 75 – 85 % растворах МЭГ в МВЗ), показали, что в таких условиях не происходит образования локальных дефектов (таблица 5.9). Также, как и в ВСП, при ТОЛ испытаниях нужно рассматривать содержание МЭГ в водном конденсате на стали, а не в испаряемой жидкости. При содержании МЭГ в воде от 75 % и выше происходит снижение агрессивности ТОЛ коррозии из-за увеличения концентрации МЭГ в сконденсировавшейся воде.

Таблица 5.9 - Внешний вид стальных образцов после испытаний в условиях конденсации влаги и в присутствии  $CO_2$ .

Содержание МЭГ	С продуктами коррозии	После удаления продуктов коррозии
65 %		
75 %		
85 %		

### **5.3 Апробация новых аналитических и физических методов испытаний для совершенствования оценки работоспособности газопроводов**

Для изучения процессов внутренней коррозии, а также эффективности ингибиторной защиты в присутствии агрессивных эксплуатационных сред, используется комплекс исследований, который, в основном, включает



коррозионные имитационные испытания разной направленности [146, 239, 278, 286].

Для исследования коррозионных процессов в условиях газопроводов месторождений физические методы испытаний пока не получили широкого распространения и применения [148]. Хотя в лабораторных условиях физические и аналитические методы широко используются при изучении механизмов коррозионных проявлений [295]. К таким методам можно отнести: масс-спектрометрические методы для исследований коррозии и ИК [296], эллипсометрию при оценке адсорбции ИК [297], рентгенофотоэлектронной спектроскопии для изучения адсорбции неорганических и органических ИК на поверхности металлов и сплавов с определением качественного и количественного состава поверхностных слоев и их толщины [298], метод XRD для исследования состава образующихся продуктов коррозии [299-300]. Следует отметить, что нередко данные методы применяются в «идеальных» условиях (на поверхности чистого железа, в отсутствии мешающих компонентов, с особой подготовкой пробы для анализа и т.д.) или для идентификации отдельных химических соединений, что может ограничивать их использование для эксплуатационных сред сложного состава в газопроводах месторождений.

Одним из исследований, применяемых на газовых объектах, является анализ отложений, которые могут включать продукты коррозии и другие химические соединения. Отложения могут быть как смесью органических отложений, каковыми могут жидкая часть добываемых углеводородов в виде компонентов стабильного конденсата или применяемые химические реагенты, например, ИК, с неорганическими соединениями (продукты коррозии), как в сочетании, так и по отдельности. Рассмотрим типичный случай анализа смеси органических и неорганических отложений. На первом этапе производится разделение отложений, которое можно осуществить деструктивным или неразрушающим методами. В случае использования деструктивного метода,

например, прокаливанием при высоких  $T$  для выпаривания и разрушения органической составляющей, для анализа остаются только неорганические компоненты. При необходимости сохранения обеих частей анализируемого продукта, органическая часть отмывается соответствующими растворителями и переходит в них. Неорганическая часть остается на фильтре для последующего анализа.

После прокалывания изначального осадка было проведен анализ оставшегося неорганического осадка методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии (рисунок 5.8).

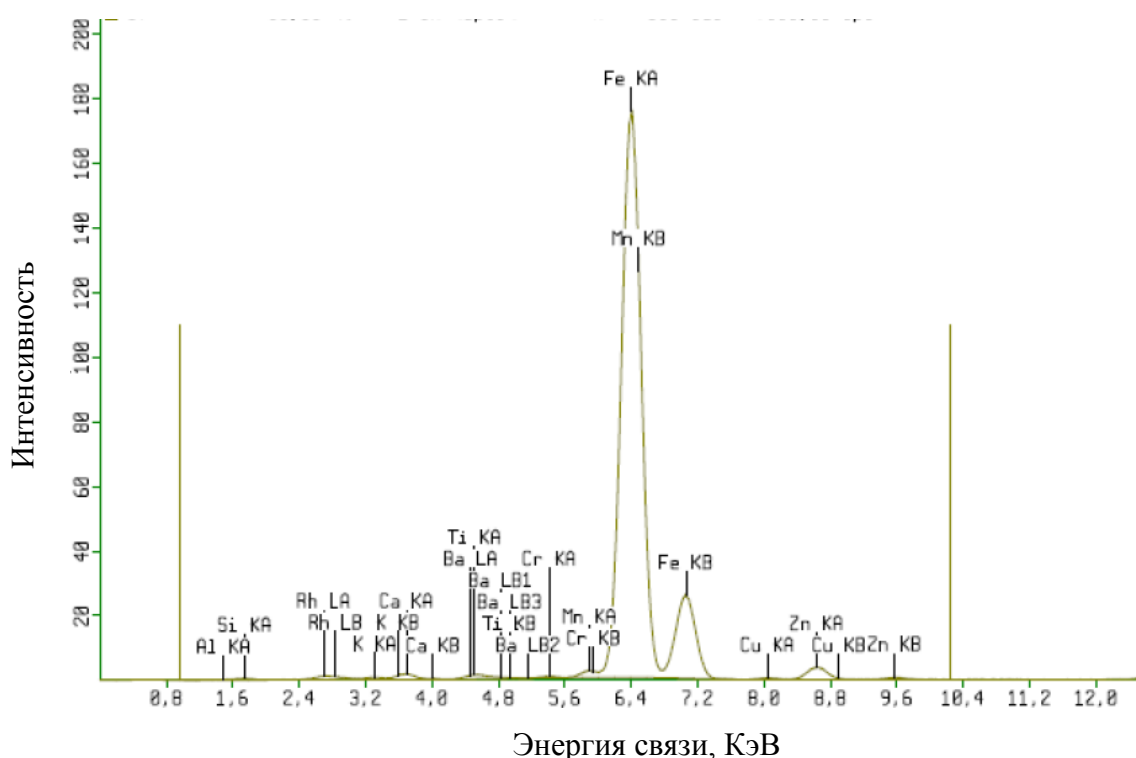
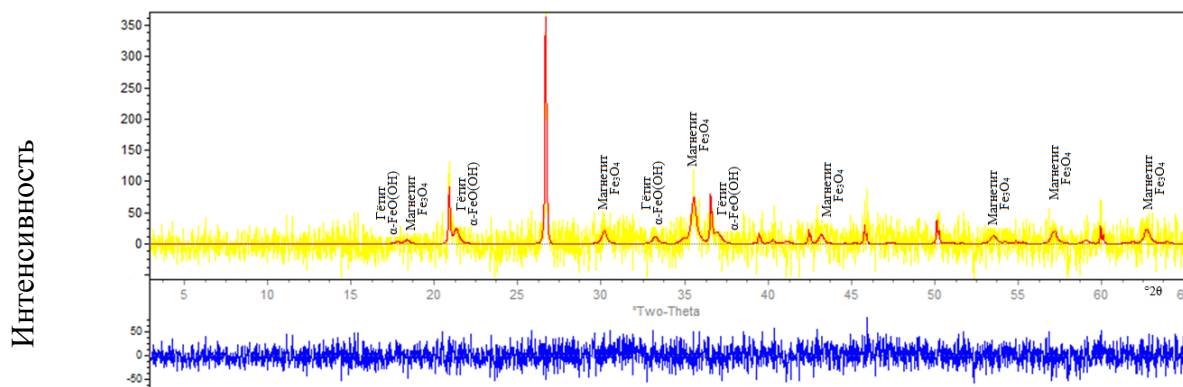


Рисунок 5.8 - Рентгеновский спектр неорганического осадка после прокалывания [148]

Исследование показало, что в исследованном образце присутствуют до 13 элементов, содержание которых незначительно и составляет от десятых долей процента до нескольких процентов. Существенное и наибольшее относительное содержание в осадке у железа и кремния. Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии дает возможность определить только элементный состав. Он может быть использован, преимущественно,

для качественного анализа на предварительном этапе исследований, а также для детектирования редких элементов в малом количестве. При этом метод не позволяет идентифицировать сами неорганические соединения различного состава.

Дополнительно этот же неорганический осадок был проанализирован методом XRD (рисунок 5.9). На дифракционной картине пики магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и гётита ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) имеют широкий профиль рефлексов. Содержание данных соединений железа составляет до 70 %. Также анализ показал присутствие в образце кварца ( $\text{SiO}_2$ ) до 29 % по содержанию. Данные по составу неорганических компонентов, полученные методом XRD, коррелируют с результатами рентгенофлуоресцентной спектрометрии.



2θ

условные обозначения: желтая – экспериментальная дифрактограмма; красная – теоретическая дифрактограмма; синяя – разностная кривая между теоретической и экспериментальной дифрактограммами

Рисунок 5.9 - Дифрактограмма неорганического образца отложений [148]

Использование метода XRD не ограничивается анализом отложений. Данный метод является перспективным способом также для анализа продуктов коррозии (оксидов, гидроксидов, карбонатов и сульфидов железа и др.).

При анализе органической фазы отложения нередко стоит задача подтвердить или опровергнуть присутствие применяемого ИК в отложении. Для этих целей мною был предложен для использования и протестирован

метод газовой хроматографии с последующим масс-спектрометрическим определением органических компонентов ИК (рисунок 5.10) [148].

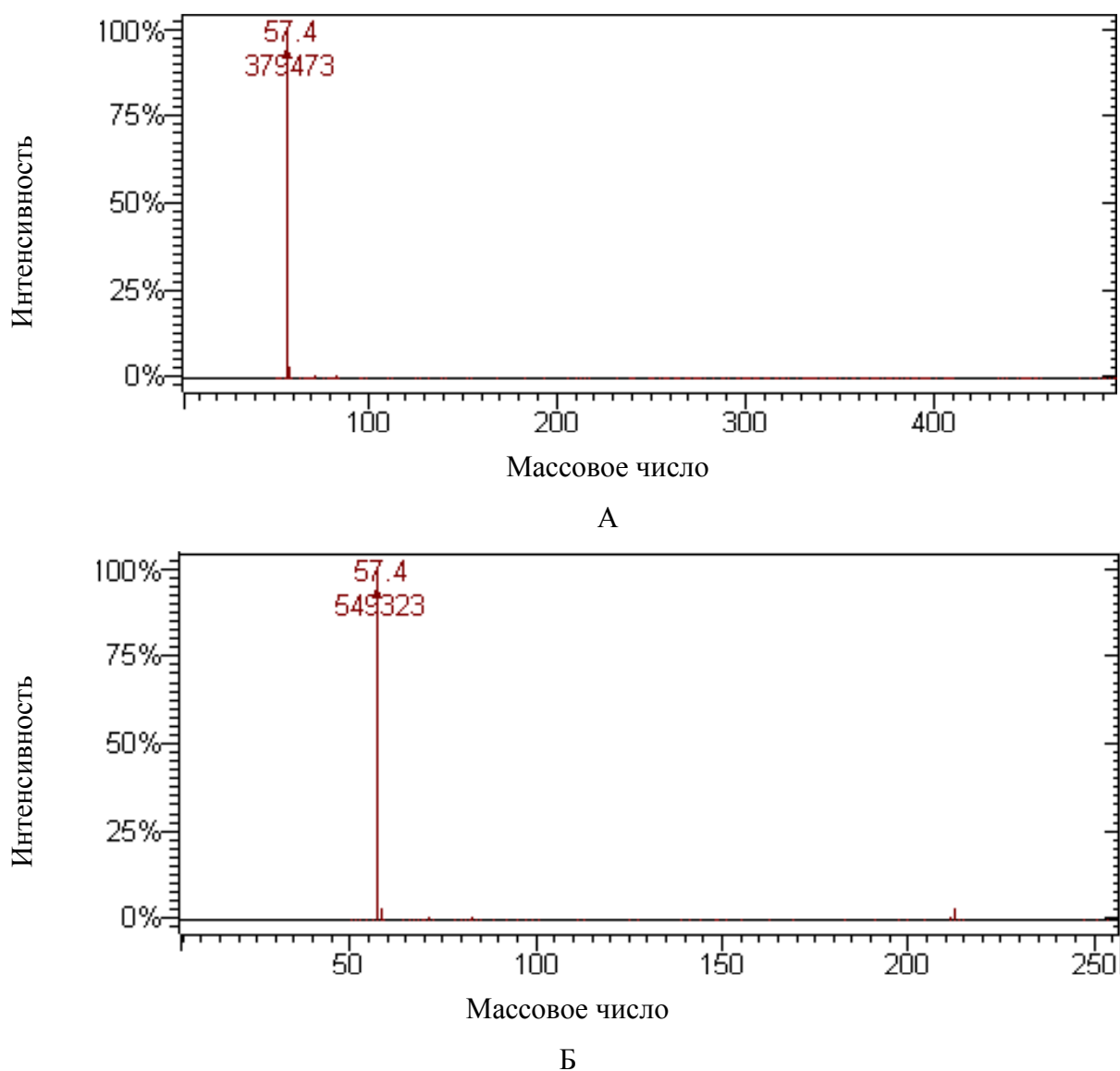


Рисунок 5.10 - Масс-спектр алкиламинов с числом углеводородных радикалов 16 (А) и 14 (Б) [148]

На рисунке 5.10 показаны определенные в ходе анализа масс-спектры основных компонентов одного из ИК, каковыми являются алкиламины с числом углеводородных радикалов 14 и 16. Азотсодержащие соединения (алкиламины, имидазолины, четвертичные аммониевые соли и др.) являются наиболее типичными компонентами и составляют активную ингибирующую основу большинства эффективных ИК [197].

При применении точных аналитических методов для детектирования неорганических отложений, которыми могут быть продукты коррозии, не возникает методических вопросов по получению и интерпретации данных. Методы определения органических компонентов углеводородного сырья также достаточно хорошо регламентированы и широко применяются, например, в рамках установления состава стабильного конденсата в качестве продукта. Метод XRD позволяет проводить качественный и количественный анализ фазового состава продуктов коррозии, обладающих кристаллической решеткой, что подтверждают проведенные исследования. Поэтому считаю, что анализ образующихся в результате коррозионного процесса соединений позволяет оценить условия, в которых происходит коррозия. Исходя из этого, можно судить о механизмах и коррозионно-опасных факторах, повлиявших на образование продуктов коррозии, которые, в зависимости от состава, могут обладать определенными защитными свойствами.

При использовании аналитических методов для контроля органических продуктов более сложного и неизвестного состава, например, ИК, остаются методические вопросы, которые требуют уточнения. Определение остаточного содержания ИК в жидких водных и углеводородных средах является частью коррозионного контроля и имеет широкое применение в лабораторной практике на эксплуатационных объектах [301]. Определение количества ИК позволяет регулировать его дозировку и определять степень его эффективности при различных технологиях подачи реагента. Для этих целей обычно используется экстрагирование с индикатором метиловым оранжевым, с последующим определением количества ИК на фотоколориметре. Основные методические моменты данного анализа регламентирует СТО Газпром 9.3-004-2009 [302]. О примере использования этого метода определения остаточного количества ИК на АГКМ сообщается в [303]. Но задачи по детектированию ИК могут быть шире решаемых в настоящее время, и фотоколориметрический метод не всегда позволяет

ответить на новые запросы. Помимо выше озвученных целей по определению присутствия ИК в отложениях и его остаточного содержания в жидкостях при СМК, перспективным на данном этапе является подтверждение идентичности состава различных ИК и различных партий одного и того же ИК, включая спорные моменты или претензии к качеству химического продукта [148]. В таких случаях требуется использование других аналитических методов контроля ИК по его составу.

Нередко при анализе отложений органического состава, например, тяжелых фракций газового конденсата, может быть использован метод газовой хроматомасс-спектрометрии. Как показал проведенный мною анализ результатов исследования, компонентный состав органической части отложений может включать углеводы с большим числом углеродных атомов. На рисунке 5.11 приведены результаты хроматомасс-спектроскопического анализа отложений 1 и 2, который установил наличие высокомолекулярных алканов, парафинов, ароматических соединений и других компонентов. Видно (рисунок 5.11), что спектр определённых соединений совпадает с библиографическим спектром декана и изомеров метилнафталина. Дальнейшее изучение распределения алканов на хроматограмме образца отложения показало, что они характеризуются как смесь веществ с  $T$  начала кипения более  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , основу которой составляют углеводороды с углеродным числом  $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ , также имеются более тяжелые углеводороды  $\text{C}_{40+}$ .

На рисунке 5.12 показан типичный внешний вид отложений (осадков) А и Б после отделения неорганической фазы [275]. В составе механических примесей присутствуют частицы кварцевого песка. Анализ неорганической части смешанных отложений 1 и 2, скапливающихся на объектах переработки газа (на фильтрах, на дне емкостей и др.) подтвердил (рисунок 5.11) присутствие кварца (оксида кремния) может составлять от 20 до 50 %.

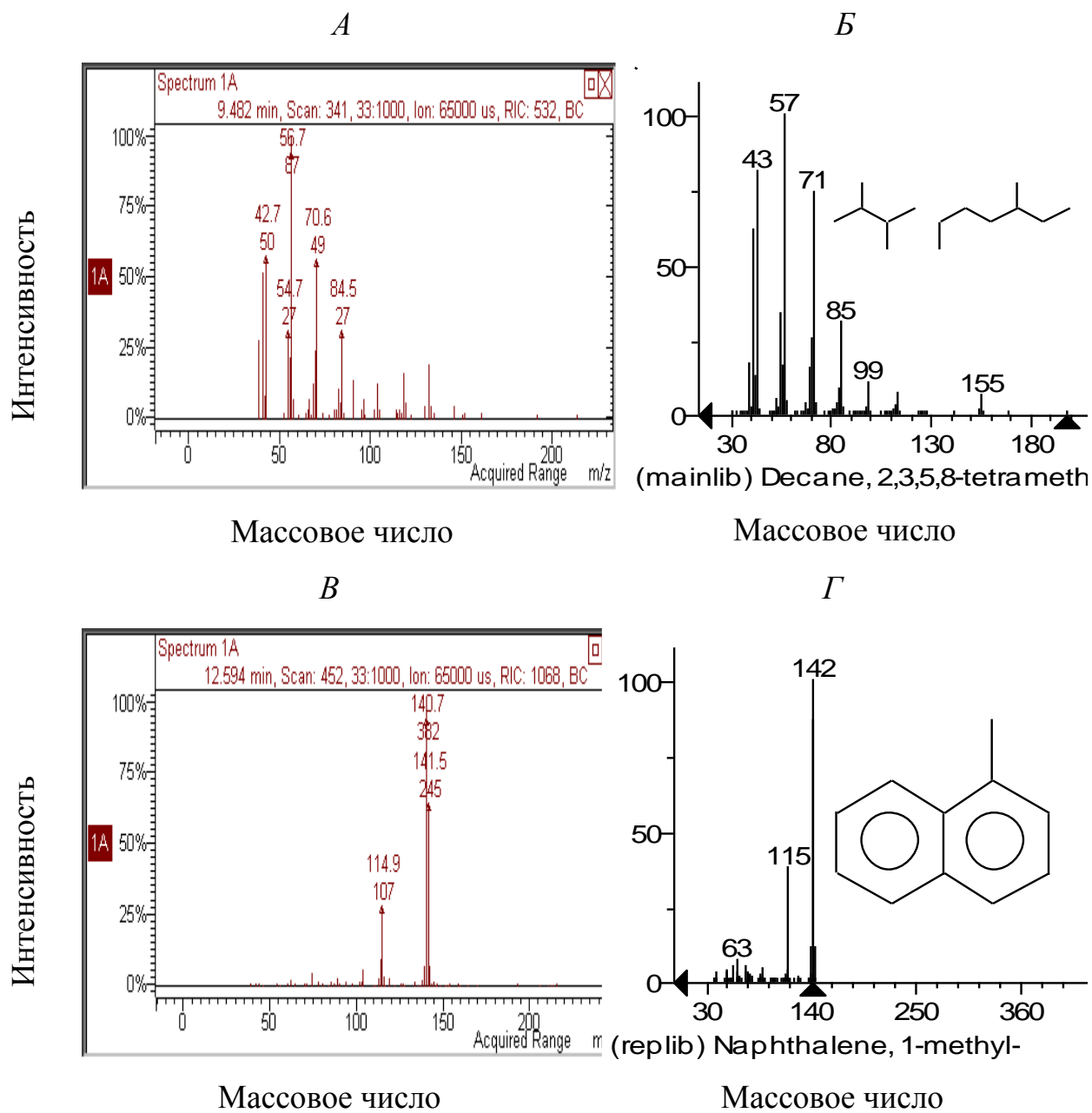


Рисунок 5.11 - Масс-спектр компонентов хроматограммы:

-Масс-спектр (*A*) и библиотечный масс-спектр (*Б*) алкана (декана);

-Масс-спектр (*В*) и библиотечный масс-спектр (*Г*) 1-метилнафталина.

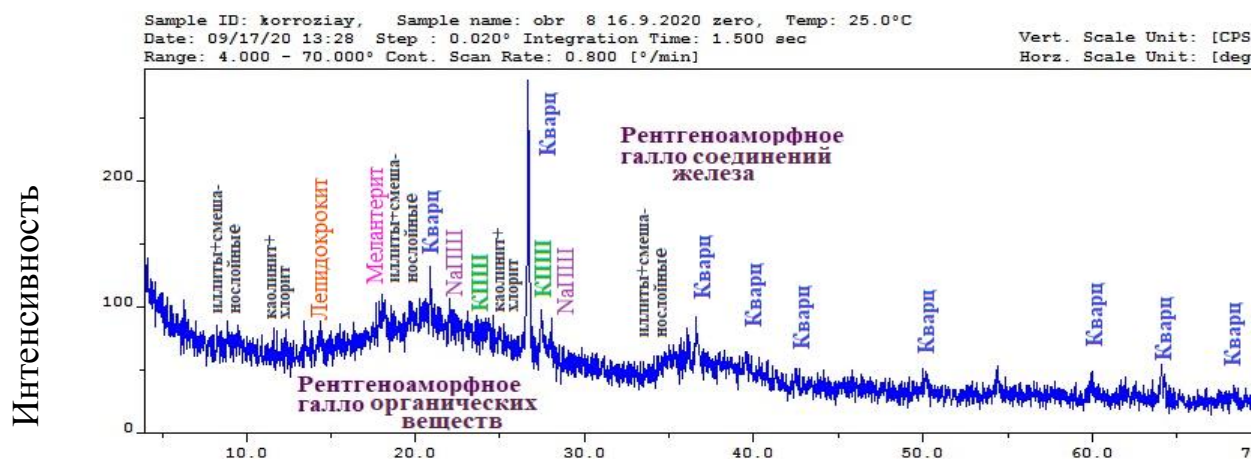


Рисунок 5.12 - Типичный внешний вид осадков: а – отложения 1; б – отложения 2 [275].

Экспериментальные дифрактограммы обоих идентифицированных неорганических образцов отложений приведены на рисунке 5.13. По виду дифракционной кривой (рисунок 5.13а) можно заключить, что в отложении 1 присутствуют рентгеноаморфные вещества (не имеющие кристаллической или молекулярной структуры), так как в угловых областях  $2\theta = 15^\circ \dots 30^\circ$  и  $2\theta = 34^\circ \dots 42^\circ$  (где  $\theta$  – дифракционный угол) наблюдаются рентгеноаморфные галло (подъем фоновой линии). Самое интенсивное галло находится в диапазоне  $15^\circ \dots 30^\circ$ , из чего можно предположить, что рентгеноаморфные соединения имеют различную природу и неупорядоченную молекулярную структуру. Второе, менее интенсивное, галло находится в диапазоне  $34^\circ \dots 42^\circ$  и, по-видимому, представляет собой рентгеноаморфные соединения железа (окислы, гидроокислы железа и др.).

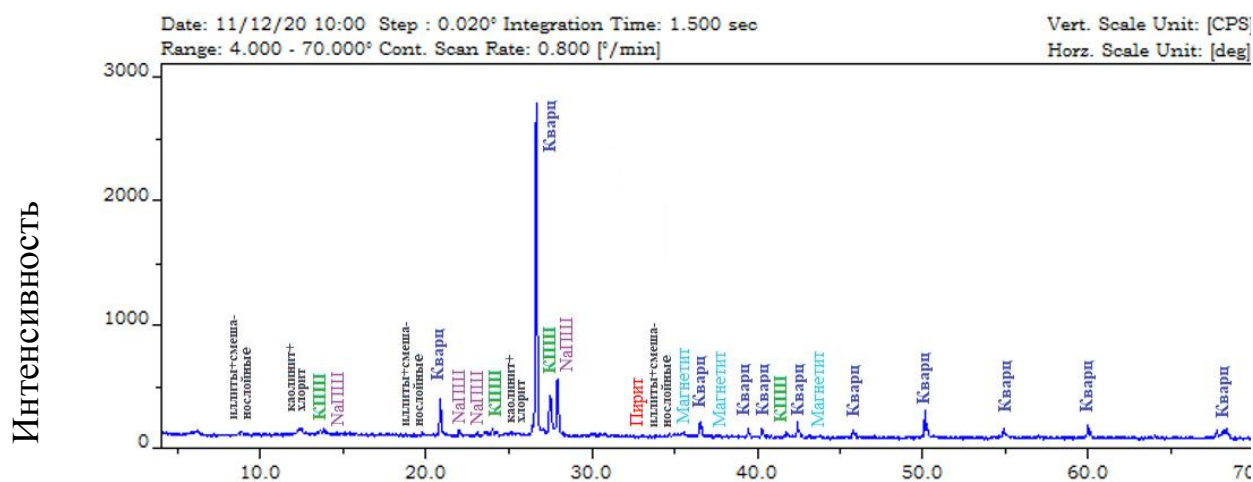
Соотношение кристаллических фаз и аморфных веществ в образце, которое оценивалось по сумме интегральных интенсивностей кристаллических фаз и аморфной составляющей относительно фоновой линии дифрактограммы, представлено в таблице 5.10.





а

20



б

20

Рисунок 5.13 - Идентифицированные экспериментальные дифрактограммы отложений 1 (а) и 2 (б): КШШ – калиевые полевые шпаты; NaПШ – плагиоклазы; иллиты – истинные слюды и слюды с дефицитом межслоевых катионов (гидрослюды); ССМ – смешанослойные глинистые минералы [275].

Содержание рентгеноаморфного вещества в образце составляет 45 %, из которых 5 % приходится на долю аморфных соединений железа. Фазы, имеющие кристаллическую структуру, составляют 55 %. Основной фазой неорганической части отложения 1 является кварц ( $\text{SiO}_2$ ) содержанием 22,2 % (на экспериментальной дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлексы, принадлежащие кварцу). Фазовый состав образца 1 (таблица 5.10)

включает как минералы, характерные для горных пород (кварц, полевые шпаты и глинистые минералы), так и техногенные фазы (лепидокрокит, мелантерит).

Таблица 5.10 - Фазовый состав отложения А по данным испытаний XRD

Фаза, %		Кристаллическая фаза, %					
кристаллическая	рентгено-аморфная	кварц SiO <sub>2</sub>	КПШ (микроклин)	NaПШ (альбит)	лепидо- крокит	мелан- терит	глинистые минералы
55	45	22,2	6,0	6,9	1,4	6,9	11,6

По профилю дифракционной картины (рисунок 5.13б) можно заключить, что в отложении 2 отсутствуют рентгеноаморфные вещества (не имеющие кристаллической или молекулярной структуры), так как во всем угловом диапазоне съемки образца ( $2\theta$ ) не наблюдается поднятий фоновой линии. Следовательно, образец отложений на фильтре на 100 % состоит из кристаллических фаз, которое представлено в таблице 5.11.

Таблица 5.11 - Фазовый состав отложения Б по данным испытаний XRD

Фаза, %		Кристаллическая фаза, %					
кристаллическая	рентгено-аморфная	кварц SiO <sub>2</sub>	КПШ (микроклин)	NaПШ (альбит)	магнетит (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )	пирит (FeS <sub>2</sub> )	глинистые минералы
100	0	54,8	13,4	14,1	3,2	1,0	13,5

Основной фазой образца является кварц (SiO<sub>2</sub>), его содержание составляет 54,8 %, на дифракционной картине отчетливо различимы острые рефлексы, принадлежащие кварцу (рисунок 5.13б). Анализ данных (рисунок 5.13б, таблица 5.11) демонстрирует, что к основным фазам отложения 2 также относятся полевые шпаты, представленные:

- КПШ (в основном, микроклин), содержание в образце составляет 13,4 %;
- NaПШ (в основном, альбитом), содержание в образце составляет 14,1 %.

В исследуемом образце отложения 2 также содержатся глинистые минералы, суммарное содержание составляет 13,5 %. Среди глинистых минералов преобладают группы каолинита и хлорита. В следовых количествах в образце диагностируются магнетит и пирит.

Как было показано выше (рисунок 5.10), активной основой ИК являлись алкиламины ( $C_{14}H_{31}N$  и  $C_{16}H_{35}N$ ) [148]. Проведенные дополнительные исследования образцов из различных партий данного ИК позволили провести анализ их состава. В таблице 5.12 представлено сравнение относительного содержания компонентов в составе исследованных партий ИК.

Таблица 5.12 - Относительное содержание компонентов в образцах ИК

Компонент	Относительное содержание, %		
	Образец №1	Образец №2	Образец №3
Метанол	0,00	3,31	1,96
Бутанол	1,60	18,05	5,44
Толуол	3,67	0,21	10,37
Ксилолы	24,71	0,96	30,07
Триметилбензол	0,86	0,24	1,05
Алкиламин ( $C_{14}H_{31}N$ )	48,15	49,49	31,28
Алкиламин ( $C_{16}H_{35}N$ )	21,01	27,74	19,83
Итого:			
Сумма спиртов (метанол, бутанол)	1,60	21,36	7,40
Сумма ароматических углеводородов (толуол, ксилолы, триметилбензол)	29,24	1,41	41,49
Сумма аминов ( $C_{14}H_{31}N$ , $C_{16}H_{35}N$ )	69,16	77,23	51,11

Данные получены на основании результатов интегрирования полученных хроматограмм. Выполненный мной анализ этих данных позволил определить, что состав и набор растворителей (спиртов и ароматических углеводородов), в которых растворяют активную основу ИК, отличается у разных образцов исследованного реагента. Разнятся и данные по содержанию обоих алкиламинов, суммарное их содержание у образца №3 – наименьшее. В

широком диапазоне меняется доля и тип растворителя: у образца №2 – это спирт, а у образцов №1 и №3 – это ароматические углеводороды.

Проведенный мной анализ показал, что различные методы хроматомасс-спектрометрии получили широкое применение для анализа химических соединений. В [304] обсуждены основные принципы методов масс-спектрометрии с инициированной (активированной) матрицей лазерной десорбцией / ионизацией и масс-спектрометрии с активированной поверхностью лазерной десорбцией / ионизацией. Приведены примеры идентификации неорганических ИК (оксида молибдена, вольфраматов). В [305] приводятся результаты определения нескольких ИК имидазолинового ряда. Авторами была проведена оценка относительного содержания компонентов активной основы ИК и их строения. Исследование другого имидазолинового ИК показало [306], что при использовании жидкостной хроматомасс-спектрометрии методика определения компонентов реагента требует выполнения ряда требований: подбора элюента с характерными свойствами, подходящими для данного ингибитора коррозии, модификаторов для подвижной фазы, регулировки рН-фактора подвижной фазы.

Жидкостная хроматография давно используется в аналитическом контроле параметров среды. На основе опыта и анализа данных в [307-308] отмечается, что при определении ИК у метода жидкостной хроматографии могут быть недостаточная чувствительность, повышенные требования к подготовке пробы и возникновение помех в сигналах даже при подготовке проб с усиленной очисткой. Вместе с тем, авторы исследований [307-308] подчеркивают перспективность использования хроматографии и масс-спектрометрии, которые совместно могут обладать достаточной степенью чувствительности. Такой подход позволил определять индивидуальные молекулы при низком содержании (на уровне до 1 мг/л) на нефтяных объектах, что было подтверждено лабораторными и эксплуатационными испытаниями [307-308]. Залогом успешности совместного применения этих двух методов

может быть рациональный выбор в конкретных условиях вида хроматографического контроля. По данным авторов [307--308], при совместном использовании газовой хроматографии и масс-спектрометрии наблюдается достаточная селективность и простота операций по подготовке к анализу эксплуатационных жидкостей. Можно сделать вывод, что могут быть использованы и другие масс-спектрометрические методы, но ограничивающими факторами будут являться их стоимость и характер получаемых данных (качественный или полуколичественный).

Об опыте применения термодесорбционной масс-спектрометрии для исследования ИК и продуктов коррозии сообщается в [304, 309]. Авторы приводят данные, что с помощью данного вида масс-спектрометрии исследовали закономерности коррозионных процессов, протекающих в объеме, на поверхности и в приповерхностных слоях сталей и сплавов, а также определяли адсорбированные и хемосорбированные ИК, коррозионные отложения и продукты их деструкции.

Следует отметить, что при использовании физических методов, например, хроматомасс-спектрометрии, для контроля ИК более сложного, чем первичные алкиламины, или неизвестного состава не всегда сможет быть получен точный ответ по компонентам реагента. При решении задач по определению идентичности состава ИК из 9-ти разных партий нами был первично проведен прямой газовый хроматографический анализ с последующим масс-спектрометрической идентификацией по электронной библиотеке масс-спектров. На рисунке 5.14 видно, что хроматограммы всех протестированных партий ИК характеризуются областью (0 - 10 мин), в которой расположены основные пики основных компонентов хроматограмм.

По масс-спектрам обнаруженные компоненты соответствуют ароматическим углеводородам (и их изомерам) и спирту (рисунок 5.15): 1 – бутанолу, 2 - толуолу, 3 - диметилбензолу (ксилолу), 4 - триметилбензолу, 5-тетраметилбензолу. Значительной разницы в составе указанных компонентов

не наблюдается. Данные вещества, как правило, являются растворителями для активной основы ИК. Доминирующими растворителями во всех образцах являются толуол и смесь изомеров диметилбензола. Дополнительно был обнаружен метиловый эфир жирной кислоты ( $C_{19}H_{34}O_2$ ). Жирные кислоты часто используются в качестве исходных компонентов при синтезе активной основы ИК.

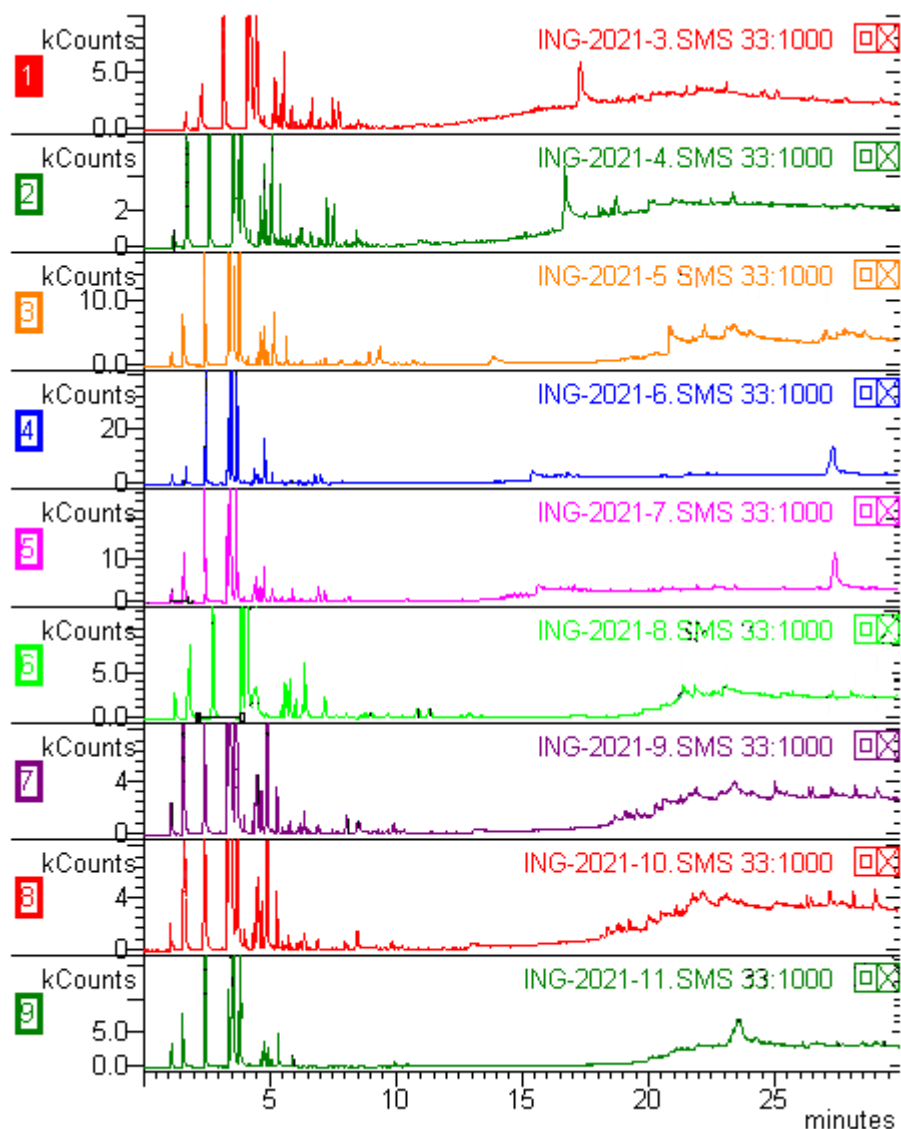


Рисунок 5.14 - Хроматограмма образцов ИК из 9-ти различных партий

Также были обнаружены несколько других компонентов, но аналогичных масс-спектров, позволяющих охарактеризовать класс

органического соединения, в библиотеке масс-спектров не было выявлено. На втором этапе образцы ИК были подвергнуты предварительному гидролизу, после чего были проведены исследования полученных продуктов гидролиза методом газовой хромато-масс-спектрометрии. В дальнейшем был проведен сравнительный анализ полученных хроматограмм и компонентов по масс-спектрам, аналогично рисунку 5.14 и таблице 5.12 соответственно. Такой подход позволил подтвердить идентичность состава ИК из разных партий.

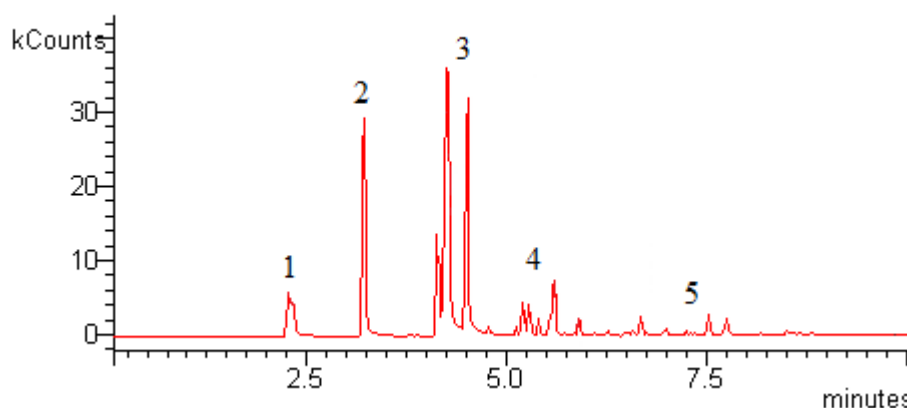


Рисунок 5.15 - Фрагмент (0-10 мин) типовой хроматограммы ИК

При выборе прецизионных методов анализа ИК могут использоваться и другие, неописанные в статье, способы измерения. Но при этом метод должен отличаться не только точностью измерения, но и целесообразностью и простотой эксперимента и подготовки проб, что важно при проведении исследований в эксплуатационных условиях.

Возможности вышеуказанного метода XRD гораздо шире, чем просто анализ отложений. По моему мнению, с его помощью можно анализировать продукты коррозии и получать данные о механизмах коррозии и особенностях протекания коррозионных процессов. Более подробно они описаны в следующем разделе.

#### 5.4 Оценка агрессивности эксплуатационных сред по результатам данных, полученных методом рентгеновской дифракции

В условиях присутствия  $\text{CO}_2$  или  $\text{H}_2\text{S}$  в эксплуатационных средах высокая скорость растворения железа на поверхности стали будет приводить к быстрому образованию слоя продуктов коррозии из  $\text{FeCO}_3$  или  $\text{FeS}$  соответственно [310-311]. Однако, получаемые осадки могут быть как плотными (с определёнными защитными свойствами от коррозии), так и рыхлыми (с низким уровнем защиты от коррозии), которые не будут препятствовать проникновению коррозионно-активных сред к поверхности стали. Для изолирования поверхности сталей в условиях УКК или СВК от воздействия коррозионной среды необходимо, чтобы пленка продуктов коррозии была плотноупакованной, что является более достижимым в присутствии хорошо сформированных кристаллических соединений. Наличие рентгеноаморфных веществ будет разрыхлять коррозионные продукты, делая их более пористыми, менее защитными и недостаточно эффективными в агрессивных условиях коррозии. Важную роль также играет сплошность (равномерность) расположения пленки продуктов по стальной поверхности. При наличии пористости в пленке продуктов коррозии может происходить постоянный доступ коррозионных агентов ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , влаги) к поверхности стали, что может привести к подпленочной коррозии локального характера. Известно, что УКК характеризуется крайней локализацией процесса коррозии с образованием питтингов, язв и других локальных форм коррозионного поражения. Поэтому важным является исследование влияния эксплуатационных условий на фазовый и компонентный состав продуктов коррозии, который был выполнен мною по результатам XRD анализа и представлен ниже.

Проведенные изыскания в условиях УКК показали (таблица 5.13), что в условиях опыта №1 при низком  $P$  ( $\text{CO}_2$ ) и невысокой  $T$  не происходит образования кристаллических веществ.



При добавлении к конденсационной воде МВ4 спирта (на газовых объектах метанол используется как ингибитор гидратообразования), в качестве которого при имитационных испытаниях использовали ИПС, содержание кристаллических веществ на поверхности стали увеличивается: до 35 % (условие опыта №2) и 50 % (условие опыта №3) при концентрации ИПС ( $C_{\text{спирт}}$ ) в ВСР до 30 и 70% соответственно. Это, по-видимому, связано с высаливанием, которому способствует присутствием спирта. Однако, доля  $\text{FeCO}_3$  в составе кристаллической фазы остается на невысоком уровне 12 – 13 %.

Таблица 5.13 - Данные по содержанию/составу кристаллических (Кр) и рентгеноаморфных (РА) веществ на образцах из сталей Ст20 (данные со \*) и Х65 после автоклавных испытаний в различных условиях

Условие опыта	$P$ ( $\text{CO}_2$ ), МПа	$T$ , °С	Среда / $C_{\text{спирт}}$ , %	Кр/РА, %	Соотношение кристаллических фаз, %			
					$\text{FeCO}_3$	$\gamma$ - $\text{FeO}(\text{OH})$	$\text{FeO}(\text{OH})$	$\text{CaCO}_3$
№1	0,03	30	МВ4*/0	0/100	-	-	-	-
№2	0,03	30	МВ4*/30	35/65	13	-	3	19
№3	0,03	30	МВ4*/70	50/50	12	25	13	-
№4	0,8	80	05Н/0	100/0	100	-	-	-
№5-1	0,8	80	05Н/30	100/0	100	-	-	-
№5-2 <sup>1</sup>	0,8	80	05Н/30	75/25	75	-	-	-
№6	0,8	80	3Н/30	100/0	100	-	-	-
№7	0,8	80	3Н/70	100/0	100	-	-	-

<sup>1</sup>счищенный с поверхности порошок продуктов коррозии

Нередко в коррозионных испытаниях исследователи вместо модели конденсационной или пластовой воды используют 0,5 % или 3 % водные растворы  $\text{NaCl}$ . Как видно из таблицы 5.13, при высоком  $P$  ( $\text{CO}_2$ ) и повышенной  $T$  в воде 05Н (условие опыта №4) на поверхности стали сформировался только слой кристаллического  $\text{FeCO}_3$ , также, как и при замене 30 % водной фазы 05Н на спирт (условие опыта №5-1). Однако, это данные состава только на поверхности коррозионного осадка. После всех испытаний,

помимо XRD анализа осадка непосредственно с поверхности стального образца, счищались продукты коррозии и получившийся порошок анализировался дополнительно: получались данные по составу коррозионных веществ во всем объеме. Поверхностные и объемные данные не всегда совпадали. Например, условия опыта №5-2 (идентичные №5-1), показали уже наличие до 25 % рентгеноаморфных веществ в объеме осадка. При использовании более минерализованного раствора 3Н, как при 30 %, так и при 70 % присутствии спирта, (условия опыта №6 и №7 соответственно) также образуется только фаза сидерита. Следует отметить, что в условиях опытов №5-7 температурный фактор также оказывает существенное влияние на образование защитной пленки  $\text{FeCO}_3$ . В [79] отмечалось, при  $T = 25 - 50$  °С слой кристаллического  $\text{FeCO}_3$  еще не образуется, а для его формирования требуются  $T \geq 75$ °С и  $P(\text{CO}_2) \geq 0,8$  МПа.

На образование кристаллического  $\text{FeCO}_3$  в средах 05Н и 3Н влияет присутствие только одной соли NaCl в водной среде. В таких опытах может образовываться более плотная пленка продуктов коррозии, не отражающая условий эксплуатации при воздействии на газопровод многокомпонентных конденсационных или пластовых вод. При использовании в качестве модельных растворов NaCl различной концентрации могут получаться  $K$  заведомо более низкие, чем в других имитационных средах и в реальных эксплуатационных условиях.

Сравнительные коррозионные испытания в модели воды МВ5 ( $M = 30$  г/дм<sup>3</sup>) и в 3 % NaCl показали (таблица 5.14), что в лабораторных условиях  $K$  достигало 0,8 мм/год в МВ5 и в 1,5 раза превышало аналогичное значение в 3 % NaCl. В автоклавных условиях при высоких значениях  $P(\text{CO}_2)$  и  $T$ : показатель  $K$  в МВ5 достигал 0,15 мм/год, а в 3 % NaCl ее было невозможно определить, т.к. образовывался плотно сцепленный со сталью сидерит, не удаляемый при травлении. Данный пример показывает, что, при близких значениях  $M$  при  $P(\text{CO}_2)$  и  $T$  на стали могут формироваться продукты

коррозии разного состава. Коррозивность многокомпонентного раствора MB5 отличается от условий однокомпонентного раствора 3 % NaCl, поскольку изменение химического состава водной среды приводит к другим продуктам коррозии. Варьирование состава среды влияет не только на ее коррозивность, но и на эффективность защиты ИК. Однозначно можно утверждать, что применение NaCl в качестве аналога MB может привести к получению недостоверных данных при оценке опасности УКК и при подборе ИК для защиты газопроводов месторождений.

Таблица 5.14 – Влияние условий испытаний на  $K$  стали Ст20 в водной среде

Водная среда	Условия проведения испытаний	$K$ , мм/год
Вода MB5	Барботирование CO <sub>2</sub> , атмосферное давление, $T = 20$ °C, 6 час.	0,8
3 % NaCl		0,5
Вода MB5	$P(CO_2) = 0,8$ МПа, $T = 100$ °C, 120 час.	0,15
3 % NaCl		$K$ не определена*
* Образуются плотно сцепленные с поверхностью стали продукты коррозии		

Исследование методом XRD в условиях СВК позволило выявить ряд особенностей в получении и обработке данных по фазовому составу продуктов коррозии (таблица 5.15).

Одним из основных компонентов в коррозионных отложениях является FeS. В модели пластовой воды MB6 ( $M = 200$  г/дм<sup>3</sup>) дополнительно образуются кристаллические соединения: галит (NaCl) и гипс (CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O). Независимо от измерения на поверхности образца или в объеме (счищенный с поверхности порошок) продуктов коррозии (условия опыта №8-1 и №8-2), компонентный и количественный состав, в основном, совпадает. За исключением CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O,

содержание которого в объеме продуктов коррозии выше в 3-12 раз, чем на поверхности стального образца.

Таблица 5.15 - Данные по содержанию/составу кристаллических (Кр) и рентгеноаморфных (РА) веществ для стали Ст 20 по результатам автоклавных испытаний в различных условиях

Условие опыта	P, МПа		T, °C	Среда ОП	Кр/РА, %	Соотношение кристаллических фаз, %		
	H <sub>2</sub> S	CO <sub>2</sub>				FeS	NaCl	CaSO <sub>4</sub> *2H <sub>2</sub> O
№8-1	0,13	0,54	30	МВ6	100/0	82	6	12
№8-2 <sup>1</sup>	0,13	0,54	30	МВ6	100/0	88-94	6-8	0-4
№9-1	0,56	0,6	30	МВ6	100/0	70	12	18
№9-2 <sup>1</sup>	0,56	0,6	30	МВ6	50/50	40	5	5
№10-2 <sup>1</sup>	0,6	-	30	МВ6	100/0	42	35	23
№10i	0,6	-	30	МВ6	85/15	-	61	24

<sup>1</sup>счищенный с поверхности порошок продуктов коррозии

При повышенном в 4 раза P (H<sub>2</sub>S) на поверхности стального образца (условия опыта №9-1) образуются только кристаллические вещества, но доля FeS снижается, а гипса и галита – увеличивается (таблица 5.15). Но в объеме коррозионного осадка (условия опыта №9-2, счищенный с поверхности порошок продуктов коррозии) появляются рентгеноаморфные соединения (до 50 %), а содержание FeS уменьшается до 40 %. Несмотря на совместное присутствие CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>S в среде в вышеприведенных опытах, образование карбоната железа не наблюдается, что, по-видимому, объясняется большей реакционной способностью H<sub>2</sub>S в процессе взаимодействия со стальной поверхностью по сравнению с CO<sub>2</sub>.

В присутствии только H<sub>2</sub>S в среде (условия опыта №10-2) на 100 % образуются кристаллические вещества в объеме коррозионного осадка (таблица 5.15): 42 % FeS остается неизменным (по сравнению с условиями опыта №9-2), но растет количество CaSO<sub>4</sub>\*2H<sub>2</sub>O и NaCl.

Из дифрактограммы, образец которой приведен на рисунке 5.16А, для всех условий опыта (таблица 5.15) по профилю пиков можно отметить, что

наблюдаются узкие и интенсивные пики гипса и галита, которые хорошо окристаллизованы и выкристаллизовались уже на поверхности макиавита (основного продукта коррозии) на образце стали.

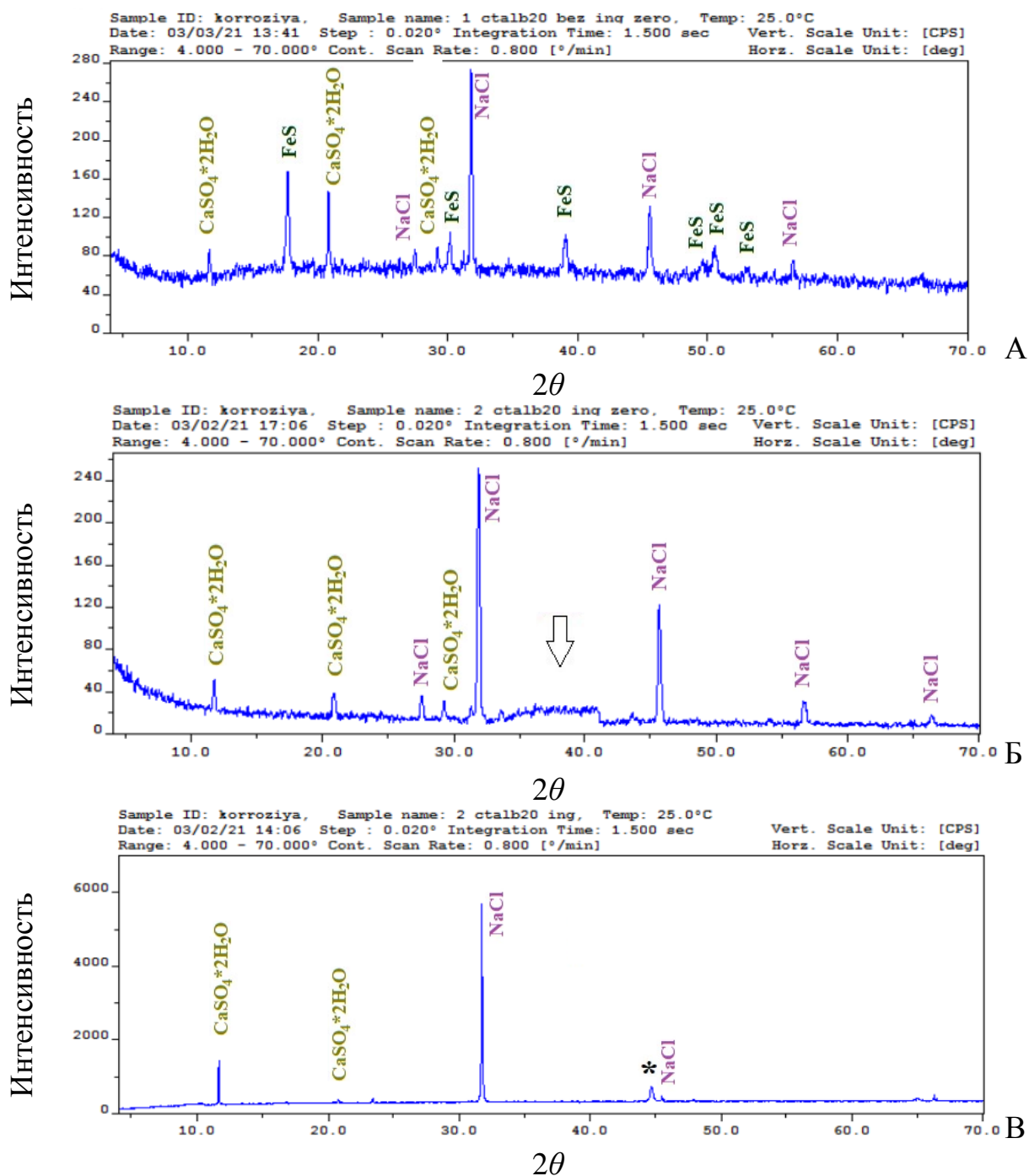


Рисунок 5.16 - Дифрактограмма порошка, счищенного с образца стали 20 после автоклавных испытаний в воде МВ6 ( $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,6 \text{ МПа}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ , 120 часов): А – без ИК (порошок продуктов коррозии); Б – с ИК (порошок продуктов коррозии); В – с ИК (продукты коррозии на стальном образце).  
Примечание: \* - пики стали; стрелкой указаны рентгеноаморфные вещества.

Появление галита, гипса и сильвинита в отложениях обусловлено высокой концентрацией солей в МВ6, но они появляются только после образования FeS в процессе СВК.

В условиях опыта №10-2 были приведены испытания с ИК. Они показали (таблица 5.15), что пленка ингибирующего реагента, сформировавшаяся на поверхности стали, препятствует образованию FeS, который не был обнаружен (условиях опыта №10i). Примененный ИК эффективно защищал сталь от СВК. На дифрактограмме наблюдается (таблица 5.15, рисунок 5.16Б) появление 15% рентгеноаморфных и 85% кристаллических веществ (галита и гипса). На ингибированной поверхности (рисунок 5.16В) виден сигнал от стали, т.к. в исследованных отложениях FeS отсутствует. Наличие пика стали можно использовать для косвенной оценки толщины отложения, например, сравнительно у коррозионных продуктов, сформированных в различных условиях.

## 5.5 Выводы по главе 5

1. Использование предложенного и реализуемого на практике комплекса методов лабораторных и автоклавных испытаний позволяет более полно и достоверно оценивать коррозионную опасность и ситуацию внутри газопроводов в присутствии коррозионно-агрессивных сред и своевременно предусматривать корректирующие мероприятия для обеспечения их надежной и безопасной работы. Разработанный методический аппарат включает анализ коррозионных условий и эффективности ИК гравиметрическим, электрохимическим методами, определение состава продуктов коррозии, остаточного количества ИК в эксплуатационных жидких средах, анализа отложений различной химической природы, качества применяемого ИК.

2. В дополнение к ранее применяемым BOL испытаниям предложен и использован метод исследований в TOL условиях, которые являются наиболее характерными и агрессивными в условиях транспорта в газопроводе

коррозионно-агрессивных сред. Результаты испытаний при TOL коррозии показали, что в присутствии  $\text{CO}_2$  и конденсации влаги на большинстве углеродистых и низколегированных сталей (09Г2С и др.) могут развиваться локальные дефекты. Наиболее стойкими в таких агрессивных условиях могут быть сплавы с повышенным содержанием хрома.

3. Установлено, что в присутствии  $\text{CO}_2$  на усиление локализации дефектов при TOL коррозии оказывает влажность паровой среды (при большом градиенте  $T$  среды и поверхности стали происходит большее выпадение влаги), присутствие в среде кислых сред ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  или др.), наличие сварного шва. Сварные швы и околошовная зона, обладая гетерогенностью по отношению к остальной поверхности трубы, подвергаются большему воздействию TOL коррозии. Выявлена зависимость  $K_{\text{лок}}$  от количества влаги на стали.

4. В ходе испытаний получило подтверждение, что в водно-спиртовой / водно-гликолевой средах при испытаниях TOL коррозии важную роль играет содержание спирта / гликоля в водном конденсате на стали, а не в испаряемой жидкости. При концентрации спирта / гликоля в воде от 80-85% и выше начинается снижение агрессивности и подавление протекание УКК в пленке сконденсировавшейся на стали жидкости.

5. Проведенные испытания и анализ их результатов показали, что метод XRD позволяет идентифицировать состава продуктов коррозии и осадков в различных средах. Для определения органических соединений, в том числе и состава ИК, успешно прошел апробацию метод газовой хроматографии с последующим масс-спектрометрическим детектированием компонентов.

6. Многостадийный процесс XRD анализа образцов после испытаний позволил определить послойный компонентный и фазовый состав пленки продуктов коррозии, который влияет на их защитные свойства. При проведении испытаний в водных растворах NaCl на стали образуется более плотноупакованная пленка продуктов коррозии, отличающаяся от условий

воздействия многокомпонентных конденсационных или пластовых вод. Использование растворов NaCl в качестве модельных вод может привести к недостоверным данным по коррозионной ситуации в реальных эксплуатационных условиях. Методом XRD установлено отсутствие образования продуктов коррозии в присутствии ИК.



## 6 РЕШЕНИЯ ПО ОБЕСПЕЧЕНИЮ РАБОТОСПОСОБНОСТИ ГАЗОПРОВОДОВ В УСЛОВИЯХ ВОЗДЕЙСТВИЯ КОРРОЗИОННО- АГРЕССИВНЫХ СРЕД

Как было отмечено в разделе 2.3, динамический фактор является одним из параметров, влияющих на коррозию, но не единственным. Кроме скорости движения среды, основными показателями являются  $P(CO_2)$ , наличие водной фазы, различие  $T$  и др. Коррозионные факторы, включая  $\tau$ , будут оказывать определенное влияние на  $K$ . С учетом значений  $\tau$ , рассчитанных в разделе 2.3 для условий эксплуатации типичных российских газопроводов месторождений, были проведена сравнительная оценка  $K$ , полученных расчетным путем и по результатам имитационных / эксплуатационных испытаний. Для расчета  $K$  была использована следующая формула [312]:

$$K = k * P_{CO_2}^c * \tau^b \quad (6.1)$$

где  $K$  – скорость коррозии, мм/год;  $k$  – коэффициент скорости коррозии  $15,5 \pm 0,5$  по [312];  $P_{CO_2}^c$  – парциальное давление  $CO_2$ , МПа;  $c$  – коэффициент парциальное давление  $CO_2$   $0,83 \pm 0,07$  по [312];  $b$  – коэффициент для  $\tau$  равный  $0,1$  по [312].

Формула (6.1) включает  $P(CO_2)$  и  $\tau$ , но не учитывает важный температурный фактор. В связи с этим дополнительно для расчета  $K$  была использована формула (9), предложенная де Ваардом и Миллиамсом [313]. Она представляет зависимость  $K$  от  $T$  и  $P(CO_2)$ , но без учета скорости потока:

$$\log K = 5,8 - \frac{1710}{(273 + T)} + 0,67 * \log P_{CO_2} \quad (6.2)$$

где  $T$  – температура, К;  $P_{CO_2}$  – парциальное давление  $CO_2$ , МПа.

Был произведен сравнительный расчет  $K$  по формулам (6.1) и (6.2), результаты которой представлены в таблице 6.1. Из их рассмотрения следует, что  $K$ , полученные по формуле (6.1) для коллектора и обвязки, составляют от  $0,94$  до  $5,9$  мм/год, и, по моему мнению, представляются достаточно завышенными значениями. Такие же высокие  $K = 2,75$ – $3,16$  мм/год получаются для лабораторной установки, а по формуле (6.2) расчетные

значения  $K$  для тех же самых исходных данных составляют от 0,49 до 2,11 мм/год. На лабораторной установке  $K$  стали Ст20 достигает 0,3–1,5 мм/год [235]. Испытания в эксплуатационных условиях на БНГКМ показали, что  $K$  типичных трубных сталей (углеродистых или низколегированных), типа 09Г2С и др., в условиях обвязки находится в диапазоне от 1 до 2 мм/год [27]. Сравнение расчетных  $K$  со значениями, получаемыми в имитационных (на лабораторной установке) и эксплуатационных условиях, показывает (таблица 6.1), что формула (6.2) более корректно отражает коррозионные процессы при условиях испытания  $P(CO_2) = 0,03 - 0,19$  МПа и  $T = 25^\circ\text{C}$  [158].

Таблица 6.1 - Зависимость  $K$  от  $\tau$  и  $P(CO_2)$  [158]

Лабораторная установка		Коллектор				Обвязка					
Формула (2.1)	Формула (2.4)	Формула (2.1)	Формула (2.4)	Формула (2.1)	Формула (2.4)	Формула (2.1)	Формула (2.4)	Формула (2.1)	Формула (2.4)	Формула (2.1)	Формула (2.4)
$\tau$ , Па											
24,5	6,12	12	27,4	3,0	6,9	19,1	37,5	62	4,8	9,4	15,5
Скорость коррозии по формуле (6.1), мм/год											
3,16	2,75	1,08	1,18	0,94	1,02	5,25	5,61	5,90	4,57	4,89	5,14
$P(CO_2)$ , МПа											
0,1		0,03				0,19					
$K$ по формуле (6.1), мм/год											
1,37		0,49				2,11					

По формуле (6.1) расчётная  $K$  имеет завышенные значения. Конечно,  $K$  углеродистой стали может достигать 4 – 5 мм/год. Такие значения фиксировались, например, на газовых объектах Краснодарского края в 1960-1970-е годы. Однако условия их эксплуатации были на порядок агрессивнее:  $P(CO_2) = 1,5-2,0$  МПа и  $T = 100^\circ\text{C}$  [64].

Использованные формулы (6.1) и (6.2) применяются для предиктивной оценки  $K$  по известным эксплуатационным параметрам.

Процесс тестирования при оценке коррозии и эффективности ингибиторной защиты состоит из нескольких этапов, первым из которых являются лабораторные испытания. Данный вид испытаний является наиболее трудоемким и продолжительным. Для получения более быстрой оценки

коррозии на этом этапе могли бы помочь модели предиктивного анализа, построенные на основе результатов лабораторного тестирования.

Анализ показывает, что метод коррозионного прогнозирования получил широкое развитие в последние несколько десятилетий. Первая модель для УКК (модель де Ваарда) была создана в 1975 году. Она учитывала зависимость  $K$  от  $T$  и  $P(CO_2)$ . Версия была основана на лабораторных коррозионных данных, полученных методом LPR. Впоследствии (в 90-е годы XX века) модель несколько раз видоизменялась и дополнялась другими влияющими на коррозию факторами, одним из вариантов которого является уравнение де Ваарда и Миллиамсона: формула (6.2) [313]. При модификации модели проводились и использовались новые виды испытаний. Однако, данная модель расчета  $K$  не учитывает и не зависит от  $\tau$ .

На основе разработок де Ваарда получили развитие и другие аналогичные модели коррозионных процессов. Например, модель Cassandra тоже базируется на модели де Ваарда. Для Cassandra в качестве основных параметров используются  $T$ , содержание  $CO_2$  (%), общее  $P$ , скорость движения жидкости и состав воды. Дополнительными параметрами являются концентрация гликоля (ингибитора гидратообразования), тип углеводородов (сырая нефть или конденсат), тип воды (конденсационная или пластовая).

Одной из наиболее известных программ расчета  $K$  является модель Norsok [314], которая также использует модель де Ваарда. Norsok основана на комплексе лабораторных данных и комбинации лабораторных и полевых испытаний, в том числе и при  $T$  свыше 100 °С. Именно использование экспериментальных данных при  $T = 100 - 150$  °С отличает модель Norsok от предыдущих аналогов. Дополнительным отличием является большая чувствительность к изменению рН-фактора. Испытания проводились только в однофазной водной среде: без присутствия как углеводородной, так и газовой фазы. Коррозионные данные для данной модели были получены на углеродистой стали St52. Сталь St52 была выбрана, т.к. большинство

предыдущих испытаний проводилось на этой стали и на ней наблюдалась самая высокая  $K$ . Для модели были использованы только данные по  $K_{общ.}$ . Локальные повреждения не учитывались в модели Norsok. Испытания проводились при  $T$  от 20°C и выше. Модель Norsok считает  $K$  и при более низких значениях  $T$  (ниже 20°C): но эти данные получаются методом аппроксимации и имеют очень большую ошибку (получаются очень завышенные результаты). Поэтому можно отметить, что фактически использование модели Norsok ограничено по  $T$ : от 20°C и выше.

Следует указать, что большинство моделей создавались и имитировали условия добычи нефти и транспортировки водонефтяного жидкостного потока. Получаемые расчетным путем значения  $K$  по существующим моделям имеют достаточно консервативный (оценочный) характер. При их использовании, как правило, получаются завышенные результаты, существенно превышающие реальные значения (уравнение (6.1), таблица 6.1).

Поэтому актуальным является вопрос создания модели предиктивного анализа  $K$  по коррозионным факторам. В связи с этим мною вместе с соавторами был проанализирован большой массив данных, полученных нами при коррозионных испытаниях по оценке коррозивности сред и подборе ИК для нескольких ключевых объектов ПАО «Газпром» [315]. Проведенный анализ позволил выявить зависимости  $K$  от основных коррозионных параметров газопроводов месторождений. Преимуществом испытаний, выполненных нами [315] и использованных для предиктивного анализа, является то, что в них имитировались и были учтены условия действующих в РФ газовых объектов, включая присутствие углеводородной фазы и динамический фактор. Результаты были основаны на применении гравиметрического способа испытаний, который является наиболее достоверным при определении  $K$ .

Важным этапом работы при оценке коррозионной ситуации и прогноза развития коррозионных процессов является применение статистического

анализа для разработки предиктивных зависимостей. При статистической обработке и построении уравнения множественной регрессии были использованы инструменты «Корреляция» и «Регрессия» пакета анализа данных Microsoft Office Excel [315]. При проведении обработки данных  $K$  являлась результативным признаком, а факторными признаками были условия испытаний ( $M$  и  $T$ ).

Были обработаны различные сочетания и вариации исходных данных и определены свободный член и коэффициенты чистой регрессии (коэффициенты значимости) для значений факторных признаков в корреляционном уравнении. На рисунке представлены, в качестве примера, результаты расчета  $K$  по корреляционному уравнению на основе данных нескольких сред с различными факторными признаками ( $M$  и  $T$ ) испытательной среды.

По результатам проведенной статистической обработки было выявлено корреляционное уравнение следующего вида:

$$K = 0,028663M + 0,0238T - 0,1467 \quad (6.3)$$

где

$K$  – скорость коррозии, мм/год;

$M$  – минерализация водной среды, г/дм<sup>3</sup>;

$T$  – температура, °С.

Анализа данных показал, что связь между признаками – факторами и результатом сильная, т.к. вычисленный для уравнения (6.3) коэффициент множественной корреляции  $R$  составляет 0,827. Другой параметр статистической обработки, коэффициент « $R$  – квадрат», который выражает долю вариации результативного признака под воздействием изучаемых факторных признаков, составил 0,684. Это означает, что факторы, включенные в уравнение корреляционной связи ( $M$  и  $T$ ), объясняют 68,4 % вариации  $K$  в данных условиях.

При проведении расчетов были использованы результаты 67 коррозионных испытаний. Для данного количества наблюдений (измерений) в ходе статистической обработки была вычислена их значимость, которая составила  $F = 1,025 \cdot 10^{-16}$ , что означает - вероятность ошибки незначительна.

На рисунке 6.1 представлены зависимости  $K$  от переменных значений  $M$  и  $T$ . По оси абсцисс отложены значения  $K$ :

- опытные, полученные в ходе эксперимента;
- моделируемые, рассчитанные по полученному уравнению (6.3).

Сравнение исходных экспериментальных данных, полученных в ходе испытаний, с рассчитанными по уравнению (6.3), показывают хорошую сходимость расчётных и экспериментальных данных по  $K$ .

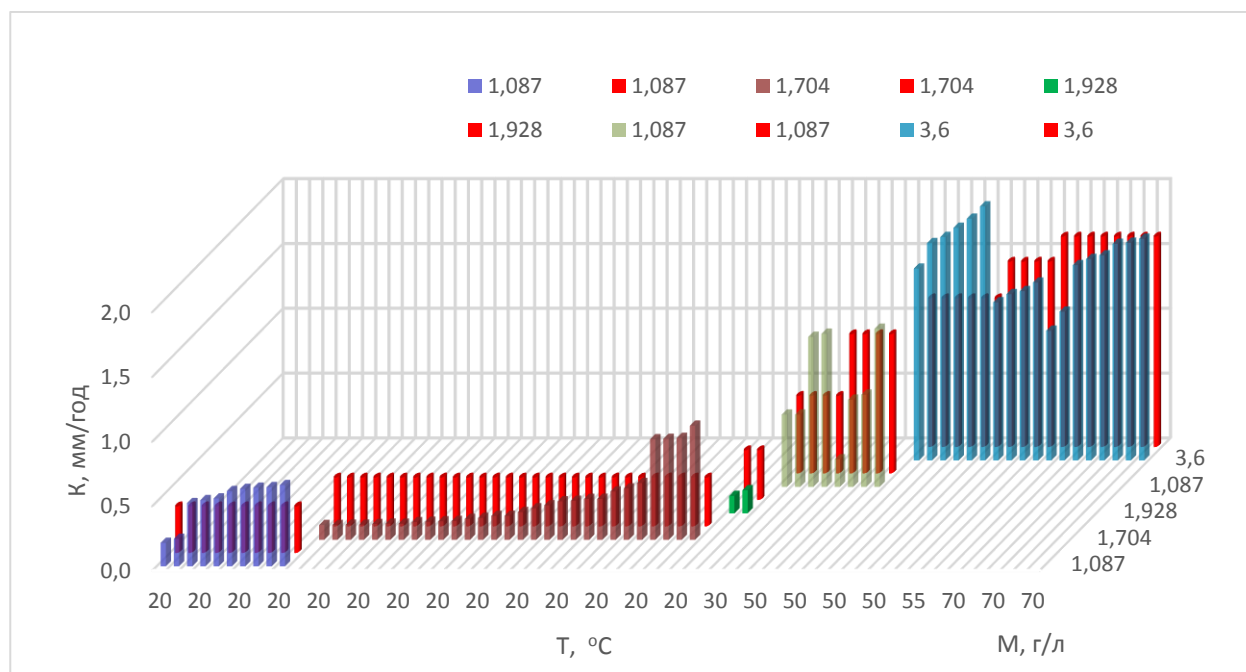


Рисунок 6.1 - Сравнение данных исходного и смоделированного значений  $K$  в зависимости от коррозионных факторов среды: красным цветом выделены значения  $K$ , полученные расчетным путем [315].

Рассмотрим уравнение регрессии применительно к проведенным нами расчётам и отдельно к каждому из коррозионных факторов. Для этого определим  $\alpha$ - коэффициенты:

$$\alpha_1 = \frac{r_{yx_1} - r_{yx_2} r_{x_1 x_2}}{1 - r_{x_1 x_2}^2}; \alpha_2 = \frac{r_{yx_2} - r_{yx_1} r_{x_1 x_2}}{1 - r_{x_1 x_2}^2} \quad (6.4)$$

Значения парных коэффициентов корреляции ( $r$ ), определённые в результате статистической обработки, представлены в таблице 6.2. С учетом этих данных можно вычислить стандартизированные коэффициенты регрессии:

$$\alpha_1 = \frac{0,559 - 0,823 \cdot 0,603}{1 - 0,603^2} = 0,0985; \quad \alpha_2 = \frac{0,823 - 0,559 \cdot 0,603}{1 - 0,603^2} = 0,7635; \quad (6.5)$$

Сравнение полученных данных показывает, что  $|\alpha_2| > |\alpha_1|$  и определяет степень влияния факторов коррозии на результирующий признак ( $K$ ): фактор  $x_2$  ( $T$ ) почти в восемь раз сильнее влияет на результат, чем фактор  $x_1$  ( $M$ ). Поскольку стандартизированные коэффициенты регрессии положительные, то связь между результатом и коррозионными факторами – прямая: чем выше  $M$  или  $T$ , тем выше  $K$ .

Таблица 6.2. Коэффициенты парной корреляции

	$K$	$M$	$T$
$K$	1		
$M$	$r_{yx_2} = 0,55887$	1	
$T$	$r_{yx_2} = 0,82308$	$r_{x_1x_2} = 0,60357$	1

Вычисленные при расчетах коэффициенты отдельной детерминации составили:

$$d_1^2 = r_{yx_1} \alpha_1 = 0,559 \cdot 0,0977 = 0,0546; \quad (6.6)$$

$$d_2^2 = r_{yx_2} \alpha_2 = 0,823 \cdot 0,7641 = 0,629. \quad (6.7)$$

Они показывают, что за счет варьирования  $T$  объясняется 62,9 % вариации  $K$ , а за счет  $M$  – только 5,46 % вариации результирующего коррозионного признака.

Математическая обработка данных и выявление корреляционных возможностей таким образом позволяет оценить степень влияния на

показатель  $K$  каждого из коррозионных факторов, которые определяются условиями эксплуатации газопровода.

Далее был проведен сравнительный анализ полученного уравнения для предиктивного определения  $K$  с другими моделями для оффшорных условий эксплуатации газопроводов. Для этого был проведен сравнительный анализ эксплуатационных условий (таблица 1.5) ряда морских объектов (Кириного ГKM, Ormen Lange, Snøhvit), что позволило систематизировать основные коррозионные факторы морских объектов (таблица 6.3) [98]. С учетом полученных данных нами был проведен расчет  $\tau$ , характерного для условий морских объектов (таблица 6.3), которые были взяты за основу и приняты для предиктивной оценки  $T$  и сравнения различных моделей для прогнозирования коррозии.

Для расчета  $\tau$  были использованы уравнения (2.1) и (2.4), приведенные в разделе 2.3. В формулах (2.1) и (2.4) для расчета  $\tau$  в трубопроводе используются значения плотности среды, скорости потока и коэффициента трения.

Для расчета коэффициента трения существуют несколько методов:

- по NORSOK STANDARD M-506 (метод 1) [314],
- по рекомендации авторов [316] с помощью диаграммы Мууди, используя относительную шероховатость, число  $Re$  и динамическую вязкость жидкости [155, 161] (метод 2);
- по рекомендации [33] (метод 3).

В таблице 6.3 представлены результаты расчета значения  $\tau$  при использовании коэффициента трения, найденного тремя разными методами [98]. Следует сказать, что значения  $\tau$ , рассчитанные с помощью методов 1 и 3 имеют близкие значения. Расчеты по методу 2 дают в 5 раз большие значения искомых данных.



Таблица 6.3 - Исходные показатели, использованные при расчетах  $\tau$ .

Характеристика	трубопровод-шлейф	ГСК
Дебит газа, млн. м <sup>3</sup> /сут	1,6-2,0	4-5
Дебит жидкости, т/сут	320-400	780-980
Диаметр трубы (внутренний), мм	240-300	450-500
$P$ , МПа	10	9-10
$T$ , С	18-70	3-30
Содержание CO <sub>2</sub> , %	2,5	
$M$ , г/см <sup>3</sup>	23	
Содержание C <sub>5+</sub> , г/м <sup>3</sup>	160	
Содержание воды (на 1 м <sup>3</sup> газа), г	8	
$\tau$ , Па		
по методу 1	5.2-13.9	1.0-36.0
по методу 2	28.5-115.2	4.7-212.5
по методу 3	4.6-18.8	1.1-50.2

Нами были использованы несколько из выше рассмотренных моделей расчета  $K$ , в том числе и использующие  $\tau$  при ее оценке [98]. Условия эксплуатации морских газопроводов месторождений были взяты из таблицы 1.5.

Авторы работы [156] для определения скорости УКК предлагают следующую формулу:

$$K = 416649 * T * e^{\left(\frac{-5041}{T}\right)} * P_{CO_2}^c * \tau^b \quad (6.8)$$

где  $P(CO_2)$  – парциальное давление  $CO_2$ , МПа;

$c$  – показатель для  $P(CO_2)$ , равный  $0,83 \pm 0,07$  по [156];

$T$  – температура среды, °К;

$b$  – показатель для  $\tau$ , равный  $0,1$  по [156].

Еще одной часто используемой моделью является метод расчета скорости УКК из стандарта NORSOK M-506 [314], который в зависимости от  $T$  среды имеет разный вид:

При  $T$  близких  $20^\circ C$  и выше по формуле

$$K = k_t * f_{CO_2} * 0.62 * \left(\frac{\tau}{19}\right) * 0.146 + 0.0324 * \log(f_{CO_2}) * f(pH)_t \quad (6.9)$$

При температурах  $5^\circ C$  и ниже, процесс коррозии по [314] зависит только от  $P(CO_2)$ ,  $T$  и  $pH$  среды, а формула имеет следующий вид:

$$K = k_t * f_{CO_2} * 0.36 * f(pH)_t \quad (6.10)$$

Помимо данных формул для расчета скорости УКК также были использованы ранее рассмотренные:

- уравнение (6.2), предложенное де Ваардом и Миллиамсом [313];
- уравнение (6.3), рассчитанное в ООО «Газпром ВНИИГАЗ» [315].

Результаты расчетов  $K$  по различным предиктивным моделям представлены в таблице 6.4.

При расчетах  $K$  по уравнению (6.8) скорость УКК мало зависит от касательного напряжения, а преимущественно зависит от изменения  $T$  среды: понижение  $T$  в 3 раза изменяет  $K$  более 10 раз в сторону снижения. Использование уравнений (6.9) и (6.10) для оценки  $K$  показало, что  $T$  транспортируемой среды не влияет на  $K$ . Оценка  $K$  по выражениям (6.2) и (6.3) показала, что получаются схожие результаты при повышенных  $T$ , а при более низких  $T$  происходит некоторое расхождение значений  $K$  (в 2 - 4 раза). Поскольку по уравнению (6.9) получаются завышенные результаты, то они были исключены из дальнейшего анализа.

Таблица 6.4 -  $K$  (мм/год), рассчитанные по разным уравнениям и методам определения  $\tau$ .

Расчет $\tau$	Шлейф	ГСК
По уравнению (6.8)		
по методу 1	2.0 - 45,9	0,65 - 2,9
по методу 2	1,5 - 38,0	0,5 - 2,5
по методу 3	1,5 - 37,9	0,5 - 2,5
По уравнениям (6.9) и (6.10)		
по методу 1	0,47 - 1,7	0,058-0,096 (0,101*)
по методу 2	0,57 - 2,2	0,074-0,124 (0,101*)
по методу 3	0,45 - 1,5	0,065 - 0,107 (0,101*)
По уравнению (6.2)		
-	0,31 - 3,1	0,11 - 0,49
По уравнению (6.3)		
-	0,95 - 2,3	0,55 - 1,18
-	Гравиметрические данные испытаний	
-	1,6 (60 – 80 °С)	0,76 (20 - 30 °С) / 0,2 (5 – 10 °С)
* результаты рассчитаны по формуле (6.10)		

Полученные расчетные  $K$  были сравнены с практическими результатами (гравиметрические данные), полученными ООО «Газпром ВНИИГАЗ» в имитационных испытаниях для коррозионных условий морских газопроводов месторождений.

Как видно из таблицы 6.14, расчетные  $K$ , полученные по уравнению (6.10), при повышенных  $T$  (60 – 80 °С, условия трубопровода-шлейфа), в основном, несколько ниже гравиметрических данных испытаний. При более низких  $T$  (20 - 30°С, условия ГСК) расчетные данные, либо несколько ниже, либо выше  $K$ , полученной при имитационных испытаниях. При пониженных  $T$  (5 °С и ниже) расчетные и гравиметрические результаты имеют достаточно низкие  $K$  (0,1 - 0,2 мм/год). Сравнение результатов расчетов по уравнениям (6.2) и (6.3), с гравиметрическими данными показало, что значение 1,6 мм/год (60 – 80 °С) укладывается в диапазоны рассчитанных  $K$ , равных 0,31 - 3,1 мм/год (по (6.2)) и 0,95-2,3 мм/год (по (6.3)). Полученное при  $T = 20 – 30$  °С значение  $K = 0,76$  мм/год более точно совпадает с диапазоном 0,55 – 1,18 мм/год (для уравнения 6.3)).

Расчитанное уравнение (6.3) показывает хорошую сходимость по сравнению с другими моделями предиктивного анализа  $K$ . Таким образом, анализ и математическая обработка результатов коррозионных испытаний позволили выявить корреляционные зависимости, которые связывают скорости коррозии (в присутствии  $\text{CO}_2$  и влаги) с основными коррозионно-опасными факторами ( $M$  и  $T$ ). Данная коррозионная зависимость поможет оптимизировать оценку степени коррозии в рамках предиктивного анализа в дополнение к градации по нормативным документам.

Основные механизмы развития коррозии в присутствии  $\text{CO}_2$  были отражены и приведены в нашей работе [35]. Как представлено на рисунке 6.2, коррозионное воздействие  $\text{CO}_2$  объясняется его растворением, снижением рН-фактора водной среды и образованием бикарбонат-анионов. Определенную роль будут вносить количество  $\text{CO}_2$ , определяемое его парциальным давлением,  $M$  водной среды, температурный фактор и др.

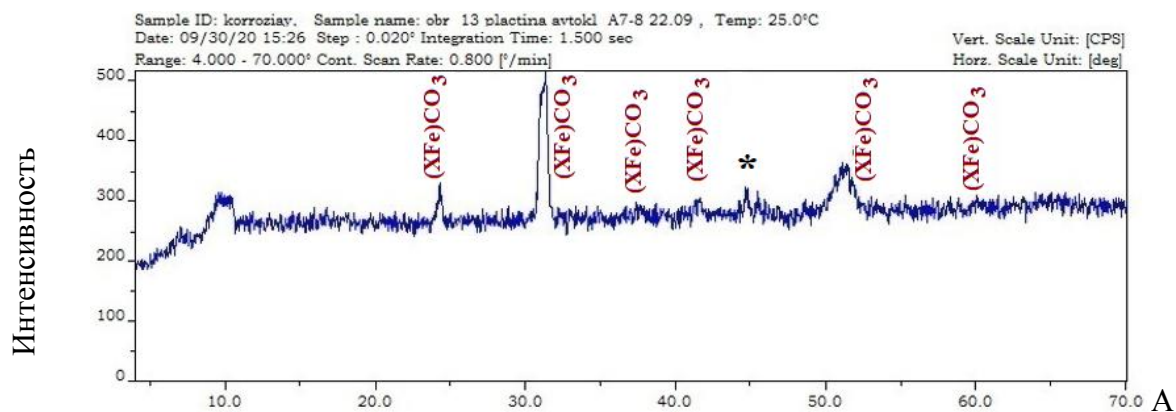


Рисунок 6.2 - Механизм развития УКК [35].

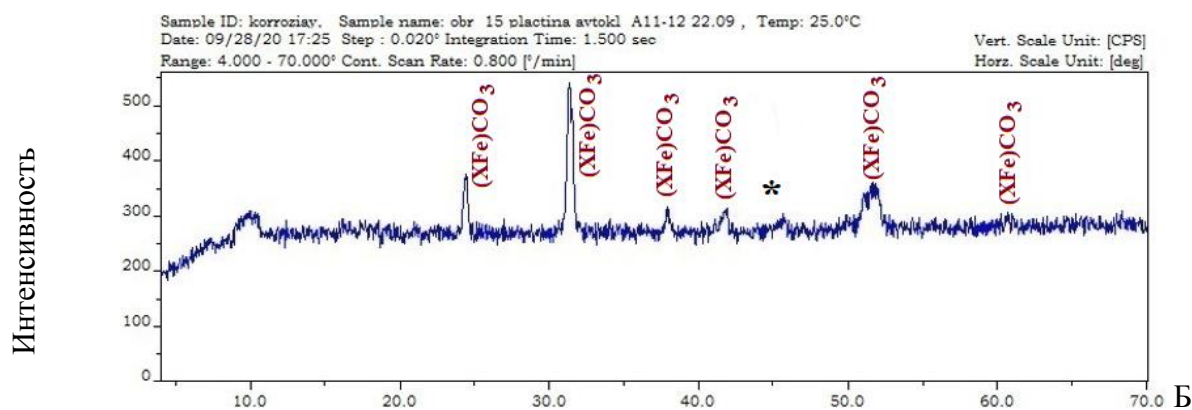
Образующиеся продукты коррозии на стали могут быть несплошными и с недостаточной адгезией к поверхности металла. Вследствие этого будет происходить их разрушение или локальное удаление со стальной поверхности из-за механического или химического воздействия. Возникающие в пленке продуктов коррозии отдельные трещины и поры со временем могут объединяться, в результате чего значительная часть осадка будет терять связь с металлом и отслаиваться [35]. Места отслаивания пленки продуктов коррозии будут становиться активными анодами, где УКК будет заново происходить в усиленном режиме, приводя к локализации химического процесса (образованию питтингов, мейза-коррозии и т.д.).

В связи с определяющим влиянием продуктов коррозии были проведены автоклавные испытания на стали X65 в модели воды MB7 ( $M = 1,3 \text{ г/дм}^3$ ) при варьировании  $T$  от 60 до 80 °C и  $P(\text{CO}_2)$  от 0,2 до 0,8 МПа. Результаты XRD анализа продуктов коррозии на стали после этих испытаний приведены на рисунке 6.3. Для сравнения приведены данные по испытаниям проведённым в 3% NaCl.

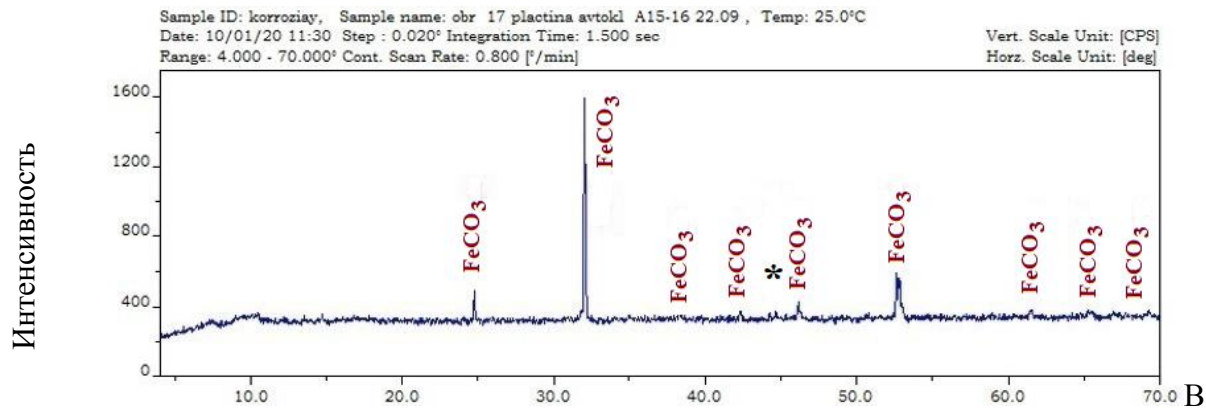
Для  $\text{FeCO}_3$ , который имеет гексагональную кристаллическую структуру, широко развито явление изоморфизма в кристаллической структуре: изменение химического состава фазы при сохранении ее кристаллической структуры, что обуславливает формирование непрерывного ряда твердых (кристаллических) растворов. Это объясняется тем, что с  $\text{FeCO}_3$  изоструктурны такие соединения, как  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{MgCO}_3$ , и  $\text{MnCO}_3$ . При этом часть ионов железа могут быть частично замещены ионами (марганца, кальция или магния) или на группу ионов: в таком случае формула сидерита имеет общий вид –  $(\text{XFe})\text{CO}_3$ , где  $\text{X} = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$ . При испытаниях в MB7 были получены такие смешанные соединения в виде продуктов коррозии. Анализ дифрактограммы свидетельствует (рисунок 6.3А и 6.3Б), что кристаллические фазы плохо окристаллизованы, что связано как с дефектами кристаллической структуры (изоморфизмом). кристаллической структуре сидерита с изоморфными замещениями -  $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$ .



2θ



2θ



2θ

Рисунок 6.3 - Дифрактограмма продуктов коррозии на стали X65 после автоклавных испытаний: А – МВ7,  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,2 \text{ МПа}$ ; Б – МВ3,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ МПа}$ ; В – 3% NaCl,  $T = 80^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ МПа}$ .

Примечание: \* - пики стали;  $(\text{XFe})\text{CO}_3$  – сидерит нестехиометрического состава, где  $\text{X} = (\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+})$

Проведенный с использованием метода, описанного в [317], анализ данных по экспериментально полученным дифрактограммам, показал, что для

продуктов коррозии из МВ7 наблюдается две его модификации: в одной форме происходит замещение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Ca}_x\text{Fe}_y\text{CO}_3$ ), во второй модификации - замещение ионов  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ . Присутствие таких катионов будет снижать защитные свойства плёнок продуктов коррозии при УКК.

В то же время по данным XRD анализа сидерит, сформировавшийся на образце стали Х65 в 3% NaCl, имеет параметры кристаллической решетки, близкие к теоретическим значениям (рисунок 6.3В). Он имеет стехиометрический состав  $\text{FeCO}_3$  с высоко упорядоченной кристаллической структурой, обладающей большими защитными свойствами, чем  $(\text{XFe})\text{CO}_3$  смешанного состава.

СВК в условиях газопровода развивается в присутствии воды, носит общий и локальный характер и вызывает наводороживание с последующим сероводородным растрескиванием стали. В газовой фазе СВК будет протекать с неограниченным подводом  $\text{H}_2\text{S}$  и с участием незначительных количеств воды, что будет интенсифицировать разрушение стали и делает данный вид коррозии опасным в условиях газопроводов [37, 46, 60].

Известно [37, 46], что при определенных условиях сульфидная пленка может обладать некоторым защитным действием. Проведенные исследования основных конструкционных (углеродистых и низколегированных) сталей, применяемых на газовых объектах, показали их нестойкость  $\text{H}_2\text{S} / \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2$  средах [53]. Состав сталей приведен в таблице 6.5. Для них  $K_{\text{общ}}$  составила 0,1 – 0,7 мм/год (таблица 6.6). Механизм коррозии при проведенных исследованиях оставался сероводородным.  $\text{H}_2\text{S}$ , являясь более реакционноспособным соединением, способно образовывать пленки сульфида железа на поверхности стали, которые, в зависимости от фазового состава, могут обладать определенными защитными свойствами.



Таблица 6.5 - Состав испытанных сталей

Марка стали	Массовая доля элементов, не более или в пределах, %								
	C	Si	Mn	S	P	Cr	Ni	Cu	Mo
09Г2С	0,12	0,5-0,8	1,3-1,7	0,035	0,03	0,3	0,3	0,3	-
Ст20	0,17-0,24	0,17-0,37	0,35-0,65	0,04	0,035	0,25	0,25	0,25	-
С-75	0,43	0,35	1,50	0,060	0,040	-	-	-	-
30ХМА	0,26 - 0,33	0,17 - 0,37	0,4 - 0,7	0,025	0,025	0,8-1,1	-	0,30	0,15-0,25
Х42SS	0,10-0,15	0,17-0,35	0,70-1,00	0,005	0,015	0,20	0,20	0,25-0,35	0,25

Результаты демонстрируют, что в отсутствии  $\text{CO}_2$  (условия опыта №4,  $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,6$  МПа) скорость СВК для сталей Ст20 и 30ХМА снижается в 2 раза по сравнению с условиями совместного присутствия  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$ . (при идентичном повышенном содержании  $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,6$  МПа). Это может быть связано с образованием чисто сульфидной пленки (без присутствия карбонатов железа).

Таблица 6.6 - Данные по  $K_{\text{общ.}}$  для углеродистых и низколегированных сталей по результатам автоклавных испытаний [53]

Условие опыта	Парциальные давления, МПа		$K_{\text{общ.}}$ , мм/год				
	$P(\text{H}_2\text{S})$	$P(\text{CO}_2)$	Ст20	09Г2С	С-75	Х42SS	30ХМА
№1	0,1	0,55	0,46	0,46	0,27	0,45	0,25
№2	0,6	0,55	0,53	0,45	0,7	0,50	0,49
№3	0,55	0,1	-	0,57	0,57	0,48	0,50
№4	0,6	-	0,25	-	-	-	0,25

Присутствие  $\text{CO}_2$  тоже может оказывать некоторое влияние на образующиеся продукты коррозии. Это подтверждают данные по фазовому

составу продуктов коррозии (для условий опыта №1 по таблице 6.6), который получался и анализировался методом XRD [53], приведены в таблице 6.7.

Таблица 6.7 - Фазовый состав продуктов коррозии, сформировавшихся на конструкционных сталях, после автоклавных испытаний в водной среде при  $T = 30\text{ C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,1\text{ МПа}$ ,  $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,55\text{ МПа}$ , 120 час испытаний [53]

Тип стали	Соотношение фаз в образце, %		Соотношение кристаллических фаз, %		
			Макинавит	Сидерит	Магнетит
	кристаллических	рентгеноаморфных	(FeS)	(FeCO <sub>3</sub> )	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
09Г2С	100	0	86	9	5
X42SS	100	0	89	5	6
30ХМА	55	45	49	6	-
С-75	30	70	11	14	-

Для сталей 09Г2С и X42SS, характерно образование на поверхности только кристаллических фаз: 86 – 89 % макинавита (FeS), 5 – 6 % магнетита, (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) и 5 – 9 % сидерита FeCO<sub>3</sub>. На двух других сталях 30ХМА и С-75 образуются как кристаллические, так и рентгеноаморфные соединения. Выполненный анализ продуктов коррозии показал, что несмотря на относительно невысокое  $P(\text{CO}_2) = 0,1\text{ МПа}$  по сравнению с  $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,55\text{ МПа}$ , сидерит присутствует (до 5 – 11 %) и участвует совместно с макинавитом в образовании кристаллических соединений на исследованных сталях.

Как известно [37, 53], проникновение H<sub>2</sub> ведет к изменениям во внутренней структуре стали, визуально наблюдаемым проявлениям и последствиям которых могут быть растрескивание, образование трещин или вздутий (блистеринга) на поверхности или внутри стали. Они развиваются под действием внутреннего давления H<sub>2</sub>. Проникающие атомы водорода в результате рекомбинации молизируются внутри стали, приводя к процессам ее наводороживания. Наличие водородных трещин и блистеров ведет к снижению эксплуатационной надежности газопроводов, контактирующих с транспортируемой средой, и увеличивает возможность возникновения

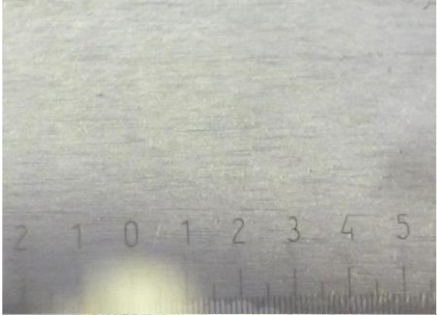
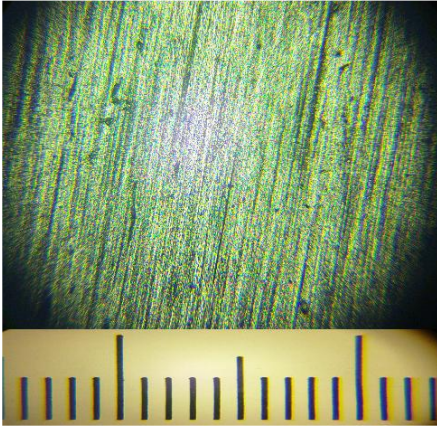
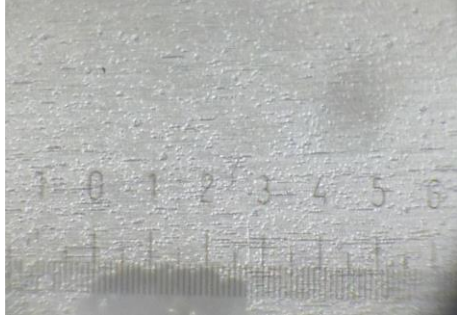
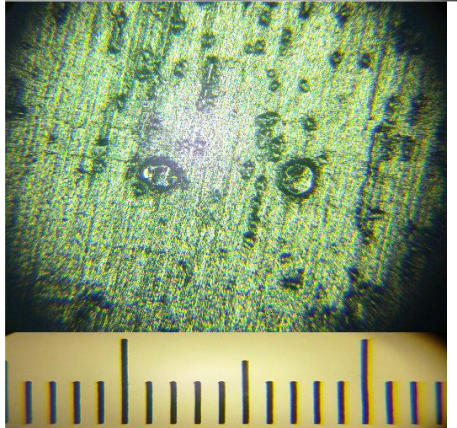
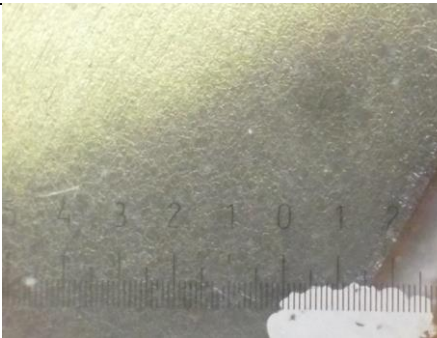
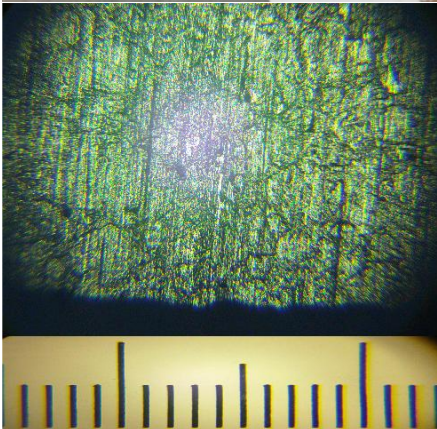
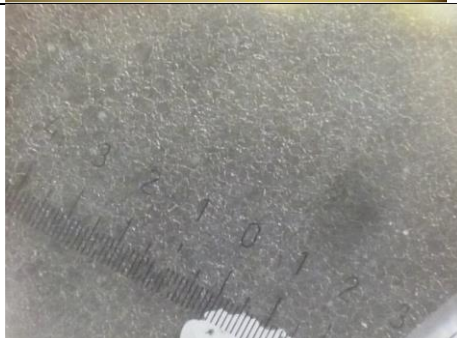
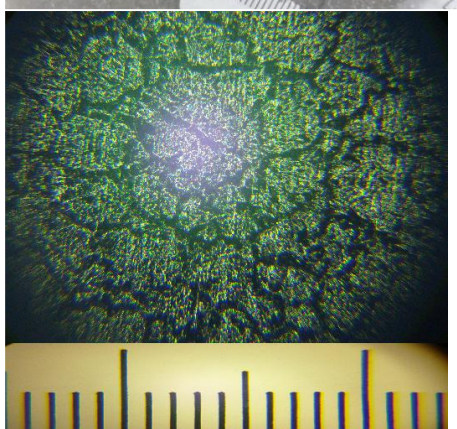
аварийных ситуаций по причине коррозии. Проведенная оценка внешнего вида (таблица 6.8) показала наличие вышеописанных повреждений, вызываемых проникновением  $H_2$ , на стальных образцах после испытаний. Как видно, на стали С-75 появились мелкие пузыри: более заметные при увеличении содержания агрессивного газа с  $P(H_2S) = 0,1$  МПа до  $P(H_2S) = 0,55$  МПа. В этих же испытаниях на поверхности стали 30ХМА происходит образование микротрещин уже при  $P(H_2S) = 0,1$  МПа, которые становятся более видимыми при росте  $P(H_2S)$  до 0,55 МПа [53].

Как видно (таблица 6.7), соотношение кристаллических и рентгеноаморфных фаз в продуктах коррозии составляет 55:45 и 30:70 для сталей 30ХМА и С-75 соответственно. Проведенный сопоставительный анализ исследования продуктов коррозии (таблица 6.7) с внешним видом образцов после испытаний (таблица 6.8) позволил установить [53], что именно на сталях 30ХМА и С-75, на которых были зафиксированы последствия их наводороживания (блистеринг и трещины), наблюдается низкое содержание кристаллических фаз в осадках на стальной поверхности. Наличие рентгеноаморфных фаз может приводить к созданию пористости в слое продуктов коррозии.

На стали 30ХМА из 55 % кристаллических соединений на долю макинавита приходится 49 %, остальные 7 % - это сидерит. Из имеющихся на поверхности стали С-75 незначительного количества (всего 30%) кристаллических веществ в большей степени это сидерит (14 %), а количество макинавита не превышает 11 %.

В отличие от стали 09Г2С, на поверхности которой после данных кратких автоклавных испытаний не наблюдается никаких зримых воздействий проникновения водорода в сталь (из-за отсутствия коррозионных эффектов фото не приводятся в таблице 6.8).

Таблица 6.8 - Внешний вид стальных образцов после автоклавных испытаний и удаления продуктов коррозии для сталей С-75 и 30ХМА (при различном увеличении: масштабы 1 деление = 1 мм и 1 деление = 0,1 мм) [53].

Сталь	Условия испытаний	
	0,1 МПа H <sub>2</sub> S, 0,55 МПа CO <sub>2</sub>	0,6 МПа H <sub>2</sub> S, 0,55 МПа CO <sub>2</sub>
С-75	 	 
	 	 

Был проведен анализ влияния наводороживания стали после автоклавных испытаний по остаточной пластичности, по числу гибов проволочного образца (сталь СВ 08А) до разрушения в соответствии с ГОСТ 1579-93 [318] и СТО Газпром 9.3-007-2010 [234]: уменьшение пластичности (после испытаний в условиях таблицы 6.6) составило 60 – 70 % по сравнению с исходной пластичностью проволоки, не подвергнутой испытанию [53].

Для изолирования поверхности сталей в условиях СВК от коррозионного воздействия среды необходимо, чтобы пленка продуктов коррозии была плотноупакованной, что является более достижимым в присутствии хорошо сформированных кристаллических соединений. Наличие рентгеноаморфных веществ будет разрыхлять коррозионные продукты, делая их более пористыми, менее защитными и недостаточно эффективными в агрессивных условиях СВК. При наличии пористости в пленке продуктов коррозии может происходить постоянный доступ коррозионных агентов ( $H_2S$ , вода и др.) к поверхности стали, что может привести к подпленочной СВК локального характера.

Во всех вышеприведенных испытаниях при СВК был получен FeS с тетрагональной кристаллической структурой (макинавита). При испытаниях в модели воды MB6 и в MB8 ( $M = 1,1 \text{ г/дм}^3$ ), подкисленных изначально до  $pH = 3,1$ , помимо макинавита, было зафиксировано также образование кубического FeS (с кубической кристаллической структурой), который является метастабильным (рисунок 6.4).

Результаты измерений показали, что в составе продуктов коррозии содержалось:

- на стали 09Г2С после испытаний в среде MB6 83 % макинавита и 6 % кубического FeS;
- на стали Ст20 после испытаний в среде MB8 84 % макинавита и 16 % кубического FeS.

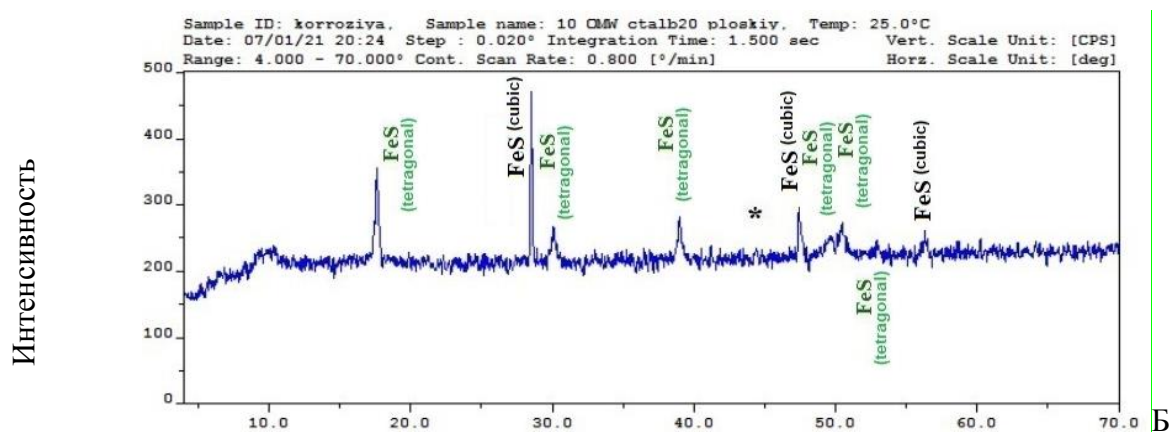
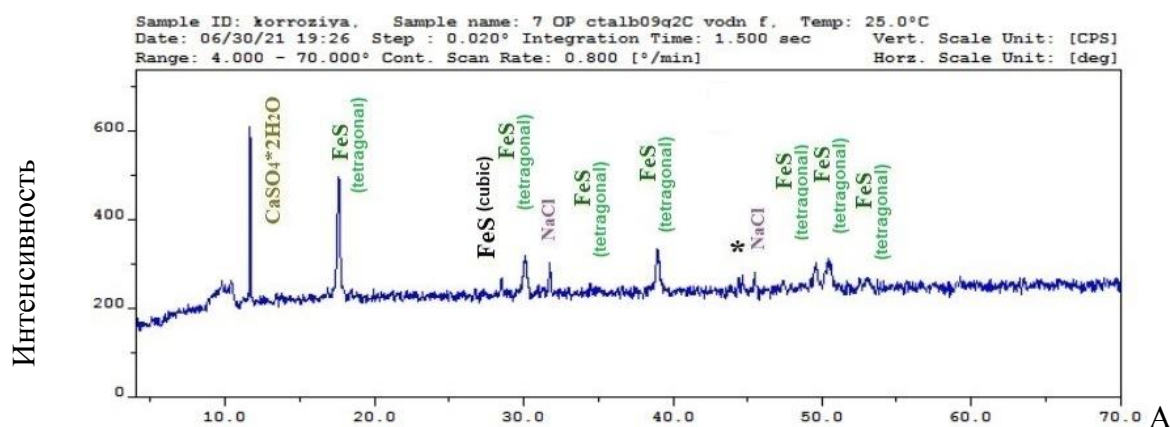


Рисунок 6.4. Дифрактограмма продуктов коррозии на сталях 09Г2С в среде МВ6 (А) и Ст20 в среде МВ8 (Б) после автоклавных испытаний в средах и при рН 3,1,  $T = 30^{\circ}\text{C}$ ,  $P(\text{CO}_2) = 0,55 \text{ МПа}$  и  $P(\text{H}_2\text{S}) = 0,6 \text{ МПа}$ .

Примечание: \* - пики стали;

Известно [316], что кубический FeS по причине своей нестабильности практически не встречается в природе и образуется преимущественно только при коррозионных испытаниях. Обнаружение при помощи XRD метода кубического FeS, существующего непродолжительное время при переходах из одной кристаллической формы в другую, свидетельствует о том, что в кислой среде не сразу образуется однокомпонентная пленка продуктов коррозии, состоящая из макинавита. Более высокая скорость протекания СВК при изначальном кислом рН – факторе (3,1) будет обусловлена в таких условиях не только с кислотностью водной среды, но и нестабильностью состава слоя



сульфида железа на стали и, следовательно, ее меньшими защитными свойствами.

Проведенный анализ результатов испытаний, полученных методом XRD, показывает, что эксплуатационные условия влияют на образование продуктов коррозии при СВК и УКК, от состава которых в том числе зависит их стойкость и защитные свойства. С его помощью также можно определять составы отложений и механических примесей, включая минералы, характерные для горных пород, и техногенные фазы. Использование XRD позволяет получить дополнительные данные о процессах СВК и УКК, а также их ингибирования, для оценки влияния на них коррозионных сред и факторов.

Важным способом контроля является анализ водной фазы. Необходимо повторно отметить про отличающуюся  $M$  водных фаз, которая зависит от типа воды (конденсационной или пластовой). Важным является ее влияние как на коррозионность сред, так и на образующие продукты коррозии. Не менее важным является рН-фактор водной среды, на значения которого влияют и растворяющиеся в ней агрессивные  $H_2S$  и  $CO_2$ . А по динамике изменения содержания в воде ионов железа можно косвенно судить о протекании или интенсификации процесса разрушения трубопровода. Если исходное содержание растворенного железа низкое, то повышение его количества в водной фазе будет следствием протекания СВК или УКК в системе транспортировки газа.

Все данные СКМ носят комплексный характер и используются в качестве критериев оценки для определения коррозионности сред и эффективности применения ИК.

К основным критериям относятся:  $K_{общ.}$  и/или  $K_{лок.}$ , изменение толщины стенки трубы или оборудования, контроль остаточного содержания ИК и растворенного железа в жидких средах, изменение содержания  $H_2$  (по водородным датчикам, в условиях СВК).

Для обеспечения работоспособности и запланированного срока службы трубопроводов из углеродистой и/или низколегированной сталей при

постоянном или периодическом наличии влаги и других агрессивных факторов в транспортируемом продукте требуется реализация мероприятий по организации СКМ и системы ингибиторной защиты.

Одновременно с внедрением и использованием ингибиторной защиты следует начинать использование СКМ, для чего система контроля коррозии должна быть подобрана и предусмотрена на этапе проектирования. Без средств контроля коррозии невозможно не только использование ИК, но и проведение их эксплуатационных испытаний в рамках продолжения процедуры их подбора. Обязательным условием использования ИК является контроль их эффективности и корректировка режимов и дозировок их подачи в газопровод.

Для внедрения системы ингибиторной защиты потребуются провести эксплуатационные испытания выбранных ИК с определением дозировок их подачи для обеспечения защиты газопровода. ИК подбираются индивидуально для конкретных эксплуатационных условий.

Учет всех эксплуатационных факторов также позволяет оптимально подбирать и размещать средства мониторинга в возможных местах повышенной коррозионной опасности и в местах использования средств защиты согласно рекомендациям разработанного СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].

Суммируя вышеприведенные данные можно выделить следующее основные моменты реализации СКМ на газопроводах.

Прямые методы СКМ заключаются в измерении, определении, фиксировании величин, которые непосредственно характеризуют коррозионную ситуацию или обстановку в газопроводе. При этом коррозионное состояние будет непосредственно определяться по следующим параметрам:

- $K$  (по потере массы металла);
- площадью, количеством и глубиной проникновения коррозионных повреждений;



- изменением свойств конструкционных материалов, например, наводороживание стали в присутствии  $H_2S$ .

Данные, получаемые прямыми методами, дают наиболее точную оценку степени коррозивности среды и, следовательно, их использование наиболее предпочтительно.

Косвенные методы заключаются в измерении, определении и фиксации величин, которые непосредственно не характеризуют коррозионную ситуацию или обстановку в газопроводе, но могут это делать опосредованно, например, по составленным ранее сопоставлениям (калибровочные графики, критические значения параметров, коэффициенты пересчета и т.д.).

Они больше подходят в качестве вспомогательных, при помощи которых можно производить проверку данных, полученных прямыми методами. А в случае обнаружения несоответствия косвенные методы могут сообщать о значительных изменениях условий эксплуатации и других влияющих на коррозию трубопровода параметрах среды.

Как было рассмотрено и отмечено в предыдущих разделах, особую опасность при УКК представляет локализация коррозионных процессов (образование питтингов, язв и др.). Поскольку предусмотреть и определить возможность и скорость появления и развития локальной коррозии в трубопроводе невозможно, то единственной возможностью будет определение степени коррозивности эксплуатационных сред по отношению к используемой стали и подбор соответствующих средств защиты и СКМ. Основными из которых будут датчики коррозии (узлы контроля). В системе СКМ используются также данные диагностических обследований и толщинометрия. Однако, применение ВТД ограничено редким их использованием и техническими ограничениями приборов: имеются погрешности/ошибки измерения. К тому же, ВТД не позволит зафиксировать начало образования локальных коррозионных повреждений. ВТД сможет выявить только уже развитый очаг локальной коррозии. В отличие от ВТД,

определение степени коррозионной агрессивности эксплуатационных сред позволяет на начальном этапе зафиксировать тенденцию к развитию коррозии среды.

Анализ работоспособности газопровода заключается в определении его текущего состояния (дефектоскопия, толщинометрия и др.), степени коррозионной агрессивности транспортируемых сред и эффективности применяемых методов защиты. Совместное использование комплекса прямых и косвенных методов позволяет получить полную картину о коррозионной ситуации на газопроводе. Грамотно и в полной мере организованная СКМ позволит оперативно отслеживать изменения степени агрессивности сред и своевременно корректировать режимы ингибиторных обработок газопровода.

Для большей надежности СКМ должна получать данные при использовании нескольких методов. Это необходимо для проверки достоверности получаемых данных и получения наиболее полного представления о степени коррозивности и коррозионном состоянии трубопровода.

Выбор метода контроля эффективности ИК будет определяться его возможностями: в первую очередь измеряемым параметром, по которому производится оценка коррозионного состояния трубопровода. При этом учитывают погрешность метода, которая должна быть меньше измеряемой величины в несколько раз, сравнивают скорость изменения определяемого параметра и оперативность получения данных, которую может обеспечить данный метод. После того, как выбран метод измерения, определяются с его приборным (аппаратурным) оснащением, периодичностью и скоростью измерения, технической возможностью по его установке на трубопроводе.

Кроме вышеуказанного, немаловажное значение имеет место, в котором определяется измеряемый параметр. От того, насколько оно правильно выбрано, зависит точность оценки технического состояния газопровода. Из-за ошибки в исходной оценке могут быть проведены неэффективные мероприятия по его защите. По этой же причине оценка эффективности

мероприятий по защите трубопровода будет произведена некорректно. Поэтому к выбору места контроля определяемого параметра следует уделять особое внимание, например, места расположения узлов контроля коррозии для замеров  $K$  на газопроводной системе. Измеряемый на узле контроля коррозии параметр среды должен давать представление о степени коррозивности на максимально возможном по длине участке трубопровода, на котором он установлен. Если измеряемый параметр отличается в разных частях одного газопровода, то следует точно установить место, где этот параметр имеет среднее значение. Либо следует установить несколько узлов контроля коррозии, распределенных равномерно по направлению, в котором происходит изменение определяемого параметра. При этом следует большее внимание обращать на наиболее коррозионно-опасные участки. Если измеряемый параметр имеет равные значения во всех частях газопровода и точно отражает степень коррозивности среды, то место установки узлов контроля коррозии выбирают из соображений удобства для его обслуживания.

После того, как определены места контроля определяемого параметра среды, необходимо выбрать периодичность проведения измерений. Обычно, частота производимых замеров должна определяться скоростью изменения контролируемого параметра и должна быть достаточна для отслеживания происходящих изменений.

Актуальным для гравиметрических купонов является то, что образцы свидетели должны располагаться во всех составляющих элемента защиты, например, в трубе: в верхней, средней и нижней ее составляющих. В разных частях типичная эксплуатационная среда (газ или жидкость), влияющая на коррозию, может отличаться, что повлечет разные скорости коррозии. Важным является тип гравиметрических образцов (купонов): наиболее оптимальными являются цилиндрические или дисковые. Такие образцы наиболее приближенно имитируют воздействие (обтекание) потока на стенку трубы. Третий тип плоских образцов может быть не всегда пригоден, т.к. из-за своей геометрии может быть расположен поперек потока, что не позволит

точно идентифицировать коррозионное влияние и корректно оценить коррозионную ситуацию.

Дополнительно в рамках системы могут быть использованы дисковые купоны (флеш типа). Такие устройства контроля коррозии могут устанавливаться «заподлицо» со стенкой трубопровода. Это позволит проводить замеры по нижней составляющей трубопровода, где происходит течение и коррозионное воздействие жидкой фазы. Схожий вариант предлагается в [320], когда гравиметрические образцы расположены внутри по диаметру трубопровода и прилегают к его стенкам.

Периодичность замеров, места и количество располагаемых узлов контроля (типов, образцов и др.) определяют в зависимости от ранжирования опасности на различных участках трубопроводной системы и оборудования по результатам оценки коррозионной агрессивности.

Для оценки эффективности ИК необходимо производить сравнение  $K$  до и после проведения ингибиторной обработки. При этом узлы контроля коррозии должны быть расположены после пункта закачки ИК на расстоянии, достаточном для того, чтобы он равномерно распределился в транспортируемой среде.

Как уже отмечалось ранее, ТОЛ коррозия характерна именно для газовых объектов, что отличает их коррозионно-агрессивные условия от нефтяных. Потенциально такие ТОЛ условия конденсации влаги будут создаваться на обвязке скважин на сухопутных объектах или на шлейфах-трубопроводах до манифольда на ПДК, когда горячий газ будет охлаждаться более низкой температурой атмосферы или морской воды, определяющей температуру стенки трубы. В условиях наличия  $\text{CO}_2$  начальная высокая скорость растворения железа будет приводить к быстрому образованию слоя продуктов коррозии  $\text{FeCO}_3$  на стальной поверхности. Его защитные свойства будут постоянно меняться при продолжающейся конденсации паров воды и обновления капель жидкости. При низких количествах влаги и скорости ее конденсации  $K$  стенки трубы может оставаться невысокой и контролируемой.

При высоких содержаниях воды и скорости ее конденсации рост  $K$  становится серьезной проблемой, приводящей к образованию и развитию коррозионных дефектов на внутренней поверхности трубы. Увеличение  $T$  (и соответственно выпадающей воды) или концентрации коррозионно-агрессивного  $\text{CO}_2$  при ТОЛ условиях также будет усиливать локальную УКК. Повышенное содержание  $\text{CO}_2$  будет подкислять водную пленку, способствовать растворению продуктов коррозии  $\text{FeCO}_3$  и дальнейшей УКК стали в процессе контакта с агрессивными компонентами среды. На этих первых, наиболее опасных, участках, если будет создаваться термобарические условия для ТОЛ коррозии, то следует более подробно и полно проводить контроль прямыми и косвенными методами СКМ. Однако, на таких участках не всегда возможно провести ВТД. Поэтому следует использовать больше использовать другие способы СКМ.

Периодичность замеров средствами СКМ и отбора проб для анализа на последующих за обвязкой скважин трубопроводных участках ГСК может быть снижена (из-за более низкой степени агрессивности). Дополнительно на данных трубопроводах их диаметр уже позволяет проводить ВТД типовыми средствами, который может быть использован совместно с другими данными СКМ.

Основные рекомендуемые места использования узлов контроля коррозии:

- на вертикальных и горизонтальных участках трубопроводной системы;
- в застойных зонах (тупиковых участках, перепадах высот и др.), например, после вертикальных участков;
- на трубопроводах сразу после ФА.

На вертикальных участках при конденсации и стекании жидкости коррозионному воздействию может подвергаться вся поверхность внутри трубопровода.

Даже, если по данным диагностических обследований СКМ не обнаружено, это не значит, что коррозионный процесс не идет.

Диагностические обследования обнаруживают уже развившееся коррозионное поражение и проводятся избирательно, как по площади испытания, так и по времени. Использование гравиметрических датчиков позволяет оценить потенциальную коррозивность транспортируемой среды по отношению к трубопроводам.

В дополнение к ТОЛ условиям, возникающим в верхней образующей трубы, измерение  $K$  в нижней части газопровода позволяет определять воздействие потока скопившейся и движущейся жидкости.

Если рассматривать с точки получения и анализа данных СКМ, то следует отметить следующие особенности. Гравиметрический метод измерения (по потери массы) является наиболее применяемым и основным, особенно при локальной коррозии. Потеря массы происходит в течение периода воздействия, выражаемого как  $K$ . Простота измерений, предлагаемая купоном коррозии, такова, что технология купонов формирует базовый метод измерения во многих программах СКМ. Он достаточно универсален, т.к. купоны потери веса могут быть изготовлены из любого металла, аналогичного материального исполнения трубопровода. Кроме того, с использованием соответствующих геометрических конструкций может быть изучено большое разнообразие коррозионных явлений. Метод применим ко всем средам и агрегатным состояниям добываемой продукции. Возможно выполнять визуальный осмотр образцов, фиксирование локальной коррозии (в случае наличия локальных дефектов), анализ продуктов коррозии с его поверхности и оценку эффективности используемого ИК. Недостатком гравиметрического метода является то, что нельзя определить точное время возникновения коррозии, в том числе и локальной. Однако этот недостаток может быть компенсирован, если обеспечить полезную корреляцию с другими методами СКМ, например, с получением ER-методом данных по  $K$  внутри трубопровода. ER-метод, совместно с данными других методов СКМ, может позволить контролировать эффективность ИК, и при необходимости, корректировать режимы ингибиторной обработки.

Оба метода ( $R$ -датчики и образцы-свидетели) являются интрузивными датчиками, т.е. расположенными внутри трубопроводов, и используются для оценки коррозивности транспортируемой эксплуатационной среды (жидкости и газа). Интрузивными датчиками можно фиксировать потенциальную активность сред (при определении  $K$ ). Неинтрузивные датчики располагаются снаружи трубопроводов и измеряют локально утонение стенки трубы. Они нередко дублируют методы диагностических обследований (толщинометрию) и измеряют утонение только в конкретном месте. С учетом локального характера УКК и того, что невозможно заранее определить время и место образования локального коррозионного повреждения, неинтрузивные датчики только избирательно могут быть использованы в таких условиях. В местах установки неинтрузивных датчиков коррозии может не быть, а на соседнем, не подвергающемся измерению, участке будет идти интенсивная локальная коррозия, которую неинтрузивный датчик не зафиксирует. Поэтому для неинтрузивных датчиков выбираются потенциально опасные места, например, отводы на трубопроводе или пониженные места возможного скопления водной фазы.

Проведенный анализ методов СКМ показал, что размещение средств контроля должно быть упорядочено в соответствии с коррозивностью среды. Размещение датчиков коррозии и купонов, например, в пониженных местах трубопровода, где потенциально может скапливаться влага, позволит получать данные по коррозивности жидкой фазы. Аналогичные подходы применяются и для верхней составляющей трубы с ТОЛ условиями. Замеры  $K$  позволят потенциально оценить влияние агрессивных факторов на утонение стенки трубы в наиболее коррозионо-опасных точках газопровода.

Такие измерения в рамках СКМ, направленные на выявление закономерности образования и развития коррозионных дефектов, и выявления вероятных мест их расположения, могут быть использованы при планировании последующих диагностических обследований трубопроводов. При интерпретации результатов диагностических обследований следует

учитывать механизмы развития коррозии и эксплуатационные условия газового объекта, а также данные замеров гравиметрические купонами, LPR-датчиками и/или ER-датчиками). Это позволит обеспечить работоспособность газопровода и его надежную защиту в условиях присутствия агрессивных компонентов.

Такой же подход использован в разработанном при моем участии СТО Газпром 9.3-011-2011 [71]. Рекомендуется осуществлять выбор методов СКМ индивидуально, исходя из конкретных эксплуатационных условий: технологических режимов (скорости потока газа и др.) и рельефа местности (наличие пониженных участков и переходов от пониженных к повышенным участкам и наоборот и т.д.). Учет этих условий позволяет оптимально подбирать и размещать средства СКМ в возможных местах повышенной коррозионной опасности и в местах использования средств защиты для контроля их эффективности.

Последующие за обвязкой скважин трубопроводные участки газопроводов транспортируют уже общий поток газа. На них эксплуатационные условия будут усредняться, а коррозионная агрессивность УКК, как правило, будет ниже: из-за снижения  $T$ , снижения фактора конденсации и выпадения влаги, которая уже в большинстве выпадала на обвязке скважины, снижения давления и др. На данных трубопроводах (коллекторах или шлейфах) их диаметр уже позволяет проводить ВТД типовыми средствами (в отличие от обвязки скважин). В [321] приводятся данные о проведении магнитным дефектоскопом ВТД на 2-х газопроводах-шлейфах УНГКМ (ачимовские отложения), эксплуатационные условия которого отличаются основными характеристиками УКК: присутствием повышенного количества  $\text{CO}_2$ , высокой  $T$  и наличием влаги. По данным обследований, наибольшая плотность распределения потерь металла на газопроводе наблюдалась по нижней его части. Причина этого являлась небольшая скорость потока, в связи с чем происходит выделение воды, уже сконденсировавшейся и выпавшей на предыдущем участке (обвязке скважин),



в отдельную фазу в нижней части трубы газопровода-шлейфа. Основные повреждения наблюдались в конце участков газопровода с небольшими уклонами перед резким подъемом трубы с большим уклоном, где создаются условия для скопления водной фазы. Дополнительным фактором может служить динамическое состояние (фактически, перемешивание/барботирование) скапливающейся влаги в условиях потока газа.

Для условий ТОЛ коррозии, характерных для УКК, наиболее достоверным и информативным мог бы быть ВТД. Однако, для условий российских газопроводов месторождений, эксплуатируемых в условиях УКК, они ограниченно применимы, т.к. условия конденсации влаги и развития ТОЛ коррозии возникают на обвязках скважин с трубопроводами и соединительными элементами малого диаметра и сложной геометрии. Обвязки скважин сухопутных газопроводов месторождений располагаются в наземном исполнении и могут быть подвергнуты наружному диагностическому обследованию методами УЗК и РК.

Пока подводные трубопроводы, эксплуатационные условия которых наиболее агрессивны, и где создаются условия ТОЛ коррозии, редко бывают оборудованы средствами ВТД. Преимущественно, ВТД предусматривается и осуществляется на участках газопровода (сборного подводного коллектора), транспортирующего углеводороды с манифольда на ПДК до берега. Условия внутренней среды при транспортировке продукции по нему, как правило, уже менее агрессивны: ниже  $T$  газа, отсутствие конденсации влаги, которая уже выпала и отделилась в водную фазу.

При этом, с помощью таких диагностических методов можно зафиксировать только текущее коррозионное состояние, но невозможно достоверно (с удовлетворительной точностью) прогнозировать развитие коррозионных процессов в условиях изменения технологических параметров объекта при эксплуатации. Методы диагностики имеют свои ограничивающие моменты. Конфигурация и параметры локальных дефектов (питтингов, язв и их скоплений) могут создавать трудности в точности результатов и

интерпретации данных. Диагностика проводится периодически и избирательно по месту проведения, а также фиксирует уже появившиеся локальные дефекты (идет следом за коррозионным процессом с задержкой, обусловленной чувствительностью метода и периодичностью контроля). Сложно заранее знать место и время образования дефектов, и невозможно провести обследования всей поверхности трубопроводов.

Поэтому для повышения информационного обеспечения оценки коррозионных процессов целесообразным и продуктивным является использование диагностических обследований с учетом результатов других методов СКМ, включая имитационные испытания [274]. В предложенном подходе к СКМ обосновывается, что проведение имитационных испытаний позволяет ранжировать по степени коррозивности разные участки, на которых происходит изменение эксплуатационных условий и соответственно некоторых коррозионных параметров. Выпадение сконденсировавшейся влаги и повышенная  $T$  являются основными интенсификаторами протекания коррозионного процесса. Можно выделить потенциальные участки, где создаются благоприятные термобарические условия и происходит конденсация влаги, с учетом снижения по мере продвижения газа по трубопроводной системе  $T$  среды. Также проведение имитационных испытаний позволяет прогнозировать динамику коррозионной агрессивности сред с учётом возможного изменения коррозионно-опасных факторов со временем. Например, снижение общего  $P$ , характерное для всех газовых объектов, будет приводить к понижению  $P (CO_2)$  со временем эксплуатации.

Анализ показал, что условия транспортировки  $CO_2$  для технологических целей (интенсификации добычи, захоронения в пласте, в качестве буферного газа на ПХГ) и газопроводов месторождений (при наличии опасных газов) при выпадении влаги могут быть коррозионно-агрессивными и имеют схожий характер с точки зрения развития коррозионного разрушения. В связи с этим подходы по оценке степени агрессивности эксплуатационных сред, подбору средств защиты, например, ИК, и организации СКМ, разработанные для условий

трубопроводов месторождений, могут быть распространены и использованы для технологических газопроводов, транспортирующих  $\text{CO}_2$  и/или  $\text{H}_2\text{S}$  при решении различных задач.

Для защиты газопроводов от агрессивного воздействия транспортируемых сред в ГОСТ Р 55990-2014 [165] и ГОСТ Р 58284-2018 [166], также, как и в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71], рекомендуется использовать ИК. Одним из способов обеспечения надежности и работоспособности газопроводов является рациональное проектирование, которое бы учитывало весь комплекс будущих технологических и коррозионных проблем, в том числе и при планировании обустройства газовых объектов и подборе средств их защиты. Знание и учет механизмов разрушения позволит оптимизировать решения по обеспечению уровня работоспособности газопроводов в процессе их последующей эксплуатации.

С этой целью на этапе проектирование участки трубопроводной системы газового объекта должны быть ранжированы по оценке степени коррозионной активности транспортируемой среды. Такое ранжирование происходит по типу коррозии (TOL и BOL), с учетом изменения опасных факторов (типа водной среды, появления пластовой воды, температуры, парциального давления  $\text{CO}_2$  и др.). На первых участках трубопровода при наибольшем падении  $T$  может происходить конденсация влаги, приводящая к локальным коррозионным поражениям (TOL коррозии). На дальнейших участках трубопроводов транспортируется уже поток жидкости и условия их эксплуатации характеризуются BOL коррозией, когда может происходить отделение и скопление коррозионно-агрессивной и минерализованной водной среды по нижней образующей трубы. Следует учитывать, что по длине газопровода будет падать  $T$  и на различных участках трубы коррозионная агрессивность среды может отличаться. Степень  $M$  сопутствующих вод может существенно влиять на характер и  $K$  газопроводов и при отборе газа из ПХГ. Анионы, содержащиеся в минерализованных водах, чрезвычайно химически

активны, что ускоряет электрохимическую коррозию, способствуя смене характера коррозии от равномерной к локальной.

С учетом всех этих факторов и ранжирования трубопроводной системы должен выполняться подбор оптимальных средств защиты и организация системы мониторинга. При обустройстве системы ингибиторной защиты (технологии, типа и дозировки), также следует учитывать ранжирование агрессивности среды на разных участках газопровода.

Комплекс методов обеспечения работоспособности газопроводов должен быть:

- предусмотрен изначально, на этапе проектирования, с учетом варьирования агрессивных условий на протяжении жизненного цикла газового объекта;
- качественно реализован на этапе строительства и сооружения; пройти апробацию на этапе внедрения в первые годы работы;
- под контролем и при необходимости оперативно откорректирован с учетом возникающих вопросов и проблем в процессе эксплуатации газопровода, работающего в условиях повышенных  $P$  и наличия агрессивных компонентов в транспортируемой среде.

Как показывает опыт эксплуатации ряда газовых объектов с проблемами УКК, недостаточный учет коррозионной опасности или их игнорирование на этапе проектирования приводит к необходимости принятия срочных мер уже на этапе эксплуатации по обеспечению безопасной работы газопроводов и купированию агрессивного влияния рабочих сред. Разработка и внедрение экстренных мер защиты является особенно сложной задачей в условиях инфраструктурных ограничений, существующих на уже построенном объекте.

Для решения проблем поддержания газопроводов в работоспособном (исправном) состоянии и обеспечения надежности их эксплуатации в присутствии коррозионно-агрессивных компонентов разработан комплексный и последовательный подход, составные части которого взаимосвязаны с друг другом. Он включает:

- анализ исходных эксплуатационных данных, который влияет на процессы разрушения стали;
- выбор и обработку данных, которые влияют на достоверность проводимых с их использованием имитационных испытаний;
- получение в этих испытаниях оценочных данных по агрессивности среды совместно с другими показателями (содержание растворенного железа и ингибитора, остаточная толщина) позволяют проводить, как оценку опасности разрушения стальных газопроводов и обеспечения ресурса их работы, так и эффективности применяемых мер защиты;
- совокупность результатов СКМ в итоге позволяющая контролировать ситуацию с агрессивностью сред и обеспечивать безопасный и надежный уровень работы трубопроводов, эксплуатируемых в условиях присутствия коррозионно-активных компонентов.

Для решения проблем обеспечения работоспособности (способности выполнять в условиях присутствия коррозионно-агрессивных компонентов заданные функции) газопроводов и, учитывая важность вопроса нормативного регулирования, был сформирован комплекс документов, который охватывает все основные вышеприведенные положения комплексного подхода. В течение последних 10-12 лет проводилась планомерная работа по развитию и выстраиванию структуры стандартов по вопросам внутренней коррозии и защиты от нее газовых объектов [322]. Разработанные стандарты государственного и корпоративного уровня охватывают все основные необходимые области оценки факторов и критериев коррозии с целью дальнейшего обеспечения работы газопроводов, а также ингибиторной защиты. Это позволяет осуществлять эффективный подбор и внедрение на газовых объектах ИК, а также последующий мониторинг их эффективности (таблица 6.9).

На корпоративном уровне одна часть стандартов ПАО «Газпром» была разработана впервые, а другая - актуализирована с учетом актуальных условий эксплуатации газовых объектов и других современных аспектов их развития.

Положения по обеспечению работоспособности газопроводов в условиях воздействия коррозионных сред на уровне государственных стандартов были введены впервые в таком объеме и качестве.

Автор диссертации разработал основные положения СТО Газпром 9.3-011-2011 [71] и СТО Газпром 9.3-028-2014 [232], принимал участие в подготовке отдельных методик проведения испытаний коррозионных и технологических свойств ингибиторов коррозии СТО Газпром 9.3-007-2010 [234], подготовил разделы по оценке агрессивности сред, ингибиторной защите и мониторингу в ГОСТ Р 55990-2014 [165] и ГОСТ Р 58284-2018 [166].

Таблица 6.9 - Список стандартов и их основное содержание

Стандарт	Основное содержание
СТО Газпром 9.3-011-2011 Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промышленных объектов и трубопроводов [71]	Критерии оценки агрессивности (по основным параметрам и скорости коррозии), вопросы применения ИК (технологии ингибиторной защиты и др.) и организации СКМ (методы, применение).
СТО Газпром 9.3-028-2014 Защита от коррозии. Правила допуска ингибиторов коррозии для применения в ОАО «Газпром» [232]	Технические требования (защитные и технологические) к ИК, процедура (комплекс испытаний – лабораторные, автоклавные (стендовые), эксплуатационные; оценка производителя) и правила их допуска для применения на объектах ПАО «Газпром»
СТО Газпром 9.3-007-2010 Защита от коррозии. Методика лабораторных испытаний ингибиторов коррозии для оборудования добычи, транспортировки и переработки коррозионно-активного газа [234]	Методики лабораторных испытаний ИК согласно всех их основных защитных и технологических свойств
СТО Газпром 9.3-004-2009 Защита от коррозии. Методика выполнения измерений	Методика выполнения измерений массовой концентрации азотсодержащих ИК в рамках мониторинга их эффективности в жидких

массовой концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в жидких углеводородах, пластовой воде и водометанольных растворах [302]	углеводородах, воде и водометанольных растворах
ГОСТ Р 55990-2014 Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования [165]	Критерии оценки агрессивности по скорости коррозии; эксплуатационные свойства и факторы, которые следует учитывать при проведении имитационных испытаний
ГОСТ Р 58284-2018 Нефтяная и газовая промышленность. Морские промысловые объекты и трубопроводы. Общие требования к защите от коррозии [166]	Критерии оценки агрессивности по скорости коррозии; эксплуатационные свойства и факторы, которые следует учитывать при проведении имитационных испытаний; вопросы применения ИК (технологии ингибиторной защиты и др.) и организации СКМ (методы, применение).

Широкая практика применения вышеуказанных документов дочерними обществами ПАО «Газпром» и проектными институтами подтвердила актуальность, а также необходимость и эффективность их использования.

Как видно (таблица 6.9), корпоративные документы взаимосвязаны и дополняют друг. Определение содержания ИК в различных эксплуатационных средах, применяемое в рамках мониторинга и при выборе дозировки ингибирующего реагента, проводится согласно СТО Газпром 9.3-004-2009 [302]. Данные по процедуре допуска ИК и технические требования к ним отражены в СТО Газпром 9.3-028-2014 [232]. Методики, в соответствии с которыми проводится оценка соответствия ИК техническим требованиям ПАО «Газпром», приведены в СТО Газпром 9.3-007-2010 [234]. Методики прошли аттестацию и внесены в Федеральный реестр методик выполнения измерений, применяемых в сферах распространения государственного метрологического контроля. Критерии применения средств защиты, порядок

организации таких работ на различных стадиях, мониторинг эффективности средств защиты регламентированы в СТО Газпром 9.3-011-2011 [71].



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполненный в диссертации анализ позволил:

- определить ключевые факторы, оказывающие влияние на протекание коррозионных процессов в присутствии агрессивных сред;

- разработать градацию коррозионной агрессивности, что подтверждено экспериментальными результатами и включает комплексную систему ранжирования по степени коррозивности эксплуатационных сред в диапазоне  $P(\text{CO}_2)$  от 0,02 до 0,2 МПа с учетом дополнительных коррозионных факторов (присутствия водной фазы, рН-фактора,  $T$ ).

- разработать комплекс методов для обеспечения работоспособности газопроводов, который включает анализ коррозионной опасности, имитационные испытания, СКМ, использование средств защиты.

- определить основные способы защиты газопроводов в условиях воздействия коррозивных сред (технологические методы, материальное исполнение, ингибиторы коррозии, коррозионные припуски) и оценить возможность их использования.

2. Предложены и разработаны научно-методические решения к анализу и обработке исходных параметров ( $M$ ,  $T$ , содержание  $\text{CO}_2$ , катионно-анионный состав, рН-фактор и др.), позволяющих выявить оптимальные и в полной мере отражающие эксплуатационные условия и агрессивные факторы для имитационных испытаний. В предложенном решении учитывается динамика их изменения на всем протяжении жизненного цикла газопровода и возможное влияние сторонних факторов, а также других применяемых реагентов с возможностью ранжирования трубопроводных участков по степени агрессивности сред в рамках организации и функционирования СКМ.

3. По результатам исследования определены основные коррозионные процессы, возникающие в газопроводе при конденсации влаги на верхней образующей трубы (ТОЛ коррозия) и по нижней образующей трубы (ВОЛ коррозия). Предложены параметры оценки степени агрессивности

(характеристики трубопроводной системы,  $K$ ,  $M$  и другие параметры воды, содержание растворенного железа, параметры эксплуатации). Для газопроводов посчитано  $\tau$ , характеризующее влияние движения потока на коррозию. Сравнение  $\tau$  показало, что агрессивность динамических условий лабораторной коррозионной установки имеет схожий порядок значений с потоком среды в газопроводе. Методами статистической обработки рассчитана зависимость (уравнение) для предиктивной оценки  $K$  в динамических условиях от основных коррозионных параметров ( $M$  и  $T$ ), которая показала хорошую сходимость с экспериментальными данными.

4. Разработаны и сформулированы технические требования к ИК, которые являются одним из основных средств защиты от УКК и СВК газопроводов, изготовленных из углеродистой или низколегированной трубных сталей. Параметры оценки ИК включают как защитные, так и технологические параметры. Основной технологией применения ингибиторов коррозии является постоянное дозирование в условиях УКК, когда наблюдается образование локальных дефектов, предугадать место и время образование которых затруднительно. Определено, что основными параметрами оценки ингибиторной защиты являются  $K$ ,  $Z$ , содержание ИК и растворенного железа в жидкости и другие параметры, получаемые в рамках функционирования СКМ.

5. Предложен комплексный подход к проведению коррозионных испытаний, как при оценке коррозивности, так и при подборе средств защиты газопроводов. Предложен и выполнен комплекс испытаний для ТОЛ условий, которые являются основными и наиболее коррозионно-опасными в газопроводе. ТОЛ испытания позволили выявить зависимость и определяющее влияние на образование локальных дефектов степени увлажненности среды и градиента  $T$ ,  $P(CO_2)$ , присутствия  $CH_3COOH$ . Установлено, что в водно-спиртовой / водно-гликолевой средах при ТОЛ испытаниях важную роль играет содержание спирта / гликоля в водном конденсате на стали, а не в испаряемой жидкости. Снижение агрессивности и

подавление протекание УКК в пленке сконденсировавшейся на стали жидкости начинается при достижении концентрации спирта / гликоля в испаряемой жидкости от 80-85% и выше.

6. Впервые при изучении УКК и СВК широко использован метод XRD. Он дал возможность оценить воздействие состава и фазового состояния образующих отложений, включая продукты коррозии, на механизмы разрушения стенки газопровода, взаимосвязь с эксплуатационными условиями и применением средств защиты. При помощи метода рентгеновской дифракции определено влияние эксплуатационных факторов и ИК на состав продуктов СВК и УКК. Подтверждено образование совместно с  $\text{FeCO}_3$ , который обладает изоструктурностью, нестехиометрического сидерита  $(\text{CaMgFe})\text{CO}_3$ . Защитные свойства  $(\text{CaMgFe})\text{CO}_3$  будут ниже и будут отличаться от стехиометрического  $\text{FeCO}_3$ . При СВК в кислых средах установлено образование метастабильного  $\text{FeS}$  (кубического), который образуется одновременно с макиnavитом,  $\text{FeS}$  (тетрагональным). Присутствие  $\text{FeS}$  (кубического) будет нарушать однородность кристаллической структуры и снижать защитные свойства пленки  $\text{FeS}$  (тетрагонального) на стали.

7. Для комплексного решения задач по обеспечению работоспособности газопроводов, эксплуатируемых в условиях воздействия коррозионно-агрессивных сред, разработан научно-методический аппарат в виде взаимосвязанных и дополняющих друг друга корпоративных (СТО Газпром) и государственных (ГОСТ) стандартов. Они позволяют оценивать эксплуатационные условия и средства защиты трубопроводов на различных этапах жизненного цикла газового объекта (от проектирования до эксплуатации). Полученные в результате их разработки положения способствовали развитию теоретических и практических аспектов эксплуатации газопровода и позволили сделать вывод о решении поставленной научной проблемы и достижении цели диссертации. Выполненное диссертационное исследование дает возможность обеспечить работоспособность и безопасную эксплуатацию газопроводов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АГКМ	– Астраханское ГКМ;
АГПЗ	– Астраханский ГПЗ;
БНГКМ	– Бованенковское НГКМ;
ВВП	– валовой внутренний продукт;
ВИК	– визуально-измерительный контроль;
ВКС	– водоконденсатная смесь;
ВСП	– водноспиртовой раствор;
ВТД	– внутритрубная дефектоскопия;
ГК	– газовый конденсат;
ГКМ	– газоконденсатное месторождение;
ГПЗ	– газоперерабатывающий завод;
ГСК	– газосборный коллектор;
ДЭА	– диэтанолламин;
ДЭГ	– диэтиленгликоль;
ИК	– ингибитор коррозии;
ИПС	– изопропиловый спирт;
КАНВ	– коррозионно-активные неметаллические включения;
ЛИК	– летучий ИК;
ЛКП	– лакокрасочное покрытие;
МВ	– модель воды;
МДЭА	– монодиэтанолламин;
МЭА	– моноэтанолламин;
МЭГ	– моноэтиленгликоль;
НГКМ	– нефтегазоконденсатное месторождение;
НКТ	– насосно-компрессорная труба;
ОНГКМ	– Оренбургское НГКМ;
ПАВ	– поверхностно-активное вещество;
ПДК	– подводный добычной комплекс;

ПХГ	– подземное хранилище газа;
РИК	– раствор ингибитора коррозии;
РК	– радиографический контроль;
СВК	– сероводородная коррозия;
СКМ	– система коррозионного мониторинга;
СКС	– сверхкритическое состояние;
СПГ	– сжиженный природный газ;
ТЭГ	– триэтиленгликоль;
УЗ	– ультразвуковой;
УЗТ	– ультразвуковая толщинометрия;
УМВГК	– установка мембранного выделения гелиевого концентрата;
УНГKM	– Уренгойское НГKM;
УКПГ	– установка комплексной переработки газа;
УППГ	– установка предварительной переработки газа;
ФА	– фонтанная арматура;
ЧНГKM	– Чаяндинское НГKM;
ЧЭ	– чувствительный элемент;
ЮНГKM	– Юбилейное НГKM;
ЭХЗ	– электрохимическая защита;
BOL	– bottom-of-line
DNV	– Det Norske Veritas
ER	– electrical resistance
LPR	– linear polarization resistance
MFL	– magnetic flux leakage
TOL	– top-of-line
PLEM	– pipeline end manifold
XRD	– X-Ray diffraction (метод рентгеновской дифракции)

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Недзвецкий, М.Ю. Перспективные направления развития Системы управления техническим состоянием и целостностью объектов газотранспортной системы / М.Ю. Недзвецкий, Р.Р. Кантюков, С.В. Нефедов, П.Г. Цыбульский // Газотранспортные системы: настоящее и будущее (п. Развилка, 23–25 октября 2019 года): тез. докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – С. 7–8.
2. Харионовский, В.В. Управление техническим состоянием магистральных газопроводов // Безопасность труда в промышленности. – 2020. – № 3. – С. 40–47.
3. Нефедов, С.В. Система управления техническим состоянием и целостностью объектов ГТС ПАО «Газпром» / С.В. Нефедов, В.М. Силкин, Милько-Г.А. Бутовский, О.Н. Мелёхин [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – № 3 (749). – С. 14–20.
4. Васильев, Г.Г. Вопросы реализации процессно-ориентированного подхода к обеспечению безопасности магистральных и промысловых трубопроводов / Васильев Г.Г., Горяинов Ю.А., Леонович И.А. // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2018. – № 6. – С. 115–127.
5. Янин, Е.П. Эколого-экономические аспекты коррозионной проблемы. Аналитический обзор // Экономика природопользования. – 2021. – № 6. – С. 4–29.
6. Кантюков, Р.А. Проблемы безопасности трубопроводов / Р.А. Кантюков, Р.Р. Кантюков, И.М. Тамеев, С.Н. Якупов [и др.] // Газовая промышленность. – 2012. – № 9 (680). – С. 14–18.
7. Нефедов, С.В. Система оценки и прогноза коррозионного состояния магистральных газопроводов / С.В. Нефедов, Д.Н. Запевалов // Газовая промышленность. – 2008. – № 7 (620). – С. 69–73.

8. Вилиюлин, И.И. О коррозии трубопроводов / И.И. Вилиюлин, Р.А. Кантюков, Н.М. Якупов, И.М. Тамеев [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 1. – С. 45–50.

9. Тимонин, В.А. Экологические аспекты коррозионной проблемы // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 1. – С. 2–3.

10. Аксютин, О.Е. Устойчивое развитие ПАО «Газпром» в условиях низкоуглеродной трансформации мировой экономики / О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, К.В. Романов, М.Ю. Недзвецкий [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2021. – № 3. – С. 5–14.

11. Госсен, Л.П. Экологические проблемы нефтегазового комплекса (обзор) / Л.П. Госсен, Л.М. Величина // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46. – № 2. – С. 83-88.

12. Аксютин, О.Е. Экологическая эффективность производства и использования природного газа на основе оценки полного жизненного цикла / О.Е. Аксютин, А.Г. Ишков, К.В. Романов, Н.Б. Пыстина [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – № S1 (750). – С. 18–25.

13. Самсонов, Р.О. Климат п-ова Ямал и последствия его изменения, осложняющие добычу и транспорт углеводородов / Р.О. Самсонов, Ю.В. Илатовский, Н.Б. Пыстина, А.В. Баранов // Газовая промышленность. – 2010. – № 2 (642). – С. 82–84.

14. Коробейников, М.В. Анализ основных причин пожаров на технологических установках нефтегазовых производств / М.В. Коробейников, Е.Н. Кадочникова // V Международная научно-практическая конференция «Современные пожаробезопасные материалы и технологии» (Иваново, 14 октября 2021г.): Сборник материалов – 2021. – С. 285–289.

15. Powell, D. Integrity Management for Piggable and Non-Piggable Subsea Pipelines // CORROSION 2008 (New Orleans, Louisiana, USA, March 2008): NACE conference – 2008. – Paper 08135.

16. Власова, Л.В. Природные факторы при аварийности газопроводов // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2009. – № 3. С. 264–270.

17. Харченко, Ю.А. Морские трубопроводы на шельфе Арктики: идентификация опасностей и барьеры безопасности / Ю.А. Харченко, А.Н. Чехлов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2022. – № 1 (121). – С. 42–49.

18. Лисанов, М.В. Аварийность на морских нефтегазовых объектах / М.В. Лисанов, С.И. Сумской, А.В. Савина, Е.А. Самусева // Oil and gas journal Russia. – 2010. – № 5 (39). – С. 48–53.

19. Завьялов, В.В. Проблемы эксплуатационной надежности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – М: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 332 с.

20. Кантюков, Р.Р. Оценка опасности внутренней углекислотной коррозии по отношению к промышленным оборудованию и трубопроводам на газовых и газоконденсатных месторождениях / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов // Безопасность труда в промышленности. – 2021. – № 2. – С. 56–62.

21. Мустафин, Ф.М. Промысловые трубопроводы и оборудование / Ф.М. Мустафин, Л.И. Быков, А.Г. Гумеров, Г.Г. Васильев [и др.]. – М: ОАО «Издательство «Недра», 2004. – 662 с.

22. Гоник, А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М: Недрa, 1976. – 191 с.

23. Мустафин, Ф.М. Защита трубопроводов от коррозии. Том 1. / Ф.М. Мустафин, М.В. Кузнецов, Г.Г. Васильев, В.В. Кулаков [и др.]. – СПб.: ООО «Недра», 2006. – 617 с.

24. Мустафин, Ф.М. Защита трубопроводов от коррозии: Т. 2. / Ф.М. Мустафин, М.В. Кузнецов, Г.Г. Васильев, В.В. Кулаков [и др.]. – СПб.: ООО «Недра», 2007. – 708 с.



25. Гутман, Э.М. Защита газопроводов нефтяных промыслов от сероводородной коррозии / Э.М. Гутман, М.Д. Гетманский, О.В. Клапчук, Л.Е. Кригман. – М: Недра, 1988. – 200 с.

26. Vagarov, R.K. Corrosion Processes on Steel Under Conditions of Moisture Condensation and in the Presence of Carbon Dioxide / R.K. Vagarov, K.A. Ibatullin, D.N. Zapevalov // Chemical Petroleum Engineering. – 2020. – V. 56. – P. 673–680.

27. Слугин, П.П. Оптимальный метод борьбы с углекислотной коррозией трубопроводов на Бованенковском НГКМ / П.П. Слугин, А.В. Полянский // Наука и техника в газовой промышленности. 2018. – № 2. – С. 104–109.

28. Корякин, А.Ю. Опыт подбора ингибиторов коррозии для защиты от углекислотной коррозии объектов второго участка ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / А.Ю. Корякин, Д.В. Дикамов, И.В. Колинченко, А.Д. Юсупов, Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2018. – № 6. – С. 48–55.

29. Байдин, И.И. Опыт борьбы с углекислотной коррозией на Юбилейном НГКМ // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 3. – С. 3–8.

30. Брехунцов, А.М. Нефтегазовая геология Западно-Сибирской Арктики / А.М. Брехунцов, Б.В. Монастырев, И.И. Нестеров, В.А. Скоробогатов – Тюмень: МНП «Геодата», 2020. – 462 с.

31. Петренко, В.Е. Опыт разработки месторождения на шельфе Российской Федерации, оборудованного подводно-добычным комплексом / В.Е. Петренко, М.Ф. Нуриев, М.Б. Шевелев, Ю.В. Семенов [и др.] // Газовая промышленность. – 2018. – № 11 (777). – С. 8–13.

32. Мансуров, М.Н. Проблемы системного проектирования объектов морской нефтегазодобычи в Российской Федерации / Мансуров М.Н.,

Голубин С.И., Савельев К.Н. // Научно-технический журнал Российского газового общества. – 2020. – Т. 26. – № 3. – С. 27–36.

33. Simpson, C. Assessing Corrosion Risk and Selection of Appropriate Testing Programs for Gas and Gas-Condensate Pipelines / C. Simpson, H. Thomson, D.M. Frigo, G. M. Graham [et al.] // CORROSION 2017 (New Orleans, Louisiana, USA, March 2017): NACE conference – 2017. – Paper 9713.

34. Hasan, S. Corrosion risk-based subsea pipeline design / S. Hasan, L. Sweet, J. Hulst, G. Valbuena [et al.] // International Journal of Pressure Vessels and Piping. – 2018. – V. 159. – P. 1–14.

35. Вагапов, Р.К. Анализ воздействия основных факторов эксплуатации на коррозионную ситуацию на объектах добычи газа в присутствии диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 3. – С. 38–46.

36. Меньшиков, С.Н. Использование подземных резервуаров в многолетнемерзлых породах для размещения отходов бурения при строительстве газовых скважин в Арктической зоне РФ на примере Харасавэйского месторождения / С.Н. Меньшиков, И.В. Мельников, Ю.В. Малахова, О.М. Ермилов // Газовая промышленность. – 2020. – № 7 (803). – С. 122–128.

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

38. Брегман, Дж.И. Ингибиторы коррозии: пер. с англ. – М.-Л.: Химия, 1966. – 310 с.

39. Филиппов, А.Г. Эксплуатация скважин Астраханского газоконденсатного месторождения / А.Г. Филиппов, А.К. Токман, А.Г. Потапов, М.Г. Мирошниченко [и др.]. – М.: ООО «Газпром экспо», 2010. – 171 с.

40. Мокшаев, А.Н. Поддержание системы противокоррозионной защиты оборудования и трубопроводов объектов Оренбургского сероводородсодержащего нефтегазоконденсатного месторождения в работоспособном состоянии / А.Н. Мокшаев, Н.И. Сорокин // Коррозия. Территория Нефтегаз. – 2016. – № 3. – С. 54–58.

41. Легезин, Н.Е. Результаты испытаний ингибитора коррозии при добыче природного газа / Н.Е. Легезин, Б.Н. Альтшулер, Л.В. Фролова [и др.] // Газовая промышленность. – 1983. – №.11. – С. 21–22.

42. Киченко, А.Б. Французский опыт в области контроля коррозии и противокоррозионной защиты на объектах добычи H<sub>2</sub>S- и CO<sub>2</sub>- содержащих углеводородов / А.Б. Киченко, С.Б. Киченко – М.: ООО «Газпром экспо», 2010. – 168 с.

43. Цхай, В.А. Некоторые аспекты в области борьбы с коррозией на газовых промыслах Западной Канады / В.А. Цхай, А.В. Маняченко, Б.В. Киченко // Обзорная информация. Серия Коррозия и защита сооружений в газовой промышленности. – М.: ВНИИЭгазпром, 1991. – 53 с.

44. Мокшаев, А.Н. Обеспечение надежности и эффективности эксплуатации оборудования опасных производственных объектов Оренбургского НГКМ при сверхпроектном сроке службы / А.Н. Мокшаев, Н.И. Сорокин, С.Н. Барышев // Газовая промышленность. – 2018. – № 3 (765). – С. 39-41.

45. Zhou, C. Effect of interaction between corrosion film and H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> partial pressure ratio on the hydrogen permeation in X80 pipeline steel / C. Zhou, B. Fang, J. Wang, S. Hu [et al.] // Corrosion Engineering, Science and Technology. –2020. – V. 55. – № 5. – P. 392–399.

46. Вагапов, Р.К. Возможности использования летучих ингибиторов для защиты от сероводородной коррозии стали в нефтегазовой отрасли / Р.К. Вагапов, Ю.И. Кузнецов, Л.В. Фролова // Газовая промышленность. – 2009. – №4 (630). – С. 68–72.

47. Кузнецов, Ю.И. Возможности ингибирования коррозии оборудования и трубопроводов в нефтегазовой промышленности / Ю.И. Кузнецов, Р.К. Вагапов, М.Д. Гетманский // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – №3. – С. 20–25.

48. Wranglen, G. Pitting and sulphide inclusions in steel // Corrosion. – 1974. – V. 14. – № 5. – P. 331–349.

49. Реформатская, И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющей сталей // Российский химический журнал. – 2008. – № 5. – С. 16–24.

50. Амежнов, А.В. Влияние химического и фазового состава неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей в водных средах, характерных для условий эксплуатации нефтепромысловых трубопроводов / А.В. Амежнов, И.Г. Родионова // Металлург. – 2019. – № 7. – С. 45–52.

51. Родионова, И.Г. Влияние неметаллических включений на коррозионную стойкость углеродистых и низколегированных сталей для нефтепромысловых трубопроводов / И.Г. Родионова, О.Н. Бакланова, А.В. Амежнов, А.В. Князев [и др.] // Сталь. – 2017. – № 10. – С. 41–48.

52. Голубцов, В.А. Влияние химически активных элементов на водородное растрескивание стали для труб / В.А. Голубцов, И.В. Рябчиков, В.Г. Мизин // Сталь. – 2016. – № 3. – С. 50– 53.

53. Вагапов, Р.К. Исследование наводороживания и коррозии стального оборудования и трубопроводов на объектах добычи H<sub>2</sub>S-содержащего углеводородного сырья // Вопросы материаловедения. – 2021. – Т. 106. – № 2. С. 170–181.

54. Ghosha, G. Hydrogen induced cracking of pipeline and pressure vessel steels: A review / G. Ghosha, P. Rostron, R. Garg, A. Panday // Engineering Fracture Mechanics. – 2018. – V. 199. – P. 609–618.

55. Иванов, Е.С. Наводороживание трубной стали при эксплуатации / Е.С. Иванов, А.С. Гузенкова, С.С. Иванов // Технология металлов. – 2016. – № 1. – С. 46–48.

56. Тетюева, Т.В. Влияние температуры и ингибирования на процесс сульфидной коррозии и интенсивность наводороживания низколегированных трубных сталей / Т.В. Тетюева, М.С. Рыхлевская, Г.А. Ефимова, Н.Н. Алтухова // Серия: Защита от коррозии и охрана окружающей среды. – М.: ВНИИОЭНГ, 1992. – № 1. – С. 5–12.

57. Silva, S.C. Hydrogen embrittlement of API 5L X65 pipeline steel in CO<sub>2</sub> containing low H<sub>2</sub>S concentration environment / S.C. Silva, A.B. Silva, J.A.C. Ponciano Gomes // Engineering Failure Analysis. – 2021. – V. 120. – Art. 105081.

58. Тетюева, Т.В. Закономерности сульфидной коррозии низколегированных трубных сталей / Т.В. Тетюева, М.С. Рыхлевская, П.С. Шмелев // Нефтяное хозяйство. – 1993. – № 6. – С. 32–34.

59. Вагапов, Р.К. Коррозионное разрушение стального оборудования и трубопроводов на объектах газовых месторождений в присутствии агрессивных компонентов // Технология металлов. – 2021. – № 3. – С. 47–54.

60. Вагапов, Р.К. Применение ингибиторов коррозии в нефтегазовой отрасли // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 12. – С. 26–28.

61. Вагапов, Р.К. Ингибиторная защита от коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 5. – С. 17–23.

62. Вяхирев, Р.И. Обзор проблем коррозии и ингибиторной защиты трубопроводов с сероводородсодержащей продукцией в целях оценки перспективы эксплуатации газопроводов УКПГ – ГПЗ на Оренбургском газоконденсатном месторождении / Р.И. Вяхирев, Н.А. Гафаров, А.В. Митрофанов, А.В. Нургалиев [и др.] – М.: ВНИИОЭНГ, 1996. – 60 с.

63. Брагин, В.А. Опыт борьбы с коррозией оборудования на газоконденсатных месторождениях объединения «Краснодарнефтегаз» / В.А. Брагин, Б.М. Говардовский // Тематические научно-технические обзоры.

Серия: Борьба с коррозией в нефтяной и газовой промышленности – М.: ВНИИОЭНГ, 1966. – 48 с.

64. Рекомендации по закачке ингибиторов коррозии углекислотной в пласт скважин газоконденсатных месторождений Краснодарского края – М.: ВНИИГАЗ. 1970. – 64 с.

65. Перельцвайг, М.О. Экономическая эффективность защиты газопромыслового оборудования от внутренней коррозии / М.О. Перельцвайг, К.С. Заремко, Н.Е. Легезин // Газовая промышленность. – 1963. – № 1. – С. 5–7.

66. Маркин, А.Н. CO<sub>2</sub>-коррозия нефтепромыслового оборудования / А.Н. Маркин, Р.Э. Низамов – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. – 188 с.

67. Мирошниченко, О.А. Коррозия внутренней поверхности магистральных трубопроводов и конденсатопроводов / О.А. Мирошниченко, А.А. Кутовая // Научно-технический сборник: Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. – 1977. – № 2. – С. 3–6.

68. Саакян, Л.С. Защита нефтегазопромыслового оборудования от коррозии / Саакян Л.С., Ефремов А.П. – М.: Недра, 1982. – 227 с.

69. Жилина, Л.В. Опыт применения ингибиторов коррозии для защиты газопромыслового оборудования // Тематический научно-технический обзор. Серия: Геология, разведка и разработка газовых и газоконденсатных месторождений – М.: ВНИИЭгазпром, 1970. – 56 с.

70. Байдин, И.И. Влияние углекислоты в природном газе газоконденсатной залежи нижнемеловых отложений Юбилейного нефтегазоконденсатного месторождения на эксплуатацию УКПГ-НТС // И.И. Байдин, А.Н. Харитонов, А.В. Величкин, А.В. Ильин [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2. – С. 23–35.

71. СТО Газпром 9.3-011-2010 Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии промысловых объектов и трубопроводов – М: Газпром экспо, 2011. – 33 с.

72. Корякин, А.Ю. Комплексное использование промысловых объектов Уренгойского НГКМ в условиях разработки сеноманской, валанжинской и ачимовских залежей / А.Ю. Корякин, А.И. Ермолаев, П.П. Слугин, И.В. Игнатов [и др.] // Газовая промышленность. 2018. – № 7 (771). – С. 58–64.

73. Ларюхин, А.И. Мониторинг физико-химических характеристик углеводородов для контроля и совершенствования добычи, подготовки и транспортировки продукции Уренгойского нефтегазоконденсатного комплекса / А.И. Ларюхин, Л.Н. Еремина, Р.А. Митницкий // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2013. – Т. 15. – № 4. – С. 106–112.

74. Корякин, А.Ю. Освоение участков ачимовских отложений ООО «Газпром добыча Уренгой» / А.Ю. Корякин, И.В. Игнатов, А.Ю. Неудахин, М.Г. Жариков [и др.] // Научный журнал Российского газового общества. – 2017. – № 3. – С. 21-28.

75. Прокопов, А.В. Специфика промысловой подготовки газов ачимовских залежей / Прокопов А.В., А.Н. Кубанов, В.А. Истомин, Д.Н. Снежко [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2018. – Т. 33. – № 1. – С. 226–234.

76. Корякин, А.Ю. Условия протекания углекислотной коррозии на объектах добычи ачимовских отложений, методы контроля и прогнозирования / А.Ю. Корякин, В.Ф. Кобычев, И.В. Колинченко, А.Д. Юсупов [и др.] // Газовая промышленность. 2017. № 12 (761). С. 84-89.

77. Артеменков, В.Ю. Организация коррозионного мониторинга на объектах второго участка Ачимовских отложений Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / В.Ю. Артеменков, А.Ю. Корякин, Д.В. Дикамов, И.Н. Шустов [и др.] // Газовая промышленность. – 2017. – № S2 (754). – С. 74–78.

78. Lu, Z.L. Study of inhibition performance and adsorption behavior of lauric acid on N80 steel in acidic and near neutral environment / Z.L. Lu, Y.B. Qiu, X.P. Guo // Corrosion engineering, Science and Technology. – 2009. – V. 44. – P. 43–50.

79. Gavanluei, A.B. Corrosion Rate Measurement of a Downhole Tubular Steel at Different CO<sub>2</sub> Partial Pressures and Temperatures and Calculation of the Activation Energy of the Corrosion Process / A.B. Gavanluei, B. Mishra, D.L. Olson // CORROSION 2013 (Orlando, Florida, USA, March 2013): NACE conference – 2013. –Paper 2298.

80. Запевалов, Д.Н. Оценка коррозионных условий и решений по защите морских объектов от внутренней коррозии / Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, Р.А. Мельситдинова // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2018. –Т. 36. – № 4. –С. 79–86.

81. Ребров, И.Ю. Использование лакокрасочных покрытий и ингибиторов коррозии для противокоррозионной защиты объектов ОАО «Газпром» / И.Ю. Ребров, Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов // Коррозия Территории Нефтегаз. – 2013. –№2. – С. 16–19.

82. Федин, Д.В. Сравнительный анализ экономической эффективности методов повышения эксплуатационной надежности промысловых трубопроводов / Д.В. Федин, А.Ф. Бархатов, А.А. Вазим // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – № 6. – С. 32–35.

83. Мукатдисов, Н.И. Методы борьбы с коррозией и преимущества ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования / Н.И. Мукатдисов, А.Р. Фархутдинова, А.А. Елпидинский // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 3. – С. 279–282.

84. Ткешелиадзе, Б.Т. Оценка технико-экономической эффективности защиты оборудования от коррозии на Бованенковском нефтегазоконденсатном месторождении / Б.Т. Ткешелиадзе, А.Ю. Плотников // Наука и техника в газовой промышленности. – 2019. – № 4. – С. 50–55.

85. Выбойщик, М.А. Деградация и разрушение нефтегазопроводных труб в средах с высоким содержанием углекислого газа и ионов хлора / М.А. Выбойщик, А.В. Иоффе, Т.В. Тетюева, В.А. Ревякин [и др.] // Деформация и разрушение материалов. – 2020. – № 4. – С. 29–36.



86. Marsch, J. Materials Selection for Offshore Pipelines - a European Perspective // CORROSION 2012 (Salt Lake City, Utah, USA, March 2012): NACE conference – 2012. – Paper 01649.

87. Mu, L.J. Investigation on carbon dioxide corrosion behaviour of HP13Cr110 stainless steel in simulated stratum water / L.J. Mu, W.Z. Zhao // Corrosion Science. – 2010. – V. 52. – P. 82–89.

88. Ikeda, A. Corrosion Behavior of 9 to 25% Cr Steels in Wet CO<sub>2</sub> Environments / A. Ikeda, S. Mukai, M. Ueda // Corrosion. – 1985. – № 4. – P. 185–192.

89. Мансуров, М.Н. Перспективы развития ресурсной базы газонефтедобычи на шельфе Сахалина в XXI веке / М.Н. Мансуров, А.В. Толстикова, Д.А. Астафьев, Л.А. Наумова // Горный журнал. – 2019. – № 1. – С. 4–8.

90. Мансуров, М.Н. О перспективах газонефтедобычи на шельфе морей Восточной Арктики / М.Н. Мансуров, Е.В. Захаров // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2015. – № 2. – С. 15–20.

91. Мансуров М.Н., Лаптева Т.И. Проблемы надежности и ремонта морских подводных трубопроводов для транспорта нефти и газа при освоении континентального шельфа // Территория Нефтегаз. – 2013. – № 6. – С. 72–80.

92. Мансуров, М.Н. Опыт проектирования подводных трубопроводов при освоении акваторий арктического шельфа / М.Н. Мансуров, Т.И. Лаптева // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2012. – № 3. – С. 16–22.

93. Вагапов, Р.К. О закономерностях протекания внутренней коррозии и противокоррозионной защите морских объектов в условиях присутствия повышенных количеств диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2020. – № 3. – С. 81–92.

94. Клыжко, Д.В. Особенности эксплуатации Кириновское ГКМ с применением моноэтиленгликоля в качестве ингибитора гидратообразования

/ Д.В. Клыжко, Д.В. Кутовой, М.А. Погосов // Газовая промышленность. – 2019. – № S1 (782). – С. 22–28.

95. Halvorsen, A.M.K. The relationship between internal corrosion control method, scale control and MEG handling of a multiphase carbon steel pipeline carrying wet gas with CO<sub>2</sub> and acetic acid / A.M.K. Halvorsen, T.R. Andersen, E.N. Halvorsen, G.P. Kojen [et al.] // CORROSION 2007 (Nashville, Tennessee, USA, March 2007): NACE conference – 2007. – Paper 07313.

96. Hagerup, O. Corrosion Control by pH Stabilizer, Materials and Corrosion Monitoring in 160 km Multiphase Offshore Pipeline / O. Hagerup, S. Olsen // CORROSION 2003 (San Diego, California, USA, March 2003): NACE conference – 2003. – Paper 03328.

97. Gulbrandsen, E. Why does glycol inhibit CO<sub>2</sub> corrosion? / E. Gulbrandsen, J.-H. Morard // CORROSION 98 (San Diego, California, USA, March 1998): NACE conference – 1998. – Paper 221.

98. Vagapov, R.K. Internal corrosion and anticorrosion protection of offshore facilities in the presence of increased amounts of carbon dioxide / R.K. Vagapov, R.R. Kantjukov, D.N. Zapevalov // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2021. – V. 10. – № 3. – P. 1128–1140.

99. Федулов, Д.М. Особенности фазового поведения пластовой смеси в системе «установка подготовки газа – подводный трубопровод» / Д.М. Федулов, А.Н. Кубанов, А.В. Прокопов, Т.С. Цацулина // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2013. – № 3. – С. 184–191.

100. Кантюков, Р.Р. Анализ применения и воздействия углекислотных сред на коррозионное состояние нефтегазовых объектов / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запечалов, Р.К. Вагапов // Записки Горного института. – 2021. – Т. 250. – № 4. – С. 578–586.

101. Кантюков, Р.Р. Исследование коррозионной активности сред и стойкости используемых материалов в условиях присутствия агрессивного диоксида углерода / Р.Р. Кантюков, Д.Н. Запечалов, Р.К. Вагапов // Известия высших учебных заведений. Черная металлургия. – 2021. – № 11. – С. 793–801.

102. Ильинова, А.А. Перспективы и общественные эффекты проектов секвестрации и использования углекислого газа / А.А. Ильинова, Н.В. Ромашева, Г.А. Стройков // Записки Горного Института. – 2020. – Т. 244. – № 4. – С. 493–502.

103. Рязанцев, М.В. CO<sub>2</sub>-воздействие: из истории мировых и отечественных исследований / М.В. Рязанцев, Е.В. Лозин // Нефтяное хозяйство. – 2020. – № 7. – С. 100–103.

104. Гарайшин, А.С. Исследование возможности частичного замещения буферного газа на диоксид углерода на подземных хранилищах газа / А.С. Гарайшин, И.Г. Бебешко, А.В. Григорьев, С.С. Дейнеко [и др.] // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2015. – № 3. – С. 79–83.

105. Хан, С.А. Использование особенностей агрегатных состояний диоксида углерода для замещения части буферного объема подземных хранилищ газа / С.А. Хан, В.Г. Дорохин, Н.П. Бондаренко // Газовая промышленность. – 2016. – № 4 (736). – С. 50–54.

106. Шахвердиев, А.Х. Эффективность реогазохимической технологии ПНП на основе внутрислоевой генерации CO<sub>2</sub>. Опыт применения на месторождениях КНР [Электронный ресурс] / А.Х. Шахвердиев, Г.М. Панахов, Р. Цзян, Э.М. Аббасов [и др.] // Вестник РАЕН. – 2012. – № 4. С. 73–81.

107. Милованов, С.В. Разработка и внедрение инновационной технологии извлечения гелия из природного газа / С.В. Милованов, Н.Н. Кисленко, А.Д. Тройников // Научный журнал Российского газового общества. – 2016. – № 2. – С. 10–17.

108. Дмитриевский, А.Н. Матричная нефть, остаточные запасы газа Оренбургского НГКМ и перспективы их освоения / А.Н. Дмитриевский, А.Г. Ефимов, И.С. Гутман И.С., Н.А. Скибицкая [и др.] // Актуальные проблемы нефти и газа. – 2018. – Т. 23. – № 4. URL: <http://www.oilgasjournal.ru> (дата обращения 05.02.2022).

109. Жирнов, Р.А. Перспективы обратной закачки в пласт кислых газов для повышения эффективности разработки месторождений (на примере Астраханского ГКМ) / Р.А. Жирнов, В.А. Дербенёв, А.Д. Люгай, К.А. Полозков [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 1. – С. 32–39.

110. Семенов, Е.О. Потенциал нижнетриасовых резервуаров Астраханского свода в качестве подземного хранилища кислых газов сепарации / Е.О. Семенов, В.А. Захарчук, О.Г. Михалкина, Д.А. Пушкарёва // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2018. – № 5. – С. 100–109.

111. Комаров, А.Ю. К оценке флюидоупорных свойств верхнеюрских отложений Астраханского свода / А.Ю. Комаров, Д.А. Пушкарёва, Е.О. Семенов, О.Г. Михалкина // Газовая промышленность. – 2021. – № 12 (826). – С. 36–45.

112. Хан, С.А. Утилизация и хранение углекислого газа: мировой опыт / С.А. Хан, А.Н. Дмитриевский, О.Е. Аксютин, Д.В. Люгай [и др.] – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2012. – 168 с.

113. Кожин, В.Н. Оценка потенциала утилизации углекислого газа на нефтяных месторождениях Оренбургской области / В.Н. Кожин, В.В. Коновалов, А.С. Губа, С.В. Бодоговский [и др.] // Нефтепромышленное дело. – 2021. – № 8. – С. 43–49.

114. Onyebuchi, V.E. A systematic review of key challenges of CO<sub>2</sub> transport via pipelines / V.E. Onyebuchi, A. Kolios, D.P. Hanak, C. Biliyok [et al.] // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2018. – V. 81. – P. 2563–2583.

115. Maldal, T. CO<sub>2</sub> underground storage for Snøhvit gas field development / T. Maldal, I.M. Tappel // Energy. – 2004. – V. 29. – P. 1403–1411.

116. Kumar, S. A comprehensive review of value-added CO<sub>2</sub> sequestration in subsurface saline aquifers / S. Kumar, J. Foroozesh, K. Edlmann, M.G. Rezk [et al.] // Journal of Natural Gas Science and Engineering. – 2020. – V. 81. – Art. 103437.

117. He, M. Risk assessment of CO<sub>2</sub> injection processes and storage in carboniferous formations: a review / M. He, L. Sousa, R. Sousa, A. Gomes [et al.] //

Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering. – 2011. – № 1. – V. 3. – P. 39–56.

118. Choi, Y.-S. Wellbore integrity and corrosion of carbon steel in CO<sub>2</sub> geologic storage environments: A literature review / Y.-S. Choi, D. Young, S. Nešić, L.G.S. Gray // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2013. – V. 16S. – P. S70–S77.

119. Wei, L. Corrosion of low alloy steel containing 0.5% chromium in supercritical CO<sub>2</sub>-saturated brine and water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> / L. Wei, K. Gao, Q. Li // Applied Surface Science. – 2018. – V. 440. – P. 524–534.

120. Pfennig, A. Corrosion behaviour of pipe steels exposed for 2 years to CO<sub>2</sub>-saturated saline aquifer environment similar to the CCS-site Ketzin, Germany / A. Pfennig, B. Linke, A. Kranzmann // Energy Procedia. – 2011. – № 4. – P. 5122–5129.

121. Hua, Y. The effect of O<sub>2</sub> content on the corrosion behaviour of X65 and 5Cr in water-containing supercritical CO<sub>2</sub> environments / Y. Hua, R. Barker, A. Neville // Applied Surface Science. – 2015. – V. 356. – P. 499–511.

122. Hua, Y. Assessment of general and localized corrosion behavior of X65 and 13Cr steels in water-saturated supercritical CO<sub>2</sub> environments with SO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> / Y. Hua, R. Jonnalagadda, L. Zhang [et al.] // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2017. – V. 64. – P. 126–136.

123. Xu, M. Cross impact of CO<sub>2</sub> phase and impurities on the corrosion behavior for stainless steel and carbon steel in water-containing dense CO<sub>2</sub> environments / M. Xu, Q. Zhang, Z. Wang [et al.] // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2018. – V. 71. – P. 194–211.

124. Hua, Y. The influence of SO<sub>2</sub> on the tolerable water content to avoid pipeline corrosion during the transportation of supercritical CO<sub>2</sub> / Y. Hua, R. Barker, A. Neville // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2015. – V. 37. – P. 412–423.

125. Choi, Y.-S. Effect of H<sub>2</sub>S on the Corrosion Behavior of Pipeline Steels in Supercritical and Liquid CO<sub>2</sub> Environments / Y.-S. Choi, S. Hassani, T.N. Vu [et al.] // Corrosion. – 2016. – № 8. – P. 999–1009.

126. Фархутдинова, А.Р. Изучение влияния ингибиторов коррозии на эффективность реагентов-деэмульгаторов / А.Р. Фархутдинова, Н.И. Мукатдисов, А.А. Елпидинский, А.А. Гречухина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 18. – С. 85–87.

127. Лекомцев, А.В. Технология разрушения стойких водонефтяных эмульсий магнитным воздействием / А.В. Лекомцев, П.Ю. Илюшин, И.Б. Степаненко, О.Р. Механошина [и др.] // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2021. – № 2. – С. 7–12.

128. Романова, Ю.Н. Влияние различных видов волнового воздействия на разрушение стойких гельсодержащих водонефтяных эмульсий / Ю.Н. Романова, Н.С. Мусина, Т.А. Марютина // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – № 7. – С. 7–15.

129. Муравьева, С.А. Влияние строения азотсодержащих соединений на их пеногасящую и деэмульгирующую способность / С.А. Муравьева, В.Г. Мельников // Теоретические основы химической технологии. – 2005. – Т. 39. – № 1. – С. 83–87.

130. Шпелева, Л.С. О качестве рабочих адсорбентов установок очистки природного газа на Астраханском ГПЗ / Л.С. Шпелева, Д.А. Чудиевич, А.Ф. Нурахмедова, С.Н. Фидурова // Вестник АГТУ. – 2008. – № 6. – С. 176–179.

131. Engel, D. Manage contaminants in amine treating units-Part 2: Rich amine filtration, inlet separation and amine foaming / D. Engel, P.S. Northrop // Hydrocarbon Processing. – 2018. – V. 97. – № 7. – P. 41–45.

132. Чудиевич, Д.А. Проблема пенообразования на установках очистки газа от кислых компонентов и пути ее решения / Д.А. Чудиевич, Р.Р. Альгирева // Вестник АГТУ. – 2016. – № 1. – С. 22–27.

133. Коваленко, В.П. Повышение эффективности фильтрации аминов на установках абсорбционной очистки газов газа / В.П. Коваленко, Ф.Р. Исмагилов, Д.А. Чудиевич // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 5. – С. 51–53.

134. Engel, D. Managing process contaminants in amine treating units—Part 1: Lean amine filtration / D. Engel , P.S. Northrop // Hydrocarbon Processing. – 2018. – V. 97. – № 6. – P. 57–62.

135. Keewan, M. Effect of operating parameters and corrosion inhibitors on foaming behavior of aqueous methyldiethanolamine solutions / M. Keewan, F. Banat, E. Alhseinat, J. Zain [et al.] // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – V. 165. – P. 358–364.

136. Пивоварова, Н.А. Влияние волновой обработки на пенообразование аминного раствора, содержащего различные примеси / Н.А. Пивоварова, Р.Ф. Гибадуллин, Д.А. Чудиевич, А.З. Саушин [и др.] // Технологии нефти и газа. – 2020. – № 3. – С. 30–36.

137. Пивоварова, Н.А. Изменение свойств газоконденсата при введении технологических добавок / Н.А. Пивоварова, В.М. Колосов, Г.В. Власова, Д.А. Вострикова // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 4. – С. 17–23.

138. Колосов, В.М. Проблемы образования отложений в технологическом оборудовании при переработке газового конденсата / В.М. Колосов, Г.В. Власова, Н.А. Пивоварова, В.А. Неупокоев // Газовая промышленность. – 2019. – № 3 (781). – С. 73–82.

139. Набоков, С.В. Абсорбенты для очистки газов от  $H_2S$  и  $CO_2$ : опыт и перспективы применения этаноламинов на газоперерабатывающих заводах ОАО «Газпром» / С.В. Набоков, Н.П. Петкина // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2015. – № 1. – С. 3–8.

140. Rahimi, H. Monoethylene glycol reclamation based on chemical precipitation process / H. Rahimi, A. Ghafelebash, K. Shams, M.C. Amiri // J. of Natural Gas Science and Engineering. – 2021. – V. 92. – Art. 103993.

141. Fytiano, G. Corrosion and degradation in MEA based post-combustion CO<sub>2</sub> capture / G. Fytiano, S. Ucar, A. Grimstvedt, A. Hyldbakk [et al.] // International Journal of Greenhouse Gas Control. – 2016. – V. 46. – P. 48–56.

142. Кочергина, Д.Г. Коррозия в растворах диэтиленгликоля, применяемых для осушки агрессивного газа / Д.Г. Кочергина, А.А. Горелик // Научно-технический сборник Коррозия и защита в нефтегазодобывающей промышленности. – 1972. – № 4. – С. 5–8.

143. Корякин, А.Ю. Опыт модернизации технологического оборудования подготовки газа ачимовской толщи Уренгойского нефтегазоконденсатного месторождения / Корякин А.Ю., Кобычев В.Ф., Александров В.В., Шигапов И.М. [и др.] // Газовая промышленность. – 2019. – № S1 (782). – С. 64–70.

144. Li, Y.Z. The role of acetic acid or H<sup>+</sup> in initiating crevice corrosion of N80 carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated NaCl solution / Y.Z. Li, N. Xu, X.P. Guo, G.A. Zhang // Corrosion Science. – 2011. – V. 128. – P. 9–22.

145. Мезенов, В.М. Вопросы защиты от коррозии в проектно-сметной документации на объектах нефтегазового комплекса / В.М. Мезенов, А.Ю. Бойцов, Н.Г. Петров, Г.Г. Васильев // Журнал нефтегазового строительства. – 2015. – № 1. – С. 24–29.

146. Вагапов Р.К. Научно-методические аспекты исследования коррозии и противокоррозионной защиты для условий газовых месторождений в присутствии CO<sub>2</sub> // Коррозия: материалы, защита. – 2021. – №7. – С. 1–10.

147. Запевалов, Д.Н. Оценка фактора внутренней коррозии объектов добычи ПАО «Газпром» с повышенным содержанием углекислого газа / Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, К.А. Ибатуллин // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 3. – С. 59–71.

148. Вагапов, Р.К. Исследование коррозии объектов инфраструктуры газодобычи в присутствии CO<sub>2</sub> аналитическими методами контроля /



Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, К.А. Ибатуллин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2020. – № 10. – С. 23–30.

149. Choi, Y-S. Effect of alloying elements on the corrosion behavior of carbon steel in CO<sub>2</sub> environments / Y-S. Choi, S. Netic, H.-G. Jung // CORROSION 2018 (Phoenix, Arizona, USA, April 2018): NACE conference – 2018. – Paper 10997.

150. Carvalho, D.S. Corrosion rate of iron and iron–chromium alloys in CO<sub>2</sub> medium / D.S. Carvalho, C.J.B. Joia, O.R. Mattos // Corrosion Science. – 2005. – V. 47. P. 2974–2986.

151. Vagapov, R.K. Corrosion Activity of Operating Conditions for the Steel Equipment and Pipelines in the Plants Extracting CO<sub>2</sub>-Containing Gases / R.K. Vagapov, D.N. Zapevalov // Metallurgist. – 2021. – V. 65. – P. 50–61.

152. Jevremović, I. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel corrosion in chloride solution saturated with carbon dioxide / I. Jevremović, M. Singer, S. Nešić, V. Mišković-Stanković // Corrosion Science. – 2013. – V. 77. – P. 265–272.

153. Токунов, В.И. Теория и практика применения технологических жидкостей при эксплуатации нефтяных и газовых скважин / В.И. Токунов, А.З. Саушин– Астрахань: Новая линия, 2018. – 488 с.

154. Гриценко, А.И. Руководство по исследованию скважин / А.И. Гриценко, З.С. Алиев, О.М. Ермилов, Г.А. Зотов [и др.] – М.: Наука, 1995. – 523 с.

155. Li, W. A direct measurement of wall shear stress in multiphase flow - Is it an important parameter in CO<sub>2</sub> corrosion of carbon steel pipelines? / W. Li, B.F.M. Pots, B. Brown, K.E. Kee [et al.] // Corrosion Science. – 2016. – V. 110. – P. 35–45.

156. Jepson, W.P. Model for sweet corrosion in horizontal multiphase slug flow / W.P. Jepson, S. Stitzel, C. Kang, M. Gopal // CORROSION 97 (New Orleans, Louisiana, USA, March 1997): NACE conference – 1997. – Paper 97602.

157. Клапчук, О.В. Движение газожидкостных смесей в трубах / Клапчук О.В., Мамаев В.А., Одишария Г.Э., Семенов Н.И. [и др.] – Москва: Недра, 1978. – 270 с.

158. Вагапов, Р.К. Зависимость скорости коррозионных процессов от скорости потока среды с содержанием диоксида углерода / Р.К. Вагапов, И.С. Томский // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2021. – № 6. – С. 37–40.

159. Di Bonaventura, M. Effect of Flow and Steel Microstructure on the Formation of Iron Carbonate / M. Di Bonaventura, B. Brown, M. Singer, S. Nešić // CORROSION 2018 (Phoenix, Arizona, USA, April 2018): NACE conference – 2018. – Paper 11179.

160. Борис, А.А. Определение режима течения потока газожидкостной смеси в трубопроводах на установках путевого сброса воды Арланской группы месторождений ОАО «АНК «Башнефть» / А.А. Борис, А.В. Лягов // Нефтегазовое дело. – 2012. – № 2. – С. 66–78.

161. Nešić, S. Implementation of a Comprehensive Mechanistic Prediction Model of Mild Steel Corrosion in Multiphase Oil and Gas Pipelines / S. Nešić, A. Kahyarlian, Y.S. Choi // Corrosion. – 2019. – № 3. – P. 274–291.

162. Легезин Н.Е., Глазов Н.П., Кессельман Г.С. Защита от коррозии нефтепромысловых сооружений в газовой и нефтедобывающей промышленности – М.: Недра. 1973. – 176 с.

163. NACE SP 0106–2018 Control of Internal Corrosion in Steel Pipelines and Piping Systems. – NACE Standard, 2018.

164. ГОСТ Р 51365–2009 Нефтяная и газовая промышленность. Оборудование для бурения и добычи. Оборудование устья скважины и фонтанное устьевое оборудование. Общие технические требования – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2011. – 58 с.

165. ГОСТ Р 55990–2014. Месторождения нефтяные и газонефтяные. Промысловые трубопроводы. Нормы проектирования – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2015. – 90 с.

166. ГОСТ Р 58284–2018. Нефтяная и газовая промышленность. Морские промысловые объекты и трубопроводы. Общие требования к защите от коррозии – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2018. – 42 с.

167. NACE RP 0775–2018 Preparation, Installation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations. – NACE Standard, 2018.

168. ГОСТ 9.502–82 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний – М.: Издательство стандартов, 1983. – 25 с.

169. ГОСТ Р 54382–2011 Нефтяная и газовая промышленность. Подводные трубопроводные системы. Общие технические требования – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2012. – 273 с.

170. DNV–OS–F101–2013 Submarine Pipeline Systems. – Høvik: Det Norske Veritas. 2021. 274 p.

171. PD 8010–2:2015 Pipeline systems. Subsea pipelines. Code of practice. – AMD: November 2016.

172. ISO 21457:2010 Petroleum, petrochemical and natural gas industries - Materials selection and corrosion control for oil and gas production systems. September 2010. 39 p.

173. NORSOK M–001 Materials selection. Høvik: Det Norske Veritas. 2004. 30 p.

174. Piccardino, J.R. Internal Inspection of Wet Gas Lines Subject to Top of the Line Corrosion / J.R. Piccardino, P. Tanaprasertsong, Y. Gunaltun, M. Stuvik // CORROSION 2004 (New Orleans, Louisiana, USA, March 2004): NACE conference – 2004. – Paper 04354.

175. Gunaltun, Y. Design of Multiphase Offshore Gas Pipelines with High Risk of Sweet Top of the Lines Corrosion / Y. Gunaltun, D. Larrey, S. Punpruk, S. Suryani // CORROSION 2013 (Orlando, Florida, USA, March 2013): NACE conference – 2013. – Paper 2290.

176. Wilhelmsen, A. Ormen Lange–1: Extreme subsea conditions drive concept development / A. Wilhelmsen, H. Meisingset, S. Moxnes, H.O. Knagenhjelm // Oil & gas journal. – 2005. – V. 103. – № 45. – P. 62–67.

177. Вагапов, Р.К. Критерии оценки коррозионной опасности и эффективности ингибиторной защиты при эксплуатации объектов добычи газа в присутствии диоксида углерода / Р.К. Вагапов, Д.Н. Запечалов // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – Т. 82. – № 2. – С. 60–70.

178. СТО Газпром 9.0–001–2018 Защита от коррозии. Основные положения – М: Газпром экспо, 2018. – 22 с.

179. ГОСТ 9.908–85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости – М.: ФГУП «Стандартинформ», 1989. – 17 с.

180. СТО Газпром 9.4–023–2013. Защита от коррозии. Мониторинг и прогноз коррозионного состояния объектов и оборудования. Система сбора, обработки и анализа данных. Основные требования – М: Газпром экспо, 2014. – 58 с.

181. Проскуркин, Е.В. Исследование коррозионной стойкости насосно-компрессорных труб с диффузионным цинковым покрытием в осложненных условиях газодобывающих скважин / Е.В. Проскуркин, Д.А. Сухомлин // Коррозия: материалы, защита. – 2016. – № 5. – С. 41–48.

182. Борьба с коррозией систем трубопроводов на Дальнем Севере // Научно-технический сборник Коррозия и защита в нефтедобывающей промышленности. – 1968. – № 1. – С. 29–31.

183. Гафаров, Н.А. Ингибиторы коррозии: в 2-х томах. Т. 2. Диагностика и защита от коррозии под напряжением нефтегазопромыслового оборудования / Н.А. Гафаров, В.М. Кушнарченко, Д.Е. Бугай [и др.] – М.: Химия. 2002. – 366 с.

184. Rostron, P. Effect of Mechanical Damage during Well Completion Activities on High Chrome Steel Tubulars in High H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> Environments //

International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. – 2014. – V. 2. – № 1. P. 7–10.

185. Выбойщик, М.А. Коррозионная повреждаемость нефтепроводных труб из хром-молибденсодержащих сталей в условиях высокой агрессивности добываемых среды / М.А. Выбойщик, А.В. Иоффе, Е.А. Борисенкова, Т.В. Денисова [и др.] // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 2012. – № 10. – С. 29–33.

186. Кудашов, Д.В. Современная высокотехнологичная сталь 05ХГБ, предназначенная для изготовления электросварных нефтегазопроводных труб повышенной эксплуатационной надежности / Д.В. Кудашов, П.В. Семернин, И.В. Пейганович, Л.И. Эфрон [и др.] // *Бурение и нефть*. – 2016. – № 4. – С. 48–52.

187. Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies. Production and Transmission / Ed. by A. M. El-Sherik. Woodhead Publishing, 2017. 891 p.

188. Борисенкова, Е.А. Закономерности и этапы формирования защитного слоя продуктов углекислотной коррозии на низколегированной трубной стали с 1% хрома 13ХФА / Е.А. Борисенкова, А.Г. Вережкин, Т.А. Борисенкова // *Наукоемкие технологии в машиностроении*. – 2015. – № 4. – С. 29-33.

189. Tomoe, Y. Evaluation of Commercial Corrosion Inhibitors for CO<sub>2</sub> Corrosion of API-13Cr Tubing / Y. Tomoe, M. Shimizu, R.H. Hausler // CORROSION 2000 (Orlando, Florida, USA, March 2000): NACE conference / 2000. Paper 00016.

190. Lia, X. Effect of extremely aggressive environment on the nature of corrosion scales of HP-13Cr stainless steel / X. Lia, Y. Zhao, W. Qi, J. Xie [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 469. – P. 146–161.

191. Sim, S. A review of the protection strategies against internal corrosion for the safe transport of supercritical CO<sub>2</sub> via steel pipelines for CCS purposes / S. Sim, I.S. Cole, Y.-S. Choi, N. Birbilis // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2014. – V. 29. – P. 185–199.

192. Zhang, Y. Steel corrosion under supercritical carbon dioxide condition with impurities / Y. Zhang, X. Ju, Z. Jiang, Z. Ma // *Material performance*. – V. 58. – № 12. – 2019. – P. 40–43.

193. Zhang, Y. Inhibiting steel corrosion in aqueous supercritical CO<sub>2</sub> condition / Y. Zhang, K. Gao // *Material performance*. – V. 50. – № 9. – 2011. – P. 54–59.

194. Cui, G. A comprehensive review of metal corrosion in a supercritical CO<sub>2</sub> environment / G. Cui, Z. Yang, J. Liu, Z. Li // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2019. – V. 90. – Art. 102814.

195. Cen, H. 2-Mercaptobenzothiazole as a corrosion inhibitor for carbon steel in supercritical CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O condition / H. Cen, J. Cao, Z. Chen, X. Guo // *Applied Surface Science*. – 2019. – V. 476. – P. 422–434.

196. Kim, C. Cr diffusion coating to improve the corrosion resistance of an ODS steel in super-critical carbon dioxide environment / C. Kim, S.H. Kim, J.-H. Cha, C. Jang, [et al.] // *Surface & Coatings Technology*. – 2019. – V. 374. – P. 666–673.

197. Розенфельд, И.Л. Ингибиторы коррозии – М.: «Химия», 1977. – 352 с.

198. Кузнецов, Ю.И. Маршаков А.И. Физико-химические аспекты ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, А.И. Маршаков // *Журнал физической химии*. – 2020. – Т. 94. – № 3. – С. 381–392.

199. Вигдорович, В.И. Ингибирование сероводородной и углекислотной коррозии металлов. Универсализм ингибиторов / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова– М.: Издательство КАРТЭК, 2011. – 244 с.

200. Кузнецов, Ю.И. Прогресс в науке об ингибиторах коррозии // *Коррозия: материалы, защита*. – 2015. – № 3. – С. 12–23

201. Легезин, Н.Е. Применение ингибиторов коррозии в нефтегазодобывающей промышленности / Серия: Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности – М.: ВНИИЭгазпром. 1971. – 95 с.

202. Чирков, Ю.А. Опыт применения ингибитора «ИНКОРГАЗ-21 Т» для защиты от коррозии нефтегазового оборудования при различном содержании кислых газов и кислорода / Ю.А. Чирков, А.В. Болдырев, О.И. Иванова, А.В. Маняченко [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2014. – № 10. – С. 14–20.

203. Цыганкова, Л.Е. Ингибирование сероводородной коррозии углеродистой стали в имитатах пластовых вод / Л.Е. Цыганкова, А.А. Костякова, Н. Альшика // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – № 13. – С. 90–92.

204. Алиева, Л.И. Комплексы N-производных синтетических окси-нефтяных кислот в качестве ингибиторов углекислотной коррозии стали / Алиева Л.И., Эфендиева Л.М., Аббасов В.М., Г.Ю. Рустамли [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 2020. – Т. 25. – № 2. – С. 18–25.

205. Таранова, Л.В. Разработка и исследование ингибиторов коррозии на основе таллового масла / Л.В. Таранова, А.М. Глазунов, Е.О. Землянский, А.Г. Мозырев // Известия высших учебных заведений. – Нефть и газ. – 2021. – № 2. С. 147–158.

206. Турабджанов, С.М. Изучение синергетической эффективности аминокротонола и органофосфонатов при ингибировании коррозии / С.М. Турабджанов, С.Х. Эргашева, Б.М. Кадиров, Х.И. Кадиров [и др.] // Химическая технология. – 2021. – Т. 22. – № 1. – С. 2–7.

207. Гурбанов, Г.Р.О. Исследование универсального комбинированного ингибитора для нефтегазовой промышленности / Г.Р.О. Гурбанов, М.Б.К. Адыгезалова, С.М.К. Пашаева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2020. – Т. 63. – № 10. – С. 78–89.

208. Ким, Я.Р. Ингибирование коррозии и наводороживания стали в модельных пластовых водах / Я.Р. Ким, Л.Е. Цыганкова, В.И. Кичигин // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 8. – С. 30–37.

209. Фролова, Л.В. Жидкофазный ингибитор сероводородной коррозии и наводороживания углеродистых сталей / Л.В. Фролова, Ю.И. Кузнецов // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 6. – С. 14–18.

210. Вигдорович, В.И. Амины как ингибиторы коррозии и наводороживания стали Ст3 в водных средах, содержащих сероводород и углекислый газ / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, С.Е. Синютина, М.В. Лоскутова [и др.] // Практика противокоррозионной защиты. – 1997. – Т. 5. – № 3. – С. 33–42.

211. Андреев, Н.Н. Физико-химические аспекты действия летучих ингибиторов коррозии металлов / Н.Н. Андреев, Ю.И. Кузнецов // Успехи химии. – 2005. – Т. 74. – № 8. – С. 755–767.

212. Андреев, Н.Н. Летучий ингибитор углекислотной коррозии стали / Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин, Ю.И. Кузнецов, С.В. Олейник // Защита металлов. – 2000. – Т. 36. – № 3. – С. 266–270.

213. Frenier, W.W. Review of Green Chemistry Corrosion Inhibitors for Aqueous System // 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (Ferrara, Italy, 2000): Proceedings – 2000. – V. 1. – P. 1–37.

214. Verma, C. Aqueous phase environmental friendly organic corrosion inhibitors derived from one step multicomponent reactions: A review / C. Verma, J. Haque, M.A. Quraishi, E.E. Ebenso // Journal of Molecular Liquids. – V. 275. – № 2. – 2019. – P. 18–40.

215. Chen, H.J. Environmentally friendly inhibitors for CO<sub>2</sub> Corrosion / H.J. Chen, Y. Chen // CORROSION 2002 (Denver, Colorado, USA, April 2002): NACE conference – 2002. – Paper 02300.

216. Ma, F. Inhibition behavior of chitooligosaccharide derivatives for carbon steel in 3.5% NaCl solution / F. Ma, Y. Zhang, H. Wang, W. Li [et al.] // International Journal of Electrochemical Science. – 2018. – V. 13. – № 1. – P. 235–249.

217. Черняева, Е.Ю. Влияние полисахаридов на коррозионную стойкость углеродистой стали / Е.Ю. Черняева, В.В. Саяпова,



С.Р. Алимбекова, В.Н. Гусаков [и др.] // Коррозия: материалы, защита. – 2018. – № 5. – С. 32–36.

218. Хамиева, Г.Г. Ингибирование сероводородной коррозии анионными ПАВ, синтезированными на основе растительных масел и моноэтаноламина / Г.Г. Хамиева, М.Б. Абдуллаева, И.Т. Исмаилов, А.А. Агаев // Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт. – 2020. – № 6. – С. 27–31.

219. Yang, D. Functionalization of citric acid-based carbon dots by imidazole toward novel green corrosion inhibitor for carbon steel / D. Yang, Y. Ye, Y. Su, S. Liu [et al.] // Journal of Cleaner Production. – 2019. – V. 229. – № 8. – P. 180–192.

220. Иванов, Е.С. Ингибиторы коррозии в кислых средах – М.: Металлургия, 1986. – 175 с.

221. Решетников, С.М. Ингибиторы кислотной коррозии – Ленинград: Химия, 1986. – 141 с.

222. Al-Fakih, A.M. Experimental and theoretical studies of the inhibition performance of two furan derivatives on mild steel corrosion in acidic medium / A.M. Al-Fakih, H.H. Abdallah, M. Aziz // Materials and Corrosion. – 2019. – V. 70. – № 1. – P. 135–148.

223. Аминова, Э.К. Соли сульфатированных амидов олеиновой кислоты как ингибиторы кислотной коррозии / Э.К. Аминова, В.В. Фомина // Химия и технология топлив и масел. – 2021. – № 3. – С. 36–38.

224. Чиркунов, А.А. Защита низкоуглеродистой стали в водных растворах лигносульфонатными ингибиторами / А.А. Чиркунов, Ю.И. Кузнецов, М.А. Гусакова // Защита металлов. – 2007. – Т. 43. – № 4. – С. 396–401.

225. Wang, D. Novel surfactants as green corrosion inhibitors for mild steel in 15% HCl: Experimental and theoretical studies / D. Wang, Y. Li, B. Chen, L. Zhang // Chemical Engineering Journal. – 2020. – V. 402. – Art. 126219.

226. Thoume, A. Amino acid structure analog as a corrosion inhibitor of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Electrochemical, synergistic effect and theoretical studies / A. Thoume, A. Elmakssoudi, D.B. Left, N. Benzbiria [et al.] // Chemical Data Collections. – 2020. – V. 20. – Art. 100586.

227. Li, X. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions by bamboo leaf extract / X. Li, S. Deng, H. Fu // Corrosion Science. – 2012. – V. 62. – P. 163–175.

228. Р Газпром 9.3-047-2015 Защита от коррозии. Ингибиторная защита от коррозии оборудования скважин при кислотных обработках. – М: Газпром экспо, 2017. – 18 с.

229. Харионовский, В.В. Формирование структуры НТД по противокоррозионной защите объектов / В.В. Харионовский, Д.Н. Запевалов // Газовая промышленность. – 2008. – № 6 (618). – С. 56-57.

230. Петров, Н.Г. Развитие отраслевого комплекса нормативных документов «Защита от коррозии» / Н.Г. Петров, М.Л. Долганов, Д.Н. Запевалов, Н.Н. Глазов // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 12. – С. 38–39.

231. Султанова, Д.А. Исследование влияния ингибиторов солеотложений на эффективность применения ингибиторов коррозии в нефтяных скважинах / Д.А. Султанова, Д.В. Мардашов, Р.Р. Хусаинов // Инженер-нефтяник. – 2016. – № 2. – С. 53–56.

232. СТО Газпром 9.3-028-2014 Защита от коррозии. Правила допуска ингибиторов коррозии для применения в ОАО «Газпром». – М: Газпром экспо, 2015. – 32 с.

233. Вагапов, Р.К. Возможности использования и выбор технологии ингибиторной защиты от коррозии объектов добычи газа, характеризующихся присутствием агрессивного диоксида углерода/ Вагапов Р.К., Запевалов Д.Н. // Наука и техника в газовой промышленности. – 2020. – № 1. – С. 72–79.

234. СТО Газпром 9.3-007-2010 Защита от коррозии. Методика лабораторных испытаний ингибиторов коррозии для оборудования добычи,

транспортировки и переработки коррозионно-активного газа. – М: Газпром экспо, 2015. – 91 с.

235. Стрельникова, К.О. Исследование ингибиторов углекислотной коррозии / К.О. Стрельникова, Р.К. Вагапов, Д.Н. Запевалов, А.И. Федотова // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – 2018. – № 2. – С. 16–22.

236. Меньшиков, С.Н. Эффективность применения ингибитора коррозии «СОНКОР-9020»: результаты промышленных испытаний на установке комплексной подготовки газа - низкотемпературной сепарации Юбилейного НГКМ / С.Н. Меньшиков, И.В. Мельников, И.И. Байдин, А.В. Величкин [и др.] // Газовая промышленность. – 2020. – № 11 (809). – С. 40–47.

237. Кузнецов, Ю.И. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. I. Жидкая фаза / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин, С.В. Олейник // Защита металлов. – 2002. – № 4. – С. 368–374.

238. Menendez, C.M. Obtaining Batch Corrosion Inhibitor Film Thickness Measurements Using an Optical Profiler / C.M. Menendez, J.M. Bojes, J. Lerbscher // Corrosion. – 2011. – № 3. –P. 035003-1-035003-12.

239. Андреев, Н.Н. Методология лабораторного тестирования ингибиторов углекислотной коррозии для нефтепромысловых трубопроводов / Н.Н. Андреев, И.С. Сивоконь // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – № 4. – С. 36–43.

240. Horner, S. A Laboratory Evaluation of the Variables That Affect the Application of Batch Corrosion Inhibitors in Sour Gas Environment - Phase II / S. Horner, M. Girgis, K. Goerz – NACE Corrosion conference. – 2009. – Paper 05639

241. Березовский, Д.А. Анализ осложнений на завершающей стадии эксплуатации газовых месторождений Краснодарского края / Д.А. Березовский, М.И. Батыров // Проблемы разработки месторождений углеводородных и рудных полезных ископаемых. – 2014. – № 1. – С. 211–214.

242. Дементьева, О.В. Золь–гель синтез кремнеземных контейнеров с использованием ингибитора коррозии КАТАМИНА АБ в качестве темплатирующего агента / О.В. Дементьева, Л.В. Фролова, В.М. Рудой, Ю.И. Кузнецов // Коллоидный журнал. – 2016. – Т. 78. – № 5. – С. 550–555.

243. Кутовая, А.А. Влияние ингибиторов коррозии на содержание газоконденсатов месторождений Краснодарского края // Газовая промышленность. – 1973. – № 5. – С. 46–48.

244. Легезин, Н.Е. Технологические требования к ингибиторам коррозии в газодобывающей промышленности / Легезин Н.Е., Кривошеев В.Ф. / В сборнике «Коррозия и защита трубопроводов, скважин газопромыслового и газоперерабатывающего оборудования» – М.: ВНИИЭГазпром, 1975. – № 2. – С. 3–8.

245. Легезин, Н.Е. Эффективное средство борьбы с коррозией // Газовая промышленность. – 1978. – № 10. – С. 27–30.

246. Розенфельд, И.Л. Высокоэффективные ингибиторы коррозии и наводороживания для газовой и нефтяной промышленности / И.Л. Розенфельд, Л.В. Фролова, В.М. Брусникина [и др.] // Защита металлов. – 1981. – № 1. – С. 43–49.

247. Набутовский, З.А. Проблемы коррозии и ингибиторной защиты на месторождениях природного газа / З.А. Набутовский, В.Г. Антонов, А.Г. Филиппов // Практика противокоррозионной защиты. – 2000. – № 3. – С. 53–59.

248. Трушин, А.Ю. Разработка ингибиторов углекислотной коррозии для защиты газопроводов, транспортирующих попутный нефтяной газ / А.Ю. Трушин, О.Ю. Сладовская, Л.И. Гарифуллина // Вестник Технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 14. – С. 102–105.

249. СТО Газпром 029–2007 Положение о допуске ингибиторов коррозии к применению в ОАО «Газпром» – М: Газпром экспо, 2007. – 25 с.

250. Бурлов, В.В. Изменение эффективности амидо-имидазолиновых ингибиторов коррозии в процессе их хранения («старения») / В.В. Бурлов,

Г.Ф. Палатик, С.М. Решетников // Вестник Удмуртского университета. – 2003. – № S1. – С. 3–12.

251. Углова, Е.С. Анализ эффективности ингибиторов коррозии после хранения партий в течение нескольких лет / Е.С. Углова, И.Ю. Шишкина // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 8. – С. 12–17.

252. Голубин, С.И. Управление эксплуатационной надежностью магистральных трубопроводов в криолитозоне на основе анализа данных геотехнического мониторинга и прогнозного математического моделирования // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2019. – № 2. – С. 110–117.

253. Лаптева, Т.И. Морские нефтегазопроводы в условиях арктического шельфа. Обеспечение их работоспособности / Т.И. Лаптева, М.Н. Мансуров, Л.А. Копаева, М.В. Шабарчина // Освоение ресурсов нефти и газа российского шельфа: Арктика и Дальний Восток (Москва, 27–28 ноября 2018 года). тез. докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2018. – С. 127.

254. Мансуров, М.Н. Морские трубопроводы в Арктике. проблемы геотехнического мониторинга / М.Н. Мансуров, А.В. Шеховцов // Деловой журнал Neftegaz.RU. – 2019. – № 5 (89). – С. 56–64.

255. Голубин, С.И. Оценка геологических опасностей при эксплуатационном мониторинге объектов морских месторождений шельфа острова Сахалин / С.И. Голубин, К.Н. Савельев, А.Н. Новиков // Газовая промышленность. – 2019. – № S1 (782). – С. 30–35.

256. Запевалов, Д.Н. Патент 2625696, Российская Федерация. Комплекс дистанционного коррозионного мониторинга подводных трубопроводов / Д.Н. Запевалов, Н.Н. Глазов, М.Ф. Хакамов, И.Ю. Копьев [и др.]; заявитель и патентообладатель ПАО «Газпром». - заявл. 11.05.2016; опубл. 18.07.2017.

257. Олексейчук, В.Р. Коррозионная диагностика морских подводных объектов в ПАО «Газпром. Разработка опытного образца диагностического комплекса / В.Р. Олексейчук, Н.Н. Глазов, Д.Н. Запевалов [и др.] // Коррозия Территории Нефтегаз. – 2016. – № 1 (33). – С. 18–21.

258. Вилиюлин, И.И. Модели коррозионного износа / И.И. Вилиюлин, Р.Р. Кантюков, Н.М. Якупов, И.М. Тамеев [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2015. – № 1. – С. 57–67.

259. Чирков, Ю.А. Оценка работоспособности промыслового насосно-компрессорного оборудования Оренбургского НГКМ / Ю.А. Чирков, В.М. Кушнарченко, В.Н. Агишев, И.Л. Вялых // Газовая промышленность. – 2017. – № 9. – С. 70–76.

260. Нефедов, С.В. Методика сквозного ранжирования по степени опасности дефектов труб магистральных газопроводов / С.В. Нефедов, М.Ю. Панов, В.М. Силкин, В.П. Столов // Газотранспортные системы: настоящее и будущее (п. Развилка, 23–25 октября 2019 года): тез. докл. – М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2019. – С. 78.

261. Прокопенко, А.Ю. Метод прогнозирования роста протяженности коррозионно-опасных участков газопроводов, требующих проведения ремонтных мероприятий либо снижения рабочего давления / А.Ю. Прокопенко, С.В. Нефёдов // Технологии нефти и газа. – 2016. – № 1. – С. 55–60.

262. Hedges, B. Monitoring and Inspection Techniques for Corrosion in Oil and Gas Production / B. Hedges, S. Papavinasam, T. Knox, K. Sprague // CORROSION 2015 (Dallas, Texas, USA, March 2015): NACE conference – 2015. – Paper 5503.

263. Осипов, А.А. Наиболее эффективные решения в области коррозионного мониторинга // Территория Нефтегаз. – 2013. – № 4. – С. 76–75.

264. Огурцов, С.А. Совершенствование системы прогнозирования технического состояния и ресурса устьевого оборудования скважин / С.А. Огурцов, Ю.А. Иванов, Б.А. Ерехинский, И.С. Тимошко // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. – 2017. – № 3. – С. 68–74.

265. Гуденко, А.С. Компьютерная томография как метод контроля процессов локальной коррозии / А.С. Гуденко, А.А. Корнеев, И.Л. Харина,

Н.В. Паршикова [и др.] // Тяжелое машиностроение. – 2021. – № 5-6. – С. 15–19.

266. Al-Shamari, A.R. Functional Test Program for Assessing Internal Corrosion Monitoring Probes' Performance / A.R. Al-Shamari, A. Jarragh, S. Prakash, S.A. Mathusoothanan // CORROSION 2018 (Phoenix, Arizona, USA, April 2018): NACE conference – 2018. – Paper 10868.

267. Сивоконь, И.С. Оценка точности измерения скорости коррозии различными методами при лабораторных и промысловых испытаниях ингибиторов коррозии // Практика противокоррозионной защиты. – 2014. – № 2. С. – 5–12.

268. Orlikowski, J. Multi-sensor monitoring of the corrosion rate and the assessment of the efficiency of a corrosion inhibitor in utility water installations / J. Orlikowski, K. Darowicki, S. Mikołajski // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – V. 181. – P. 22–28.

269. Цыганкова, Л.Е. Исследование ингибирования коррозии стали в среде NACE, содержащей H<sub>2</sub>S и CO<sub>2</sub>, методами импедансной спектроскопии и поляризационного сопротивления / Л.Е. Цыганкова, М.Н. Есина, Д.О. Чугунов // Коррозия: материалы, защита. – 2013. – № 6. – С. 24–32.

270. Вигдорович, В.И. Защита углеродистой стали ингибитором Амдор ИК-7 от сероводородной коррозии / В.И. Вигдорович, К.О. Стрельникова // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 10. – С. 28–33.

271. Байдин, И.И. Коррозионный мониторинг и организация ингибиторной защиты от углекислотной коррозии установки низкотемпературной сепарации Юбилейного нефтегазоконденсатного месторождения / И.И. Байдин, А.Н. Харитонов, А.В. Величкин, А.В. Ильин [и др.] // Наука и техника в газовой промышленности. – 2018. – № 2. – С. 49–61.

272. Корякин, А.Ю. Разработка системы коррозионного мониторинга на объектах второго участка ачимовских отложений Уренгойского НГКМ /

А.Ю. Корякин, Д.В. Дикамов, В.Ф. Кобычев, И.В. Колинченко [и др.] // Экспозиция нефть газ. – № 5. – 2018. – С. 63–67.

273. Лоскутов, В.Е. Магнитный метод внутритрубной дефектоскопии газо- и нефтепроводов: прошлое и настоящее / В.Е. Лоскутов, А.Ф. Матвиенко, Б.В. Патраманский, В.Е. Щербинин // Дефектоскопия. – 2006. – № 8. – С. 3–19.

274. Вагапов, Р.К. Сравнение и интерпретация результатов обработки данных внутритрубной диагностики для условий транспортировки коррозионно-агрессивного газа // Дефектоскопия. – 2021. – № 8. – С. 62–71.

275. Запевалов, Д.Н. Влияние пластовых условий на коррозионную агрессивность среды и защиту от внутренней коррозии на объектах добычи газа / Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов, О.Г. Михалкина // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2021. – № 2. – С. 177–189.

276. Методические указания по испытанию ингибиторов коррозии для газовой промышленности – М.: ВНИИГАЗ, 1996. – 39 с.

277. Сивоконь, И.С. Лабораторная оценка эффективности ингибиторов коррозии нефтепромысловых трубопроводов Западно-Сибирского региона. Ч. 2. Испытания в U-образной ячейке / И.С. Сивоконь, Д.Б. Вершок, Н.Н. Андреев // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – № 7. – С. 10–18.

278. Papavinasam, S. Comparison of Laboratory Methodologies to Evaluate Corrosion Inhibitors for Oil and Gas Pipelines / S. Papavinasam, R. W. Revie, M. Attard, A. Demoz [et al.] // Corrosion. – 2003. – № 10. – P. 897–912.

279. Measurement of wall shear stress in multiphase flow and its effect on protective  $\text{FeCO}_3$  corrosion product layer removal / W. Li, Y. Xiong, B. Brown, K.E. Kee [et al.] // CORROSION 2015 (Dallas, Texas, USA, March 2015): NACE conference – 2015. – Paper 5922.

280. Kermani, B. Corrosion and Materials in Hydrocarbon Production: A Compendium of Operational and Engineering Aspects / B. Kermani, D. Harrop – John Wiley & Sons Ltd, 2019. – 344 p.

281. Papavinasam, S. Corrosion Control in the Oil and Gas Industry. – Gulf Professional Publishing, 2014. – 992 p.



282. Singer, M. Study of the Localized Nature of Top of the Line Corrosion in sweet environment // *Corrosion*. – 2017. – № 8. – P. 1030–1055.

283. Gunaltun, Y.M. Water-condensation rate critical in predicting, preventing TLC in wet-gas lines / Y.M. Gunaltun, D. Larrey // *Oil & Gas Journal*. – 2000. – V. 98. – Issue 28. – P. 58–63.

284. Кузнецов, Ю.И. Защита стали летучими ингибиторами от углекислотной коррозии. II. Паровая фаза / Ю.И. Кузнецов, Н.Н. Андреев, К.А. Ибатуллин, С.В. Олейник // *Защита металлов*. – 2003. – № 1. – С. 23–26.

285. Kuznetsov Yu. I., Andreev N. N., Ibatullin K. A. On the adjustment of pH with lower amines in carbon dioxide corrosion of steels // *Protection of metals*. – 1999. – № 6. – P. 532–536.

286. Розенфельд, И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов (теория и практика) / И.Л. Розенфельд, К.А. Жигалова–М.: Издательство «Металлургия», 1966. – 347 с.

287. CO<sub>2</sub> Corrosion Control in Oil and Gas Production / Ed. by M.V. Kermani and L.M. Smith. – London.: The Institute of Materials, 1997. – 53 p.

288. Истомин, В.А. Влияние минерализации пластовых вод на равновесное влагосодержание природного газа / В.А. Истомин, Д.М. Федулов // *Газовая промышленность*. – 2013. – № 8 (694). – С. 52–53.

289. Jiang, X. Critical water content for corrosion of X65 mild steel in gaseous, liquid and supercritical CO<sub>2</sub> stream / X. Jiang, D. Qu, X. Song, X. Liu [et al.] // *International Journal of Greenhouse Gas Control*. – 2019. – V. 85. – P. 11–22.

290. Vagapov, R.K. Resistance of Steels under Operating Conditions of Gas Fields Containing Aggressive CO<sub>2</sub> in the Produced Media // *Inorganic Materials: Applied Research*. 2022. V. 13. № 1. P. 240-245.

291. Qasim, A. A perspective on dual purpose gas hydrate and corrosion inhibitors for flow assurance / A. Qasim, M. S. Khan, B. Lal, A.M. Shariff // *Journal of Petroleum Science and Engineering*. – 2019. – V. 183. – Art. 106418.

292. Pots, B.F.M. CO<sub>2</sub> corrosion under scaling conditions - the special case of top-of-line corrosion in wet gas pipelines / B.F.M. Pots, E.L.J.A. Hendriksen //

CORROSION 2000 (Orlando, Florida, USA, March 2000): NACE conference – 2000. – Paper 00031.

293. Svenningsen, G. Top of Line Corrosion Testing for a Gas Field with Acetic Acid and Low CO<sub>2</sub> // G. Svenningsen, R. Nyborg, L. Torri, T. Cheld [et al.] // CORROSION 2016 (Vancouver, British Columbia, Canada, March 2016): NACE conference – 2016. – Paper 7275.

294. Singer, M. CO<sub>2</sub> Top-of-the-Line Corrosion in Presence of Acetic Acid: A Parametric Study / M. Singer, D. Hinkson, Z. Zhang, H. Wang [et al.] // Corrosion. – 2013. – № 7. – 719–735

295. Буряк, А.К. Analytical methods in corrosion science and technology // Ed. by Ph. Marcus and F. Mansfeld. – Taylor & Francis Group, 2006. – 760 p.

296. Буряк, А.К. Масс-спектрометрия для исследований коррозии и ингибиторов коррозии / А.К. Буряк, И.С. Пыцкий, Т.М. Сердюк, А.В. Ульянов // Коррозия: материалы, защита. – 2011. – № 4. – С. 6–12.

297. Андреева, Н.П. Эллипсометрия в коррозионных исследованиях // Коррозия: материалы, защита. – 2004. – № 2. – С. 41–46.

298. Казанский, Л.П. Электронная спектроскопия ингибиторов коррозии на поверхности металлов. Ч. I // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – № 1. – С. 40–48.

299. Михалкина, О.Г. Применение метода рентгеновской дифракции для исследования зерна и техногенных продуктов // Научно-технический сборник Вести газовой науки. – 2016. – № 4. – С. 96–107.

300. Rizzo, R. An electrochemical and X-ray computed tomography investigation of the effect of temperature on CO<sub>2</sub> corrosion of 1Cr carbon steel / R. Rizzo, S. Baier, M. Rogowska, R. Ambat // Corrosion Science. – 2020. – V. 166. – Art. 108471.

301. Шакиров, Ф.Ш. Нормирование остаточного содержания ингибиторов коррозии в водной фазе перекачиваемой жидкости на конечных участках трубопроводов / Ф.Ш. Шакиров, И.Р. Шакирова, Н.Р. Каюмова,

О.И. Закомолдин [и др.] // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – 2012. – № 10. – С. 22–24.

302. СТО Газпром 9.3-004-2009 Защита от коррозии. Методика выполнения измерений массовой концентрации азотсодержащих ингибиторов коррозии в жидких углеводородах, пластовой воде и водометанольных растворах. – М: Газпром экспо, 2011. – 92 с.

303. Филиппов, А.Г. Аналитический контроль при выборе эффективного ингибитора коррозии на Астраханском ГКМ / А.Г. Филиппов, В.С. Мерчева, Л.В. Богачкова, Н.К. Афанасьева [и др.] // Газовая промышленность. – 2007. – № 1. – С. 80–82.

304. Буряк, А.К. Физико-химические основы применения масс-спектрометрии с иницированной матрицей / поверхностью лазерной десорбцией / ионизацией для исследования ингибиторов / А.К. Буряк, Т.М. Сердюк // Коррозия: материалы, защита. – 2010. – № 9. – С. 38–47.

305. Абдуллин, М.Ф. Определение компонентного состава некоторых ингибиторов коррозии методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением / М.Ф. Абдуллин, И.С. Назаров, А.С. Ерастов // Известия Уфимского научного центра РАН. – 2020. – № 1. – С. 55–60.

306. Задорожный, П.А. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолинсодержащего ингибитора коррозии / П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов, Т.Л. Семенова, А.Н. Маркин // Вестник ДВО РАН. – 2010. – № 5. – С. 80–84.

307. Cossar, J. A New Method for Oilfield Corrosion Inhibitor Measurement / J. Cossar, J. Carlile // CORROSION 93 (Houston, Texas, USA, March 1993): NACE conference – 1993. – Paper 98.

308. Gough, M.A. Molecular Monitoring of Residual Corrosion Inhibitor Actives in Oilfield Fluids: Implications for Inhibitor Performance / M.A. Gough, R.A. Mothershaw, N.E. Byrne // CORROSION 98 (San Diego, California, USA, March 1998): NACE conference – 1998. – Paper 33.

309. Буряк, А. К. Практическое применение термодесорбционной масс-спектрометрии для исследования ингибиторов и продуктов коррозии / А.К. Буряк, Т.М. Сердюк, А.В. Ульянов // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 4. – С. 33–40.

310. Sun, W. Kinetics of Corrosion Layer Formation: Part 1-Iron Carbonate Layers in Carbon Dioxide Corrosion / W. Sun, S. Nešić // Corrosion. – 2008. – № 4. – P. 334–346.

311. Sun, W. Kinetics of Corrosion Layer Formation. Part 2-Iron Sulfide and Mixed Iron Sulfide/Carbonate Layers in Carbon Dioxide/Hydrogen Sulfide Corrosion / W. Sun, S. Nešić, S. Papavinasam // Corrosion. – 2008. – № 7. – P. 586–599.

312. Hu, H. Modeling by computational fluid dynamics simulation of pipeline corrosion in CO<sub>2</sub>-containing oil-water two phase flow / H. Hu, Y.F. Cheng // Journal of petroleum science and engineering. – 2016. – V. 146. – P. 134–141.

313. De Waard, C. Predictive model for CO<sub>2</sub> corrosion engineering in wet natural gas pipelines / C. De Waard, U. Lotz, D.E. Milliams // Corrosion. – 1991. – № 12. – P. 976–985

314. NORSOK M-506. CO<sub>2</sub> corrosion rate calculation model. – Høvik: Det Norske Veritas. 2005. – 14 p.

315. Вагапов, Р.К. Оценка зависимости скорости коррозии стали на объектах инфраструктуры углеводородных месторождений от минерализации и температуры / Р.К. Вагапов, И.С. Томский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2021. – Т. 87. – № 6. – С. 41–44.

316. Villette, T. Evaluation of an empirical model to predict maximum pitting corrosion rate in wet sour crude transmission pipelines / T. Villette, A. Traidia, S. Papavinasam, A.M. El-Sherik // The Journal of Pipeline Engineering. – 2018. – V. 17. – P. 117–126.

317. Esmaeely, S.N. Effect of Incorporation of Calcium into Iron Carbonate Protective Layers in CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel / S.N. Esmaeely, D. Young, B. Brown, S. Nestic // Corrosion. – 2017. – № 3. –P. 238–246

318. ГОСТ 1579-93 (ИСО 7801-84) Проволока. Метод испытания на перегиб. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2006. – 6 с.

319. Murowchick, J.B. Formation of cubic FeS / J.B. Murowchick, H.L. Barnes // *American Mineralogist*. – 1986. –V. 71. – P. 1243–1246

320. Кобычев, В.Ф. Совершенствование системы коррозионного мониторинга объектов добычи углеводородов Ачимовских отложений / В.Ф. Кобычев, И.В. Игнатов, И.Н. Шустов, Д.Ю. Корякин [и др.] // *Нефтепромысловое дело*. – 2022. – № 4. – С. 54–61.

321. Корякин, А.Ю. Разработка методики прогнозирования возможных мест локализации коррозионных дефектов газосборного коллектора по результатам внутритрубной диагностики схожих трубопроводов / А.Ю. Корякин, Д.В. Дикамов, А.Ю. Неудахин, И.В. Колинченко [и др.] // *Газовая промышленность*. – 2018. – № S3 (733). – С. 34–39.

322. Запевалов, Д.Н. Развитие нормативной базы ОАО «Газпром» в области противокоррозионной защиты лакокрасочными покрытиями и ингибиторами коррозии / Д.Н. Запевалов, Р.К. Вагапов // *Коррозия Территории Нефтегаз*. – 2011. – № 3. – С. 20–21.