

УДК 622.692.4.076:620.193.01

ИЗМЕНЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ АКТИВНОСТИ ВОДЫ ПРИ ТРАНСПОРТЕ ВОДОНЕФТЯНОЙ СМЕСИ ПО ФУТЕРОВАННОМУ ТРУБОПРОВОДУ

Тюсенков А.С.¹, Кононов Д.В., Бугай Д.Е.

*Кафедра технология нефтяного аппаратостроения (ТНА)
Уфимского государственного нефтяного технического университета, г.Уфа
e-mail: ¹tyusia@yandex.ru*

Лаптев А.Б.

ООО «Раилан-Кеми», г. Уфа

Аннотация. При транспортировке нефтепродуктов по нефтесборным футерованным трубопроводам происходит генерация зарядов статического электричества. Эти заряды накапливаются в объеме присутствующей воды, изменяя ее водородный показатель pH и окислительно-восстановительный потенциал (Eh). Сдвиг pH и Eh воды может привести к значительному увеличению скорости коррозии металлических частей нефтесборных футерованных трубопроводов, что существенно снизит безопасность их эксплуатации. Основная цель исследований: установить влияние заряженной (активированной) воды, имеющей различные значения pH и Eh, на скорость коррозии трубной стали.

Ключевые слова: водонефтяная эмульсия, статический заряд, окислительно-восстановительный потенциал, перераспределение зарядов, скорость коррозии

На нефтяных месторождениях в последнее время наиболее распространены методами противокоррозионной защиты трубопроводов являются футерование внутренней поверхности трубопроводов полиэтиленовым вкладышем и ингибирование промысловых сред, которые, однако, не обеспечивают полного предотвращения аварийности при добыче и транспорте нефти.

Проблема совместного транспорта водонефтяной смеси по полиэтиленовому трубопроводу состоит в переносе коррозионно-активных частиц среды выше по течению нефти – в резервуары, магистральные трубопроводы и нефтеперерабатывающие предприятия. В частности замечено, что водная вытяжка из нефти в последние годы становится все более кислой и имеет pH 3 - 4, что значительно увеличивает аварийность на установках первичной переработки нефти.

Для транспорта нефти по магистральным трубопроводам во многих нефтегазодобывающих управлениях вынуждены добавлять в нефть щелочные растворы.

Из литературы [1 - 4], известно, что движущиеся среды по своим характеристикам значительно отличаются от неподвижных, а скорость коррозии металла в статических условиях намного меньше, чем в динамических. Транспортируемая водонефтяная среда образует эмульсии и накапливает статический заряд, при этом водный слой заряжается отрицательно, а нефть положительно [5]. Накопле-

ние статического заряда в диэлектрической трубе и разряд при входе в нефутерованную трубу приводит к локальному разрушению нефутерованных трубопроводов [6].

Целью исследований являлось установление зависимостей между степенью накопления заряда водной и углеводородной фазами от количественного соотношения между ними, времени циркуляции, а также измерение коррозионной активности водной фазы после различных режимов циркуляции.

Для проведения экспериментов была смонтирована лабораторная установка, позволяющая имитировать движение водонефтяной среды по футерованному трубопроводу: состоящая из полипропиленовой армированной металлом трубы, диэлектрической емкости и насоса типа ЦБН 5. Установка позволяет перекачивать жидкость с изменяющейся скоростью и при различном давлении, регулируемом вентилем. В качестве углеводородной фазы для циркуляции в лабораторной установке было выбрано дизельное топливо по ГОСТ 305-82, в качестве водной фазы – водопроводная вода и водопроводная вода, содержащая 3 % масс. хлористого натрия. Длительность перекачки (циркуляции) полученной смеси по контуру составляла 20, 40 и 60 минут. После окончания циркуляции исследуемая смесь для разделения на фазы сливалась в делительную воронку.

Общий вид установки представлен на рис. 1.

Отстаивание водной фазы проводилось в течение трех часов, по окончании которых вода сливалась и исследовалась. Водородный показатель рН измерялся прибором МА 130 Ion Meter. Относительная погрешность измерений прибора составляет 0,001 %.

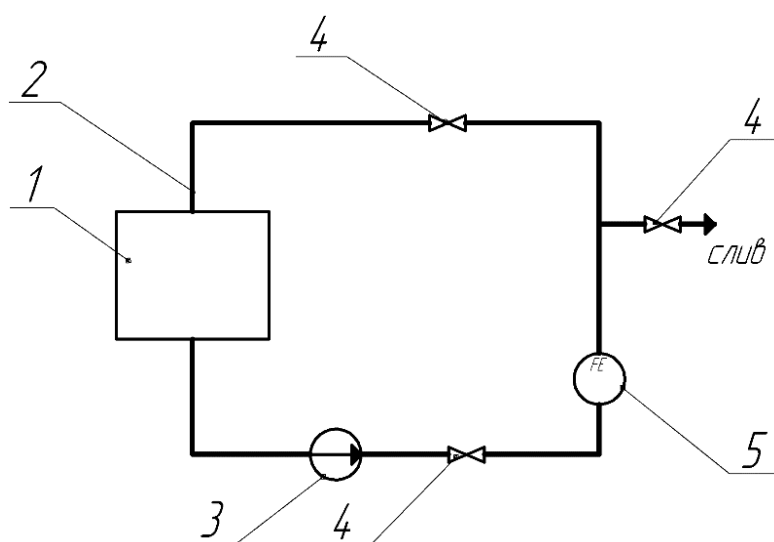


Рис. 1. Схема лабораторной установки:

1 – емкость; 2 – футерованная труба; 3 – центробежный насос;
4 – задвижки; 5 – расходомер

Измерение окислительно-восстановительного потенциала (Eh) проводили хлорсеребряным электродом. В качестве вспомогательного был выбран платиновый электрод.

В процессе измерений, при погружении электродов в исследуемый раствор, показания измерительного прибора сначала уменьшались, достигали минимума, а затем увеличивались. Время достижения минимального отсчета составляло для разных растворов от 1 до 5 минут. Увеличение значений потенциала происходило намного медленнее, чем его уменьшение. За величину окислительно-восстановительного потенциала принимались минимальные показания милливольтаметра. Учитывалось, что собственный потенциал хлорсеребряного электрода относительно нормального водородного электрода (н.в.э.) согласно данным завода-изготовителя составлял +201 мВ для насыщенного раствора KCl при 20 °С. На основе соотношения (1) получали значение Eh относительно нормального водородного электрода:

$$E_h = E_x + 202 \text{ мВ}, \quad (1)$$

где E_x – потенциал, непосредственно измеренный прибором, мВ.

Вода, использованная в экспериментах, имела следующие исходные характеристики: pH 7,5 и $E_h = 500$ мВ.

Полученные в результате проведения экспериментов значения pH и Eh представлены в табл. 1.

Таблица 1. Изменение значений pH и Eh активированной воды в зависимости от длительности перекачки смеси и ее обводненности

Обводненность нефтепродукта, %	Время циркуляции, мин	pH после циркуляции	Eh, мВ после циркуляции (н.в.э.)
10	20	8,2	437
	40	8,3	421
	60	8,3	403
30	20	8,1	461
	40	8,1	452
	60	8,2	432
50	20	7,9	476
	40	8,0	468
	60	8,0	454

Из таблицы видно, что с уменьшением обводненности смеси Eh воды достигает меньших значений. Кроме того, с увеличением времени перекачки смеси по футерованному трубопроводу генерируется больше электростатических зарядов, которые накапливаясь в воде, снижают ее Eh. Уменьшение Eh воды делает ее

менее коррозионно-активной, что подтверждается гравиметрическими испытаниями. Эксперименты по определению глубинного показателя коррозии проводились на образцах из стали 09Г2С в соответствии с ГОСТ 9.502-82.

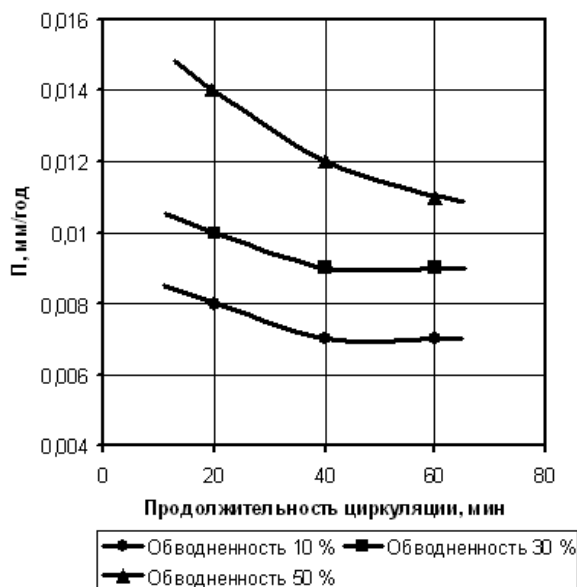


Рис. 3. Изменение скорости коррозии стали 09Г2С в зависимости от продолжительности циркуляции водонефтяной смеси

Таблица 2. Результаты гравиметрических испытаний стали 09Г2С после 30 суток экспозиции в коррозионной среде

Обводненность нефтепродукта, %	Время циркуляции, мин	Глубинный показатель коррозии П, мм/год
Контроль	-	0,118
10	20	0,008
	40	0,007
	60	0,007
30	20	0,010
	40	0,009
	60	0,009
50	20	0,014
	40	0,012
	60	0,011

Механизм образования двойного электрического слоя связывают с различной скоростью перехода заряженных частиц из фазы в фазу. На границах раздела двух фаз различного химического состава, как правило, происходит перераспределение электрического заряда, связанное с переходом заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую. Это приводит к образованию заряда на

поверхности одной фазы и равного, но противоположного по знаку заряда в другой фазе. В результате по обе стороны межфазной поверхности создается концентрация разноименно заряженных частиц и образуется двойной электрический слой. Полагают, что при контакте двух диэлектриков действует этот механизм. Однако, в процессах электризации диэлектриков так же вероятны другие механизмы образования двойных электрических слоев. Например, заряженные частицы не покидают своих фаз, а адсорбируются на поверхности. Частицы, у которых это стремление более характерно, определяют знак заряда половины двойного слоя, находящегося внутри одной из фаз.

В реальных случаях формирование двойного слоя нередко обусловлено одновременным действием нескольких механизмов.

Таким образом, при соприкосновении нефти с полиэтиленовым трубопроводом стенка трубы оказывается заряженной электрическим зарядом одного знака, а нефть, непосредственно прилегающая к трубе, равным зарядом противоположного знака.

Согласно теории электрокинетических явлений заряд, находящийся в жидкости, можно рассматривать состоящим из двух частей. Одна часть заряда плотная, располагается непосредственно у стенки (слой Гельмгольца). Другая часть называется диффузионной. Плотность ее уменьшается в результате теплового движения ионов (слой Гуи) [7, 8]. При движении нефти в трубопроводе диффузионная часть двойного электрического слоя увлекается потоком и в объеме жидкости появляются электрические заряды, которые будут накапливаться вместе с нефтью в трубопроводах. Однако эта теория не объясняет многие экспериментальные факты. В частности, не описывает зависимости электризации от длины трубы. Кроме того, при толковании электризации только как процесса увлечения потоком зарядов слоя Гуи невозможно объяснить непрерывность образования зарядов. Действительно, после удаления потоком ионов слоя Гуи из всей трубы поток зарядов должен прекратиться, т. е. в дальнейшем из трубопровода должна поступать незаряженная жидкость.

Для устранения этого противоречия делались попытки ввести понятие «пристеночного» тока. Согласно современной теории электризации диэлектрических жидкостей [9], источником «пристеночного» тока являются окислительно-восстановительные реакции на стенке трубопровода. В соответствии с этой теорией, предположив, что на стенке адсорбируются положительные ионы, механизм электризации при движении жидкости в заземленной трубе можно описать следующим образом. Порции «свежей» (незаряженной) жидкости, поступая в начальный участок трубопровода, вытесняют оттуда жидкость с избытком отрицательных ионов, что вызывает разряд адсорбированных на стенках положительных ионов (ток в проводнике, соединяющем трубопровод с заземлением, течет «из земли»). Однако положительные ионы из этих порций жидкости диффундируют к

стенкам и адсорбируются на них, создавая избыток отрицательных ионов в центральной части трубы. По мере продвижения жидкости по трубе концентрация избыточных отрицательных ионов центральной части трубы будет нарастать, а скорость разряда имевшихся на стенке ионов – падать. На каком-то расстоянии от входа в трубу концентрация отрицательных ионов в потоке достигнет равновесного значения, и разряд положительных ионов на стенку прекратится. Если длина трубопровода больше этого расстояния, то в конце трубы концентрация отрицательных ионов будет максимальной.

Для предотвращения электризации водонефтяной эмульсии было разработано токосъемное устройство [10], принцип действия которого основан на снятии электростатических зарядов с нефтепровода и отведении их на заземлитель. Результаты, полученные при использовании данного устройства, представлены в табл. 3.

Таблица 3. Результаты, полученные при перекачке смеси с обводненностью 10 % на разработанном стенде

Время циркуляции, мин	рН после циркуляции	Eh, мВ после циркуляции (н.в.э.)	Глубинный показатель коррозии П, мм/год
20	8,4	426	0,008
40	8,4	410	0,005
60	8,5	398	0,003

При транспорте водонефтяной эмульсии по футерованному трубопроводу происходит изменение рН и Eh водной составляющей эмульсии при этом увеличение времени циркуляции приводит к всё большей стабилизации эмульсии. Из литературы [11] известно, что образование эмульсий происходит за счет двух механизмов – стабилизации механическими примесями и увеличении поверхностного натяжения глобул поверхностно-активными веществами (ПАВ). При стабилизации эмульсий ПАВ на оболочке глобул эмульсии происходит накопление зарядов: на глобулах воды отрицательных, а на глобулах нефти положительных.

Можно предположить, что в потоке эмульсии происходит перераспределение избыточных зарядов глобул из объема на поверхность трубопровода, где возможен сток зарядов в землю. При этом противоположный заряд накапливается в середине потока или другой жидкости.

Выводы

1. При совместном транспорте нефти и воды происходит перераспределение зарядов между водой и нефтью, при этом вода заряжается отрицательно, а нефть положительно.

2. При накоплении статического заряда повышается кислотность нефти и снижается коррозионная активность воды, при этом скорость коррозии промышленных трубопроводов снижается в 10 раз.

3. Накопление зарядов приводит к образованию и стабилизации водонефтяной эмульсии, что требует дополнительных затрат по ее разделению и транспорту.

Литература

1. Саакиян Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. и др. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии: справочник раб. М.: Недра, 1985. 206 с.

2. Леб Л. Статическая электризация. М., Л.: Госэнергоиздат, 1963. 408 с.

3. Лаптев А.Б., Абдуллин Р.М., Бугай Д.Е., Тюсенков А.С. и др. Некоторые причины снижения безопасности эксплуатации футерованных и пластиковых нефтепроводов // Энергоэффективность. Проблемы и решения: матер. науч.-практ. конф. Уфа: ИПТЭР, 2008. С. 143 - 145.

4. Абдуллин Р.М., Лаптев А.Б., А.С. Тюсенков, Бугай Д.Е. Повышение безопасности эксплуатации промысловых трубопроводов в условиях локализации коррозии в зоне, расположенной после электроизолирующих фланцев // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов, 2009. № 2 (76). С. 131 - 136.

5. Перевошиков С.И. Электризация углеводородных жидкостей при их движении по трубопроводам // Известия вузов. Нефть и газ, 2007. № 4. С. 60 - 67.

6. Бобровский С.А., Яковлев Е.И. Защита от статического электричества в нефтяной промышленности. М: Недра, 1983. 159 с.

7. Берлин А.А., Басин В.Е. Основы адгезии полимеров. М.: Химия, 1969. 320 с.

8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.

9. Kosman I., Gavis J. Development of charge in low-conductivity liquids flowing past surfaces // Chem. Eng. Sci., 1962, Vol. 17. Issue 12. PP. 1013 - 1021. doi:10.1016/0009-2509(62)80080-3

10. Тюсенков А.С. Устройство для снятия статического заряда с нефтепровода // Энергоэффективность. Проблемы и решения: матер. науч.-практ. конф. Уфа: ИПТЭР, 2010. С. 209 - 210.

11. Книга НАЛКО о воде: Практическое руководство по воде компании Nalco. 2-е изд. Пер. с англ. Ред. Ф.Н. Кеммер и др. McGraw - Hill Book Company, 1989. 1117 с.

CHANGE OF CORROSIVE PROPERTIES OF WATER AT JOINT TRANSPORT OF WATER-OIL MIXTURE ON THE STEEL-LINED PIPELINE

A.S. Tyusenkov¹, D.V. Kononov, D.E. Bugay
Ufa State Petroleum Technical University, Ufa, Russia
e-mail: ¹tyusia@yandex.ru

A.B. Laptev
Railan-Chemie JSC, Ufa, Russia

Abstract. *When transporting petroleum products through oil gathering pipelines lined leads to the generation of static electricity charges. These charges are collected in a volume of water present, changing its pH and oxidation reduction potential (Eh). The shift of pH and Eh of water can lead to a significant increase in the rate of corrosion of metal parts oil gathering lined pipes, which substantially reduce the safety of their operation. The main purpose of research: to establish the influence of a charged (activated) of water having different pH and Eh, the rate of corrosion of pipe steel.*

Keywords: *water-oil emulsion, static charge, oxidation reduction potential, redistribution of charges, speed of corrosion*

References

1. Saakiyan L.S., Efremov A.P., Soboleva I.A. et al. Zashchita neftepromyslovogo oborudovaniya ot korrozii: spravochnik rab.(Protection of oil field equipment from corrosion: Handbook). Moscow: Nedra, 1985. 206 p.
2. Leb L. Statischelektrizatsiya (Static electrization). Moscow, Leningrad, Gosenergoizdat, 1963. 408 p.
3. Abdullin R.M., Akhiyarov R.Zh., Tyusenkov A.S., Latypov O.R., Laptev A.B., Bugai D.E. Nekotorye prichiny snizheniya bezopasnosti ekspluatatsii futerovannykh i plastikovykh nefteprovodov (Some causes of reducing the safe operation of lined and plastic pipelines), *Energoeffektivnost'. Problemy i resheniya: mater. nauch.-prakt. konf. (Proceedings of the sci.-pract. conf. "Energy efficiency. Problems and Solutions")*, Ufa, IPTER, 2008. PP. 143 - 145.
4. Abdullin R.M., Laptev A.B., A.S. Tyusenkov, Bugai D.E. Povyshenie bezopasnosti ekspluatatsii promyslovykh truboprovodov v usloviyakh lokalizatsii korrozii v zone, raspolozhennoi posle elektroizoliruyushchikh flantsev (Improvement in safe operation of the field pipelines in case of corrosion located in a zone after insulating flanges), *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefi i nefteproduktov - Problems of gathering, treatment and transportation of oil and oil products*, 2009, Issue 2 (76), pp. 131 - 136.
5. Perevoshchikov S.I. Elektrizatsiya uglevodorodnykh zhidkosti pri ikh dvizhenii po truboprovodam (Electrization hydrocarbon liquids during their motion through pipelines). *Izvestiya vuzov. Neft' i gaz*, 2007, Issue 4, pp. 60 - 67.

6. Bobrovskii S.A., Yakovlev E.I. Zashchita ot staticheskogo elektrichestva v neftyanoi promyshlennosti. (ESD protection in the petroleum industry). Moscow: Nedra, 1983. 159 p.
7. Berlin A.A., Basin V.E. Osnovy adgezii polimerov (Fundamentals of polymers adhesion). Moscow: Khimiya, 1969. 320 p.
8. Voyutskii S.S. Kurs kolloidnoi khimii (Colloid chemistry course). Moscow: Khimiya, 1975. 512 p.
9. Kosman I., Gavis J. Development of charge in low-conductivity liquids flowing past surfaces, *Chem. Eng. Sci.*, 1962, Vol. 17, Issue 12, PP. 1013 - 1021. doi:10.1016/0009-2509(62)80080-3
10. Tyusenkov A.S. Ustroistvo dlya snyatiya staticheskogo zaryada s nefteprovoda (A device for removing static charge from the pipeline), *Energoeffektivnost'. Problemy i resheniya: mater. nauch.-prakt. konf. (Proceedings of the sci.-pract. conf. "Energy efficiency. Problems and Solutions")*, Ufa, IPTER, 2010. PP. 209 - 210.
11. Kniga NALCO o vode: Prakticheskoe rukovodstvo po vode kompanii Nalco. 2 ed. Ed. McGraw-Hill Book Company, 1989. 1117 c. (Translated from The Nalco Water Handbook, McGraw-Hill Professional, 2 ed., 1988. 1120 p.)