



УДК 628.147.22

## КОРРОЗИЯ ТРУБОПРОВОДОВ И НЕФТЕГАЗОВОГО ОБОРУДОВАНИЯ

### CORROSION OF PIPELINES AND OIL AND GAS EQUIPMENT

**Поварова Лариса Валерьевна**

кандидат химических наук, доцент,  
доцент кафедры химии  
Кубанский государственный технологический университет  
larisa.0808@mail.ru

**Мунтян Валерия Сергеевна**

студентка института Нефти, Газа и Энергетики,  
Кубанский государственный технологический университет  
leramunya77@mail.ru

**Скиба Анна Сергеевна**

студентка института Нефти, Газа и Энергетики,  
Кубанский государственный технологический университет  
anya.ivanova.25@mail.ru

**Аннотация.** Тема защиты от коррозии не теряет своей актуальности многие десятилетия. Качество покрытия для антикоррозионной защиты особенно важно в нефтегазовой промышленности. Главными причинами снижения ресурса практически всех видов нефтеперерабатывающего оборудования являются коррозионные повреждения и их эрозионно-механический износ.

**Ключевые слова:** коррозия металлов, нефтяные месторождения, кислородсодержащие газы, биокоррозия, химическая коррозия.

**Povarova Larisa Valeryevna**

Candidate of Chemical Sciences,  
Associate Professor,  
Associate Professor of  
Chemistry Department  
Kuban State Technological University  
larisa.0808@mail.ru

**Muntian Valeria Sergeevna**

Student of Institute of Oil, Gas and Energy,  
Kuban State Technological University  
leramunya77@mail.ru

**Skiba Anna Sergeevna**

Student of Institute of Oil, Gas and Energy,  
Kuban State Technological University  
anya.ivanova.25@mail.ru

**Annotation.** The topic of corrosion protection has not lost its relevance for many decades. The quality of the coating for corrosion protection is especially important in the oil and gas industry. The main reasons for reducing the resource of almost all types of oil refining equipment are corrosion damage and their erosion-mechanical wear.

**Keywords:** metal corrosion, oil fields, oxygen-containing gases, biocorrosion, chemical corrosion.

**К**оррозия металлов, возникающая вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с внешней (коррозионной) средой, приводит к ежегодным потерям металлов до 12 % от ежегодного выпуска.

Коррозионные потери классифицируют на прямые и косвенные. Прямые потери связаны с заменой конструкций, механизмов или их частей, пришедших в негодность, а косвенные потери – с простоями оборудования, потерями конечного продукта, производительности оборудования и др. Косвенные потери от простоев и снижения производительности оборудования, подвергшегося коррозии, нарушения нормального хода технологических процессов, от аварий, обусловленных снижением прочности металлических конструкций трудно учесть, хотя, как правило, они более высокие.

Причины коррозии заключаются в термодинамической неустойчивости системы, состоящей из металла и компонентов окружающей коррозионной среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Но свободная энергия сама по себе ещё не определяет скорость коррозионного процесса, т.е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (плёнки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия может прекращаться или очень сильно тормозиться. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким.

Коррозионные процессы классифицируют:

- а) по виду (геометрическому характеру) коррозионных разрушений на поверхности или в объёме металла;
- б) по механизму реакций взаимодействия металла со средой (химическая и электрохимическая коррозия);
- в) по типу коррозионной среды;
- г) по характеру дополнительных воздействий, которым подвергается металл одновременно с действием коррозионной среды.



Для нефтяных месторождений характерны следующие типы коррозии:

- общая коррозия;
- местная коррозия;
- точечная и щелевая коррозия;
- гальваническая коррозия;
- эрозионная коррозия;
- микробиологическая коррозия (MIC);
- коррозионное растрескивание.

Остановимся подробнее на химической и электрохимической коррозии.

Химическая коррозия представляет собой взаимодействие поверхности металла с коррозионной средой, не сопровождающееся возникновением электрохимических процессов на границе раздела фаз. По природе коррозионной среды различают газовую коррозию – протекающую в кислородсодержащих или серосодержащих газах, водородную, галогенидную и жидкостную коррозию, имеющую место в расплавах серы и других неметаллов.

Эти виды коррозии проявляются в случае, если коррозионная среда не является электропроводной, т.е. когда металл соприкасается с газами при высоких температурах, и конденсация влаги на поверхности металла исключается. Поэтому при подборе материалов, пригодных для эксплуатации в условиях газовой коррозии, следует сочетать их устойчивость к окислению с высокой прочностью при повышенных температурах (жаропрочность).

Остановимся подробнее на негативном действии газовой коррозии.

Кислородсодержащие газы вызывают снижение поверхностной прочности металлов, вследствие чего они оказываются подверженными более интенсивному износу. Одна из причин этого явления заключается в удалении цементита с поверхностных слоёв металла.

В серосодержащих высокотемпературных газах на поверхности железа, стали, чугунов и других металлов образуется сульфидная или смешанная окалина, которая обладает свойствами, близкими к свойствам кислородной окалины. Она служит препятствием для диффузии реагентов друг в друга и имеет защитное действие.

В то же время некоторые виды окалины, например, сульфидная окалина никеля, образуют с никелем легкоплавкие вещества, и в этом случае возможен переход химической газовой коррозии в высокотемпературную электрохимическую.

Водородная коррозия возникает при диффузии водорода в сталь и другие материалы при высоких температурах, что наблюдается, например, в аппаратуре для синтеза аммиака или переработки метана. Она вызывает изменение механических свойств металлов: повышение хрупкости стали, её расслоение и пузырение. Хрупкое разрушение при водородной коррозии в большей степени характерно для высокоуглеродистой стали, имеющей высокие прочностные показатели, тогда как для мягких сталей типично расслоение и пузырение.

Галогенидная коррозия представляет собой процесс коррозии металлов в хлористом водороде, хлоре, фторе, броне, йоде с образованием галогенидов.

Обычно при низких температурах большинство металлов слабо взаимодействует с такими веществами, но при температурах 200–300 °С происходит самоускорение этих реакций, и некоторые металлы буквально «сгорают». Это нужно помнить при разработке месторождений, в пластовой воде которых содержится значительное количество галогенов. При воздействии на пласт термическими способами, при откачке жидкости с помощью центробежных насосов температура может достигать величины, при которой возникает галогенидная коррозия.

Коррозию металлов можно затормозить изменением потенциала металла, пассивированием металла, изменением состава металла, изоляцией поверхности металла от окислителя, снижением концентрации окислителя и др. Выбор того или иного способа определяется его экономичностью и эффективностью в каждом конкретном случае.

Общеизвестно, что в воде систем ППД большинства нефтяных месторождений обнаруживают кислород несмотря на то, что эти системы являются «закрытыми», т.е. не содержат процессов и аппаратов, сообщающихся с атмосферой. Кислород попадает в закрытые системы ППД различными путями: с поверхностными пресными водами или сточными водами, которые по необходимости закачивают в «закрытые» системы, с подтоварной водой, имеющей в резервуарах контакт с атмосферой, либо через негерметичности фланцевых соединений в случае использования воды из водозаборных скважин и др.

Растворённый в воде кислород вызывает кислородную коррозию нефтепромышленного оборудования, которая, как правило, является более интенсивной, чем углекислотная коррозия.

Кроме того, растворённый кислород значительно снижает эффективность работы ингибиторов коррозии, широко применяемых на нефтяных месторождениях.

Мировая практика борьбы с негативным влиянием растворённого кислорода на процессы коррозии и эффективность работы ингибиторов коррозии заключается в применении поглотителей кислорода, которые химически связывают растворённый кислород.

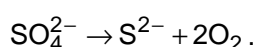


Наряду с повреждениями стальных конструкций в результате газовой и электрохимической коррозии в настоящее время наблюдаются многочисленные случаи отказов трубопроводов и оборудования вследствие биокоррозии. При биокоррозии металл конструкции может разрушаться как вследствие того, что он служит питательной средой для микроорганизмов, так и под действием продуктов, образующихся в результате их жизнедеятельности. Биохимическая коррозия в чистом виде встречается редко, поскольку в присутствии влаги одновременно протекает и электрохимическая коррозия.

Биокоррозия включает некоторые случаи подземной коррозии или коррозии в электролитах, когда процесс разрушения ускоряется вследствие участия продуктов, выделяемых микроорганизмами. В теплообменниках и трубах обратного водоснабжения нередко образуются слизи, чаще всего слизиобразователями являются микроорганизмы, причём сульфатвосстанавливающие бактерии (СВБ) почти всегда находятся в ассоциации с аэробными слизиобразующими микроорганизмами. Образователи слизи запасают питательные вещества и создают необходимые для этой группы бактерий анаэробные условия. СВБ представляют собой группу специфических микроорганизмов, встречающихся в водной среде. В их присутствии скорость коррозии возрастает в 2,2–4,0 раза. Эти микроорганизмы не развиваются в присутствии кислорода, однако имеются сведения о способности этих бактерий сохранять жизнеспособность при концентрации молекулярного кислорода в среде развития, достигающей 6 %. Необходимым условием развития СВБ является наличие сульфатов в воде. Бактерии используют сульфаты как конечный акцептор водорода при анаэробном дыхании, побочным продуктом которого является сероводород. Диапазон температур, выдерживаемых СВБ, от 2 °С до 85 °С.

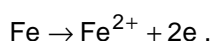
В действующем оборудовании и нефтепроводах колонии СВБ имеют вид множества бугорков микронных размеров, разбросанных главным образом на горизонтальной поверхности днищ резервуаров, емкостей и в нижней части сечения труб. При удалении с таких бугорков продуктов коррозии под ними в металле обнаруживаются более или менее глубокие язвы. Поскольку колония бактерий закреплена непосредственно на металле и покрыта осадком, в том числе продуктами коррозии, её метаболический обмен со средой осуществляется через этот пористый осадок: из среды к бактериям поступают ионы сульфата и компоненты нефти, а от них в среду – сероводород. Каждый бугорок становится как бы миниатюрной установкой биохимического производства сероводорода.

Жизнедеятельность СВБ связана с процессом восстановления солей серной кислоты (сульфатов), т.е. с осуществлением реакции:

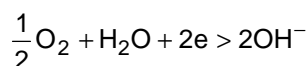


Однако свободный кислород в системе не накапливается (СВБ не выносят заметных концентраций кислорода), а в момент выделения используется для метаболизма микроорганизмов и в значительной части также для катодного деполяризующего процесса коррозии стали. Благодаря этому возникают условия для прохождения электрохимического процесса коррозии в средах, не имеющих свободного кислорода. При благоприятных условиях СВБ могут образовывать большое количество сероводорода, который является конечным продуктом анаэробного дыхания. Наличие ионов  $\text{S}^{2-}$  облегчает протекание параллельного процесса водородной деполяризации. Ион серы частично используется для построения протоплазмы бактерий, а после отмирания и разложения бактерий участвует также во вторичной реакции образования продуктов коррозии стали. По этой причине в продуктах анаэробной коррозии стали, наряду с гидратами закиси и окиси железа, значительная часть железа находится в виде сернистого железа. Жизнедеятельность бактерий может осуществляться не только за счёт энергии окисления органических веществ, находящихся в почве, но для некоторых видов анаэробных бактерий, а также за счёт энергии окисления молекулярного или атомарного водорода. При анаэробной коррозии стали под влиянием бактерий протекают следующие реакции, осуществляемые электрохимическим, химическим и биологическим путём:

1. Анодный процесс:

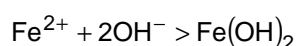


2. Катодные процессы:



и 
$$\text{H}^+ + e > \text{H}.$$

3. Вторичные химические процессы:



и 
$$\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}.$$



В результате жизнедеятельности бактерий облегчаются катодные деполяризующие процессы (как кислородной, так и водородной деполяризации). Вследствие выделения энергии при биологическом окислении водорода, образующегося на катоде, бактерии получают необходимые энергетические возможности для своего существования и, следовательно, выполнения биологической эндотермической реакции восстановления сульфатного иона. Указанный механизм анаэробной коррозии и то, что железо входит в протоплазму бактерий, позволяют понять преимущественное развитие подобных видов бактерий непосредственно на корродирующей поверхности стали, электрохимическое коррозионное разрушение которой и является источником жизнедеятельности этих микроорганизмов.

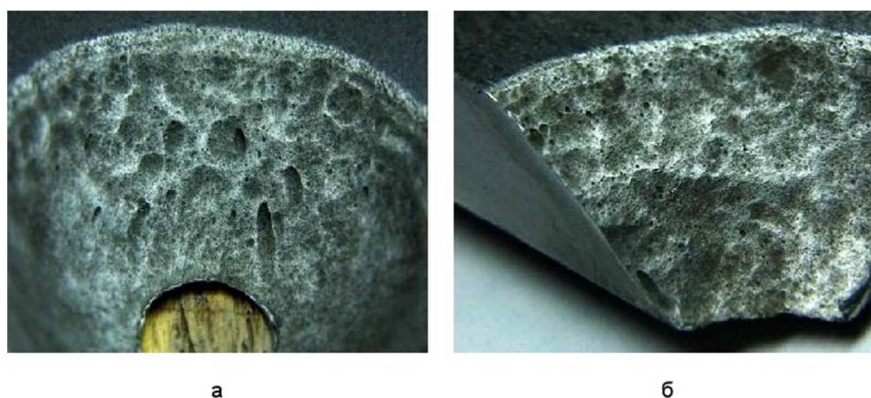
На рисунке 1 представлены образцы труб, вырезанные с места порыва нефтепровода. Причина коррозионных разрушений является жизнедеятельность сульфатвосстанавливающих бактерий.



**Рисунок 1** – Образцы труб, вырезанные с места порыва нефтепровода, эксплуатировавшегося без ингибиторной защиты (а) и высоконапорного водовода (б)

Основная причина возникновения биокоррозии стальных конструкций на нефтяных месторождениях, где применяется законтурное заводнение, связана с тем, что нагнетающаяся под землю речная или озёрная вода не подвергается эффективной очистке от сульфатов. Под землёй создаются благоприятные температурные (20–30 °С) условия для интенсивного развития и размножения СВБ. В результате биокоррозии повреждается подземное и надземное оборудование скважин, а также трубопроводы, так как добываемая с нефтью вода содержит сероводород. Вода отделяется от нефти и снова закачивается в пласт месторождения, ещё больше обогащая агрессивными компонентами. Выход из строя насосного и бурового оборудования и многочисленные сквозные перфорации трубопроводов являются следствием биокоррозии под действием СВБ. Другим примером биокоррозии под действием СВБ и других микроорганизмов, связанных с ними в биоценозах, является коррозия стальных резервуаров с нефтепродуктами. Коррозионные поражения в этих условиях носят язвенный характер, вплоть до сквозной перфорации. Они располагаются в основном в донной части резервуаров, где собирается шлам и «подтоварная» вода, попадающая в нефтепродукты в процессе хранения и транспортировки в случае, когда она своевременно не удаляется и скапливается внизу и в ней концентрируются коррозионно-активные соли и микроорганизмы.

На рисунке 2 приведена внутренняя поверхность труб в области сквозных биокоррозионных повреждений.



**Рисунок 2** – Внутренняя поверхность труб в области сквозных биокоррозионных повреждений



Для предотвращения биокоррозионных повреждений стальных конструкций необходимо:

- исключать заражение рабочей среды микроорганизмами;
- обеспечивать химический контроль состава среды;
- производить ингибирование или добавлять гербициды;
- обеспечивать контролируемое удаление из рабочей среды питательных для микробов веществ;
- подбирать соответствующие эффективные защитные покрытия;
- применять катодную защиту;
- предусматривать возможность очистки конструкций от отложений.

Эффективную дезинфекцию от СВБ и других бактерий обеспечивает длительное хлорирование воды при концентрации активного хлора 0,0001 % или ударными дозами хлора.

Введение формальдегида (формалина) в концентрации 10–20 мг/л в воду, нагнетаемую в скважины, приводит к значительному снижению биокоррозии. Для защиты от биокоррозии наружной поверхности трубопроводов необходимо применять эпоксидно-каменноугольные покрытия вместо битумных покрытий, являющихся благоприятным субстратом для развития микроорганизмов. Для защиты от биокоррозии внутренних поверхностей резервуаров нефтепродуктов и топливных систем следует использовать биоцидные добавки к нефтепродуктам, а также защитные эпоксидные покрытия.

### Литература:

1. Арутюнов А.А. Оборудование для добычи нефти / А.А. Арутюнов и др. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2014. – 182 с.
2. Булатов А.И. Экология при строительстве нефтяных и газовых скважин : учебное пособие для студентов вузов / А.И. Булатов и др. – Краснодар : ООО «Просвещение-Юг», 2011. – 603 с.
3. Булатов А.И. Асфальто-смоло-парафиновые отложения и гидратообразования: предупреждение и удаление : в 2 томах : учеб. пособие / А.И. Булатов, Г.В. Кусов, О.В. Савенок. – Краснодар : Издательский Дом – Юг, 2011. – Т. 1–2.
4. Завьялов В.В. Проблемы эксплуатационной надёжности трубопроводов на поздней стадии разработки месторождений. – М. : ВНИИОЭНГ, 2005. – 331 с.
5. Апасов Т.К. Протекторная защита от коррозии в скважинах с УЭЦН / Т.К. Апасов и др. // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – № 2-2. – С. 65–71.
6. Васильев Н.И. Внутренняя коррозия шлейфов добывающих скважин / Н.И. Васильев и др. // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 4. – С. 19–22.
7. Давлетшин Д.Ф. Подбор ингибитора коррозии для условий эксплуатации объекта Арктического шельфа / Д.Ф. Давлетшин, А.Б. Мратшин, А.В. Фаресов // Булатовские чтения. – 2018. – Т. 2. – Ч. 1. – С. 156–158.
8. Кушнарченко В.М. Биокоррозия стальных конструкций / В.М. Кушнарченко и др. // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2012. – № 6(142). – С. 160–164.
9. Орлова И.О. Микроорганизмы нефтяного пласта как одна из причин внутренней коррозии нефтепромысловых коммуникаций / И.О. Орлова и др. // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 136–138.
10. Поварова Л.В. Экологические риски, связанные с эксплуатацией нефтяных месторождений // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 2. – С. 112–122.
11. Поварова Л.В. Нормативно-техническое регулирование экологической безопасности в нефтегазовой отрасли / Л.В. Поварова, Г.В. Кусов // Наука. Техника. Технологии (политехнический вестник). – 2018. – № 4. – С. 195–216.
12. Поварова Л.В. Рациональное использование производственных сточных вод // Актуальные вопросы охраны окружающей среды: сборник докладов Всероссийской научно-технической конференции (17–19 сентября 2018 года, Белгород). Секция 2. Очистка природных и сточных вод. – Белгород : Издательство Белгородского государственного технологического университета, 2018. – С. 160–167.
13. Савенок О.В. Влияние коррозии нефтегазового оборудования и сверхнормативной кривизны скважин на продуктивность нефтедобычи / О.В. Савенок и др. // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 2. – С. 174–178.
14. Тимирханов И.Ф. Проблема обеспечения коррозионной надёжности основных трубных конструкций райзера // Булатовские чтения. – 2017. – Т. 2. – С. 274–276.
15. Шарифуллин А.В. Синтез и исследование защитных свойств ингибиторов коррозии на основе таллового масла и олеиновой кислоты / А.В. Шарифуллин, С.И. Васюков, К.А. Ямалтдинова // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 4. – С. 156–158.

### References:

1. Arutyunov A.A. Equipment for oil extraction / A.A. Arutyunov et al. – Krasnodar : Publishing House – South, 2014. – 182 p.
2. Bulatov A.I. Ecology in the construction of oil and gas wells : textbook for university students / A.I. Bulatov et al. – Krasnodar : ООО Enlightenment-South, 2011. – 603 p.
3. Bulatov A.I. Asphalt-resin-paraffin deposits and hydrate formation: prevention and removal : in 2 vol. : training manual / A.I. Bulatov, G.V. Kusov, O.V. Savenok. Krasnodar : Publishing House – South, 2011. – Vol. 1–2.
4. Zavyalov V.V. Problems of operational reliability of pipelines at the late stage of field development. – M. : VNIYO-ENG, 2005. – 331 p.
5. Protective protection against corrosion in wells with ESP installations / T.K. Apasov et al. // Modern Problems of Science and Education. – 2015. – № 2-2. – P. 65–71.



6. Vasiliev N.I. Internal corrosion of the producing well plumes / N.I. Vasiliev et al. // *Bulatovskie readings*. – 2017. – Vol. 4. – P. 19–22.
7. Davletshin D.F. Selection of a corrosion inhibitor for the Arctic shelf object operation conditions / D.F. Davletshin, A.B. Mratshin, A.V. Faresov // *Bulatovskie readings*. – 2018. – Vol. 2. – Part 1. – P. 156–158.
8. Kushnarenko V.M. Biocorrosion of the steel structures / V.M. Kushnarenko et al. // *Vestnik of Orenburg State University*. – 2012. – № 6(142). – P. 160–164.
9. Orlova I.O. Microorganisms of oil reservoir as one of the reasons of internal corrosion of oilfield communications / I.O. Orlova et al. // *Bulatovskie readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 136–138.
10. Povarova L.V. Ecological risks connected with the oil fields exploitation // *Science. Technique. Technologies (Polytechnicheskii Vestnik)*. – 2018. – № 2. – P. 112–122.
11. Povarova L.V. Normative and technical regulation of an ecological safety in oil and gas industry / L.V. Povarova, G.V. Kusov // *Nauka. Technique. Technologies (Polytechnic bulletin)*. – 2018. – № 4. – P. 195–216.
12. Povarova L.V. Rational use of industrial waste waters // *Actual questions of environment protection: collection of reports of All-Russian scientific and technical conference (17–19 September 2018, Belgorod). Section 2. Purification of natural and waste waters*. – Belgorod : Belgorod State University of Technology Publishing House, 2018. – P. 160–167.
13. Savenok O.V. Corrosion influence of the oil-and-gas equipment and super-normative well curvature on oil production productivity / O.V. Savenok et al. // *Bulatovskie readings*. – 2019. – Vol. 2. – P. 174–178.
14. Timirkhanov I.F. Problem of the corrosion reliability assurance of the basic pipe structures of the raser // *Bulatovskie readings*. – 2017. – Vol. 2. – P. 274–276.
15. Sharifullin A.V. Synthesis and investigation of the protective properties of the tall oil and oleic acid-based corrosion inhibitors / A.V. Sharifullin, S.I. Vasyukov, K.A. Yamaltdinova // *Bulatovskie readings*. – 2019. – Vol. 4. – P. 156–158.