УДК 620.197

## ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРОТЕКТОРОВ ДЛЯ ЗАЩИТЫ НЕФТЯНЫХ РЕЗЕРВУАРОВ, ИЗГОТАВЛИВАЕМЫХ ИЗ ВТОРИЧНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

### Н.Г. Кац, С.В. Васильев

Самарский государственный технический университет Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244

Рассмотрены вопросы применения вторичных алюминиевых сплавов в качестве протекторов. Представлены характеристики сплавов, выбор их типоразмера и свойства в случае применения их для защиты нефтяных резервуаров. Показаны конструкции протекторов, их типоразмеры, особенности применения в тех или иных случаях эксплуатации. Представлены характеристики протекторов, изготавливаемых из вторичных алюминиевых сплавов. Проведены испытания по определению скорости саморастворения протекторных сплавов и определены зависимости потенциалов протекторов от концентрации раствора. Даны рекомендации по определению материального исполнения протекторов, их типоразмеры и область применения в зависимости от способа хранения нефтепродукта.

Ключевые слова: резервуар, протекторная защита, вторичные сплавы.

В нефтяной промышленности используется большое количество стальных вертикальных резервуаров различной вместимости для хранения и обработки нефти и нефтепродуктов. Функционирующий резервуарный парк имеет большую массу — около 5 млн т металла [1]. Срок службы резервуаров зависит от типа хранимого продукта и колеблется от 15 лет для подготовки нефти и бензина до 1 года и менее (отдельные элементы резервуаров) для высокосернистых обводненных нефтей, содержащих углекислый газ.

В последние годы наблюдается явная тенденция к возрастанию обводненности нефти. При хранении нефти в резервуарах вода, содержащая растворимые соли, находится в нижней части резервуара и является электролитической средой. Скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей в пластовых и подтоварных водах, по данным разных авторов, колеблется от 0,1 до 4,0 мм/год.

Известно [2], что наиболее интенсивному коррозионному износу подвергаются днища и нижние пояса резервуаров, работающие в контакте с подтоварной водой. Скорость коррозионного разрушения велика, поэтому в настоящее время без защиты от коррозии резервуары не принимаются в эксплуатацию.

Для борьбы с коррозией применяются различные методы: обработка коррозионной среды, нанесение защитных покрытий и электрохимическая защита [3-5], которая подразделяется на катодную (с использованием станций катодной защиты) и протекторную (с подбором материала протектора более электроотрицательного, чем защищаемая конструкция). Протекторная защита проста, надежна в эксплуатации, не требует дополнительных капитальных вложений и средств

Николай Григорьевич Кац (к.т.н., доц.), доцент кафедры «Машины и аппараты химических производств».

Сергей Владимирович Васильев, ведущий инженер.

контроля и автоматики [2, 6].

Протекторная защита заключается в создании гальванической пары «стальное днище и нижние пояса (катод) — протектор (анод)». При электрохимическом взаимодействии происходит разрушение анода, а скорость коррозии катода существенно снижается, и теоретически коррозия может полностью прекратиться.

Материал протектора должен быть более электроотрицательным по отношению к защищаемой поверхности. Для изготовления протекторов могут использоваться магний, цинк, алюминий и их сплавы.

Наиболее эффективными, отвечающими вышеперечисленным требованиям, являются алюминий и магний, причем по величине создаваемой электродвижущей силы предпочтение следует отдать магнию. Вместе с тем магний характеризуется несколько повышенной скоростью растворения по сравнению с алюминием. На поверхности алюминия образуется плотный слой оксидов, снижающий эффективность работы протектора, влияние которого уменьшается с возрастанием минерализации воды.

Следовательно, материал протектора выбирается в зависимости от общей минерализации подтоварной воды. Опыт эксплуатации протекторной защиты [2] свидетельствует, что при минерализации более 40 г/л следует использовать алюминиевые протекторы.

Промышленность выпускает протекторы, изготавливаемые литьем в формы, которые применяются для защиты резервуаров: ПМР-5, ПМР-10, ПМР-20, АП-20, ПОКА-20 и др. Используются как компактные (рис. 1), так и протяженные (рис. 2) протекторы [4, 5, 7].

Выбор конструкции и типоразмера протекторов производится с учетом обеспечения:

- требуемого срока службы;
- оптимальной зоны защитного действия протектора;
- удобства и простоты монтажа, демонтажа и возобновления;
- простоты изготовления на металлургических заводах.

В условиях рыночной экономики большое значение имеет стоимость протекторных сплавов. Вот почему применение в качестве протекторов вторичных алюминиевых сплавов экономически целесообразно. По своим параметром и характеристикам такие протекторы не уступают промышленным, а их стоимость гораздо ниже [2, 8, 10].

К настоящему времени освоено полупромышленное производство протекторов из вторичного алюминия: компактных ИМС-10 и ИМС-14, протяженных АПП-6 и АПП-9. Структура и свойства материалов, а следовательно, и эксплуатационные характеристики определяются наличием легирующих элементов и присадок.

Зона защитного действия протекторов определяется материалом протекторов, минерализацией и уровнем подтоварной воды, наличием и свойствами защитного покрытия.

Защитное покрытие может быть сплошным или местным из полимерных материалов на различной основе. Технология нанесения защитного покрытия, способ подготовки поверхности, а также количество слоев и состав наносимого материала определяются в каждом конкретном случае. Наиболее часто подготовка поверхности заключается в зачистке до металлического блеска с обработкой преобразователями ржавчины. Покрытие обычно наносится в 2-3 слоя с предварительным отгрунтовыванием.

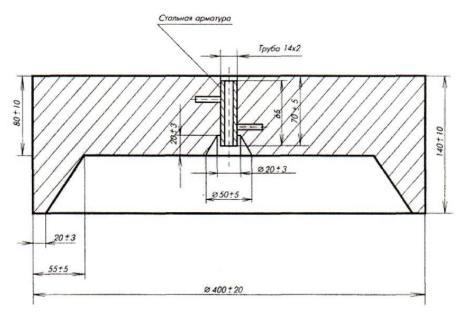
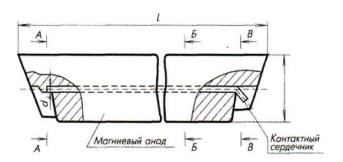


Рис. 1. Протектор марки ПМР



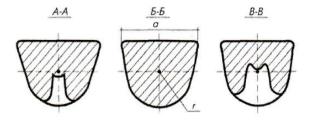


Рис. 2. Протектор марки ПМ

Проведены исследования свойств вторичных алюминиевых сплавов с целью определения их электрохимических и коррозионных характеристик, возможности их использования для изготовления протекторов. Материал протекторов по своим химическим составам приближается к маркам АМг, АВ, АК-8, Al–Cu–Si. Химический состав исследуемых образцов представлен в таблице [13].

Пластовые воды по своему химическому составу разнообразны и могут

иметь различное содержание отдельных компонентов [2, 5, 8, 10]. Для проведения исследований был выбран модельный раствор, состав которого наиболее близок к химическому составу подтоварных вод: 98,6 % — NaCl; 0,28 % — ион  $\mathrm{Ca^{2+}}$ ; 0,012 % — ион  $\mathrm{Mg^{2+}}$ ; 0,524 % — ион  $\mathrm{SO_4^{2-}}$ . Зависимость весовых показателей саморастворения от минерализации воды представлена на рис. 3.



Рис. 3\*. Зависимость весового коэффициента скорости саморастворения образцов от минерализации раствора:

I – образцы, приближенные к марке AB; 2 – образец, приближенный к марке AK-8; 3 – образцы на основе сплава Al–Cu–Si;
05-09,12 – образцы, приближенные к марке AMг

#### Химический состав вторичных алюминиевых сплавов

No	Содержание основных элементов, % (основ. Al)								Принамания
образца	Cu	Si	Mg	Mn	Ti	Fe	Zn	Be	Примечание
2	0,80	0,60	1,52	0,26	0,02	0,40	_	_	Марка АВ
3	0,75	0,62	0,32	0,15	0,02	0,41	_	_	
5	2,30	0,71	0,75	0,33	0,03	0,69	_	_	Марка АК-8
1	0,84	0,63	1,90	0,74	-	0,50	0,20	_	Марка Al-Cu-Si
8	1,05	2,50	0,10	0,15	0,02	-,58	_	_	
11	1,18	2,54	0,12	0,10	0,02	0,52	_	_	
05	_	-	4,00	0,09	_	0,45	_	0,0002	Марка АМг
06	_	_	4,15	0,09	_	0,47	_	0,0002	
07	_	_	3,80	0,09	_	0,49	_	0,0002	
08	_	_	3,90	0,09	_	0,60	_	0,0002	
09	_	_	3,95	0,09	_	0,42	_	0,0002	
12	_	_	3,9	0,19	_	0,45	_	0,0002	

<sup>\*</sup> Результаты получены при участии М.В. Бестужевского.

-

Из представленных данных (см. рис. 3) видно, что самую низкую скорость саморастворения показали образцы, химический состав которых близок к AB и AMг, что объясняется низким содержанием в них меди и железа и высоким содержанием магния.

На рис. 4 представлены данные о величине стационарного электродного потенциала материалов протекторов в зависимости от концентрации раствора. Из представленных данных видно, что наиболее отрицательным потенциалом обладают образцы, состав которых приближается к сплаву АМг. Образцы, состав которых приближается к сплаву АВ и АК-8, а также сплав на основе Al–Cu–Si, потенциалы которых находятся в интервале от -0.38 до -0.52 В, не смогут обеспечить необходимую степень защиты конструкции от коррозии.

На долговечность протекторных сплавов существенное влияние оказывают включения по границам зерен [2, 11-13], это хорошо просматривается по рис. 5. Чем равномернее распределены эти включения по границам зерен, тем однороднее структура металла, поэтому в образцы вводили модификаторы, такие как медь, железо и т. д.

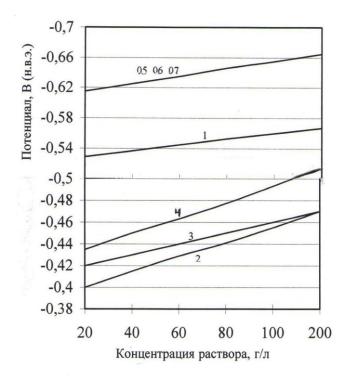


Рис. 4\*. Зависимость потенциалов образцов от минерализации раствора: I — образцы, приближенные к марке AB; 2 — образец, приближенный к марке AK-8; 3 — образцы на основе сплава Al—Cu—Si; 4 — образцы, приближенные к марке AMr

По разработкам авторов [2, 8, 10] была осуществлена протекторная защита более 40 резервуаров различной вместимости (от 1000 до 20000 м³) для хранения и обработки нефти на Новокуйбышевском НПЗ, на НГДУ «Бузулукнефть», «Бугурусланнефть», «Сорочинскнефть», «Южоренбургнефть», входящих в состав АО «Оренбургнефтегаз», в НГДУ «Арланнефть», «Туймазанефть» и «Уфанефть» АО «Башнефть». Большая работа по внедрению протекторной защиты проводи-

лась на нефтегазодобывающих предприятиях Тюменской области.

При защите от коррозии товарных резервуаров, подтоварная вода в которых имеет незначительную минерализацию, а водяная подушка не превышает 0,5 м, можно рекомендовать к использованию магниевые протекторы ПМР-20. Для защиты днища буферных и водяных резервуаров с подтоварной водой высокой минерализации и уровнем от 3 до 9 м следует применять алюминиевые протекторы АП-20 или протекторы из вторичных алюминиевых сплавов ИМС-10 и ИМС-14. Количество протекторов на днище зависит от вместимости резервуара и степени минерализации воды. Для защиты стенок рекомендуется использовать стержневые протекторы, которые располагаются в несколько ярусов по образующим. Промышленность такие протекторы из чистого алюминия не выпускает, поэтому можно рекомендовать в качестве материала вторичные алюминиевые сплавы.

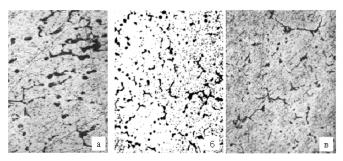


Рис. 5. Микроструктура образцов (х500): a – образец № 05;  $\delta$  – образец № 06;  $\epsilon$  – образец № 09

Для повышения надежности и долговечности протекторной защиты с одновременной экономией протекторных материалов следует дополнительно использовать защитные покрытия.

При необходимости между протектором и поверхностью резервуара могут устанавливаться дополнительные прокладки из пленочных диэлектрических материалов.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1. Обеспечение качества при строительстве и ремонте вертикальных стальных цилиндрических резервуаров // Безопасность труда в промышленности. 1996. № 9. С. 39-42.
- 2. *Бестужевский М.В.* Влияние химического состава вторичных алюминиевых сплавов на эффективность их работы в качестве протекторов // Научно-технический вестник РОСНЕФТЬ. 2009. № 1. 53-55.
- 3. Зиневич А.М., Глазков В.И., Котик В.Г. Защита трубопроводов и резервуаров от коррозии. М.: Недра, 1975. 288 с.
- 4. Жук Н. $\Pi$ . Курс теории коррозии и защиты металлов: Учеб. пособие. 2-е изд., стереотип. Перепеч. изд. 1976. М.: Альянс, 2006. 472 с.
- 5. *Кац Н.Г.*, *Стариков В.П.*, *Парфенова С.Н.* Химическое сопротивление материалов и защита оборудования нефтегазопереработки от коррозии: Учеб. пособие. М.: Машиностроение, 2011. 436 с.
- 6. *Юхневич Р.* Техника борьбы с коррозией: пер. с польск. Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1980.-224 с.
- 7. Инструкция по протекторной защите резервуаров РВС от коррозии. Уфа-Бугульма // РД 39-0147585-93. 1993. 38 с.
- 8. *Васильев С.В., Кац Н.Г., Парфенова С.Н., Живаева В.В., Доровских И.В.* Общая характеристика и свойства подтоварных вод // ВНИИОЭНГ. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. 2011. № 12. С. 41-42.

- 9. *Каспарьянц К.С.* Проектирование обустройства нефтяных месторождений. Самара: СамВен, 1990. 412 с.
- 10. Бестужевский М.В., Стариков В.П., Кац Н.Г., Лесухин С.П., Живаева В.В., Доровских И.В. Исследование влияния химического состава вторичных алюминиевых сплавов на эффективность их работы в качестве протекторов // ВНИИОЭНГ. Строительство нефтяных и газовых скважин на суше и на море. − 2010. № 5. С. 24-27.
- 11. *Гуляев А.П*. Металловедение: Учеб. пособие / 6-е изд., перераб. и доп. М.: Металлургия,  $1986.-544~\mathrm{c}.$
- 12. *Сокол И.Я., Ульянин Е.А., Фельдгандлер Э.Г.* Структура и коррозия металлов и сплавов. Атлас: Справочник. М.: Металлургия, 1989. 400 с.
- 13. Руководство для подготовки инспекторов по визуальному и измерительному контролю качества окрасочных работ. Екатеринбург: Оригами, 2009. 202 с.

Статья поступила в редакцию 2 октября 2014 г.

# OPERATION EXPERIENCE OF PROTECTORS FOR OIL RESERVOIRS MADE OF RECYCLED ALUMINUM ALLOYS

N. G. Kats, S.B. Vasil'ev

Samara State Technical University 244, Molodogyardeyskaya st., Samara, 443100, Russian Federation

The paper deals with the issues of using recycled aluminum alloys as protectors. The paper gives the characteristics of alloys, selection criteria for dimension-types and properties in case of using them the for oil reservoirs protection. The paper shows the protector designs, dimension-types and special features of using them in various operation conditions. Characteristics of protectors made of recycled aluminum alloys are represented. Testing is performed in order to determine the self-digestion velocity of protector alloys and relationships between protector potential and solution concentration are defined. Recommendations for defining the material design of protectors are given, as well as their dimension-types and application area depending on the oil-product storage conditions.

**Keywords:** reservoir, cathodic protection, secondary raw alloys.

Nikolay G. Kats (Ph.D. (Techn.)), Associate Professor. Sergey B. Vasil'ev, Leading Engeneer.