

Торайғыров университетінің
ҒЫЛЫМИ ЖУРНАЛЫ

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Торайғыров университета

**ТОРАЙҒЫРОВ
УНИВЕРСИТЕТІНІҢ
ХАБАРШЫСЫ**

Химия-биологиялық сериясы
1997 жылдан бастап шығады



**ВЕСТНИК
ТОРАЙҒЫРОВ
УНИВЕРСИТЕТА**

Химико-биологическая серия
Издается с 1997 года

ISSN 2710-3544

№ 4 (2022)

Павлодар

НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ
Торайгыров университета

Химико-биологическая серия
выходит 4 раза в год

СВИДЕТЕЛЬСТВО

о постановке на переучет периодического печатного издания,
информационного агентства и сетевого издания
№ KZ84VPY00029266

выдано
Министерством информации и коммуникаций Республики Казахстан

Тематическая направленность
публикация материалов в области химии, биологии, экологии,
сельскохозяйственных наук, медицины

Подписной индекс – 76134

<https://doi.org/10.48081/YSCC3622>

Бас редакторы – главный редактор

Ержанов Н. Т.
д.б.н., профессор

Заместитель главного редактора
Ответственный секретарь

Ахметов К. К., *д.б.н., профессор*
Камкин В. А., *к.б.н., доцент*

Редакция алқасы – Редакционная коллегия

Яковлев Р.В.,	<i>д.б.н., профессор (Россия);</i>
Титов С. В.,	<i>доктор PhD;</i>
Касанова А. Ж.,	<i>доктор PhD;</i>
Шокубаева З. Ж.	<i>(технический редактор).</i>

За достоверность материалов и рекламы ответственность несут авторы и рекламодатели
Редакция оставляет за собой право на отклонение материалов
При использовании материалов журнала ссылка на «Вестник Торайгыров университета» обязательна

СЕКЦИЯ «ХИМИЯ»

МРНТИ 61.31.57

<https://doi.org/10.48081/LGRQ4849>***Р. Т. Кабылдинов**

Ведущий инженер ТОО «ПНХЗ»,
Республика Казахстан, г. Павлодар

*e-mail: kabyldinov_90@mail.ru

**КОРРОЗИОННО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА,
СОДЕРЖАЩИЕСЯ В НЕФТИ. ВИДЫ КОРРОЗИИ**

На сегодняшний день проблема коррозии оборудования нефтепереработки весьма серьезна, так как она приводит к выходу из строя многочисленных изделий, машин и сооружений, наносит огромный ущерб экономике предприятия, ухудшает условия труда, загрязняет окружающую среду. Причиной загрязнения могут быть утечки нефтепродуктов, газов, химических веществ, следовательно, появляется вероятность возникновения аварийных ситуаций. Поэтому необходимо задуматься о преждевременном нахождении дефектов в оборудовании нефтепереработки и их предотвращении.

Данная статья разработана в рамках магистерской диссертации «Исследование влияния природных примесей в товарной нефти на оборудование установки первичной переработки нефти, разработка рекомендаций по снижению их воздействия». Так как нефтяные месторождения, на которых добывают нефти, отличаются между собой как по физико-химическому составу и свойствам, так и по содержанию коррозионно-агрессивных компонентов, в данной статье представлена информация о влиянии меняющегося во времени количества углеводородных гетероатомных соединений, содержащих атомы серы, азота, нафтеновых кислот, на изменение коррозионной ситуации в технологических потоках установок.

В реальности влияние коррозионно-активных элементов на процессы коррозии связаны прежде всего с изменением условий и состава среды на блоках установки первичной переработки нефти, поэтому в данной статье мы рассмотрим информацию

о видах коррозии, и ее классификации на нефтехимических и нефтеперерабатывающих производствах.

Ключевые слова: коррозионно-активные вещества, низкотемпературная коррозия, высокотемпературная коррозия, сероводородная коррозия, сульфидная коррозия.

Введение

Анализ причин отказов и аварий на нефтеперерабатывающих и нефтехимических производствах свидетельствует о превалировании коррозионных факторов. Около 70 % всех инцидентов и отказов оборудования происходит по причине коррозионных повреждений и отложений солей. Указанные процессы наиболее остро проявляются на установках первичной переработки нефти и гидрогенизационных установках.

Материалы и методы

Для того, чтобы понять проблемы коррозии и пути их решения в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, для начала попробуем описать физико-химические характеристики сырой нефти и их коррозионную активность. Сырая нефть представляет собой смесь многочисленных жидких углеводородов, содержащих растворенные газы, воду и соли. В сырой нефти всегда присутствует паровая или родственная вода, данные капли воды варьируются от почти свежих до насыщенных водных растворов солей и являются основной причиной коррозии сырой нефти.

Сырая нефть помимо углеводородов может включать также соединения, содержащие серу, азот, кислород и металлы. Все эти загрязнители могут присутствовать в сырой нефти в виде растворенных газов, жидкостей и твердых веществ или отдельных фаз.

Микроорганизмы также могут присутствовать в сырой нефти в активном или неактивном состоянии. Каждая нефть содержит примерно одинаковые виды соединений, но в разных пропорциях. В результате сырая нефть различается по своей коррозионной активности.

Другие среды, такие как вода (охлаждающая вода, питательная вода для котлов), пар, различные газы и химические вещества, также могут участвовать в коррозии оборудования на нефтеперерабатывающих и нефтехимических установках [1].

Коррозионная активность сырой нефти

Химический состав сырой нефти настолько сложен, что существует огромное количество факторов, влияющих на коррозионную активность нефти, и в большинстве случаев трудно и даже порой невозможно предсказать

коррозионную активность сырой нефти. В основном коррозионная активность определяется общим кислотным числом, общим содержанием воды и солей, а также количеством микроорганизмов.

Комбинация вышеуказанных компонентов по-разному влияет на коррозионные процессы на этапах подготовки, транспортировки, хранения и переработки сырой нефти на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах. К примеру, сероводород и алкантиолы вызывают коррозию углеродистой стали, в то время как тиофены не вызывают коррозионную активность. К тому же все усложняется тем фактором, что сероводород и алкантиолы, реагируя с железом, образуют окалину сульфида железа, которая при определенных условиях может быть защитной.

В некоторых случаях сырая нефть, с относительно высоким содержанием воды, может замедлять коррозионную активность, и наоборот, сырая нефть может вызывать коррозию при относительно низких концентрациях воды [2].

Результаты и обсуждение

Коррозия металлического оборудования и конструкций на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах происходит в различных средах и фазах в очень широких условиях.

Коррозию на нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях можно классифицировать по следующим группам:

а) низкотемпературная коррозия (температура (далее – Т) $T < 100$ °С) в присутствии электролитов (обычно воды и водных растворов электролитов, таких как растворенные газы (например, соляная кислота, сероводород и аммиак) или растворенных солей (например, хлорид натрия и сульфат натрия);

б) высокотемпературная коррозия ($T > 200$ °С), вызванная неэлектролитами (обычно газообразными сероводородом и водородом, коррозия нефтяной кислотой; коррозия горячей золой; окисление кислородом в печах);

с) коррозия при промежуточных температурах (100 °С $< T < 200$ °С), которая может происходить в присутствии электролитов (например, аминов) или неэлектролитов (диоксид серы, серный ангидрид) в зависимости от веществ и условий;

д) специфические явления коррозии: коррозия от точки росы, коррозия под теплоизоляцией, коррозия питательной воды котла и коррозия паровой конденсата;

е) коррозия в естественных средах: в атмосфере, почве и природных водах [2].

Низкотемпературная коррозия

Большинство проблем с низкотемпературной коррозией на нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводах вызвано не перерабатываемыми углеводородами, а различными неорганическими соединениями, такими как вода, сероводород, соляная кислота, аммиак, едкий натр, серная кислота, карбонат натрия и растворенный кислород.

Органические кислоты, которые содержатся либо образуются в углеводородах и аминах, используемых в качестве нейтрализаторов и ингибиторов коррозии в верхней части дистилляционных систем также могут способствовать низкотемпературной коррозии.

Есть два источника соединений, вызывающих коррозию: загрязнители, содержащиеся в сырой нефти и технологические химикаты.

Продолжительное использование водных растворов аминов для абсорбции кислых газов сероводорода и диоксид углерода на установках аминовой обработки может привести к образованию коррозионных теплостойких солей амина.

Использование сульфолана (вещество, используемое в качестве реагентов для экстракции из смеси углеводородов (нефть, нафтенy, алканы и др.) некоторых ароматических соединений, в частности бензола, толуола и ксилола) в течении длительного времени также может вызвать образование деструктивных коррозионных продуктов (кислот) на нефтехимическом производстве.

В явлениях низкотемпературной коррозии реализуется электрохимический механизм [3].

Высокотемпературная коррозия

Высокотемпературная коррозия ($T > 200$ °C) относится ко второй большой группе явлений коррозии, которые возникают при воздействии неэлектролитов:

- сульфидная коррозия (окисление сероводорода и некоторыми другими соединениями серы);
- коррозия нафтяной кислотой, водородная коррозия;
- коррозия горячей золой (топливная зола или солевые отложения);
- окисление (газообразным кислородом);
- науглероживание и «металлическая пыль»;

В вышеуказанных явлениях, коррозия реализуется неэлектрохимические механизмы.

Неэлектролиты обычно представляют собой газы (например, сероводород, водород, кислород и углеводороды) или жидкости (например, нафтяные кислоты) при высокой температуре.

Иногда данные коррозионно-активные вещества присутствуют вместе. В этих случаях следует анализировать сульфидную коррозию в присутствии водорода и нафтеновой кислоты в присутствии сероводорода. Такие ситуации усложняют механизм образования коррозии и в определенных условиях могут усилить или уменьшить коррозию. Например, сульфидная коррозия протекает более интенсивно в присутствии водорода, а ингибирование нафтеновой кислотой происходит за счет сульфидных отложений, образующихся в присутствии сероводорода.

Сульфидная и водородная коррозии являются наиболее опасными явлениями, поскольку могут привести к неожиданному разрыву трубопроводов, выбросу горючей среды, и вызвать аварийные ситуации техногенного характера [3].

Коррозия в присутствии соединений серы

Соединения серы играют существенную роль в коррозии оборудования нефтеперерабатывающих и нефтехимических установок. Сероводород может участвовать как в низкотемпературной (T ниже $100\text{--}200\text{ }^{\circ}\text{C}$) так и высокотемпературной ($T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) коррозии. Не все соединения серы способствуют возникновению коррозии металлов и сплавов, к примеру, некоторые из них, такие как тиофены и сульфоны, способны ингибировать коррозию металлов.

Низкотемпературная коррозия в присутствии растворенного сероводорода в водной фазе, коррозия бисульфидом аммония, серной кислотой и политионовой кислотой может проходить при $T < 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Механизм высокотемпературной сероводородной коррозии заключается во взаимодействии железа с сероводородом с образованием сульфида железа. Процесс протекает при температуре более $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ и парциальном давлении сероводорода более $0,006\text{ кПа}$ по реакции:



Основными факторами, влияющими на скорость высокотемпературной сероводородной коррозии, является температура, наличие сернистых соединений, режим и скорость потока, особенно на отводах и горизонтальных трубах и, конечно, материальное исполнение оборудование. Высокотемпературная сероводородная коррозия может носить как равномерный, так и локальный характер.

Данный вид коррозии развивается преимущественно диффузией ионов железа через поверхностную пленку в направлении к газообразной (окисляющей) среде. В зависимости от парциального давления сероводорода

(т.е. концентрации) в процессе образуются сульфиды различного состава, которые, если имеют плотную структуру, являются защитной пленкой и предохраняют металл от дальнейшего коррозионного поражения. В диапазоне от 200 до 650°C рост температуры на 100°C сопровождается увеличением скорости коррозии в 2–4 раза. При возрастании температуры пленки превращаются в более пористые слои, не служащие барьером для проникновения сероводорода. Вследствие этого прекращается контроль процесса высокотемпературной сероводородной коррозии диффузией ионов железа через сульфид, и кинетика коррозии начинает определяться скоростью реакции железа с сероводородом [3].

Углеродистая сталь, низколегированные хромомолибденовые стали, никель, медь, цинк и их сплавы подвергаются воздействию соединений серы при повышенных температурах. Сплавы с высоким содержанием никеля наиболее подвержены сульфидной коррозии, а сплавы хрома и алюминия устойчивы к сульфидной коррозии [5].

Увеличение содержания хрома в сплавах на основе железа, никеля и кобальта улучшает стойкость к сульфидной коррозии.

Сульфид железа может способствовать прилипанию кокса к поверхности, а также может действовать как катализатор дегидрирования, способствующий образованию кокса асфальтенами.

Выводы

Изучение проблем возникновения коррозии и коррозионной активности углеводородных гетероатомных соединений, содержащих атомы серы, азота, нафтеновых кислот в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности позволит разработать новые методы и средства контроля коррозионной активности.

Список использованных источников

1 Эрих, В. Н., Расина, М. Г., Рудин, М. Г. Химия и технология нефти и газа : Учебное пособие для техникумов. – Л. : Химия, 1985. – 408 с.

2 Гоев, М. М., Хуторянский, Ф. М., Воронина, Н. А. Совершенствование технологии и оборудования защелачивания обессоленной нефти // Матер. конф. «Перспективы развития химической переработки горючих ископаемых». – СПб. : Химиздат, 2006. – С. 143–144.

3 Семенова, И. В., Флорианович, Г. М., Хорошилов, А. В. Коррозия и защита от коррозии. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

4 **Гоев, М. М., Хуторянский, Ф. М., Воронина, Н. А.** Критерии оптимизации расхода щелочи при современной химико-технологической защите от коррозии. – СПб. : Химиздат, 2006. – 140 с.

5 **Бурлов, В. В., Алцыбеева, А. И., Кузинова, Т. М.** Система защиты от коррозии оборудования переработки нефти. – СПб. : ЦОП «Профессия», 2015. – 336 с.

6 **Ахметов, С. А.** Технология глубокой переработки нефти и газа : Учебное пособие для вузов. – СПб. : Недра, 2013. – 541 с.

7 **Глаголева, О. Ф., Капустин, В. М.** Технология переработки нефти. – М. : КолосС, 2006. – 400 с.

8 **Капустин, В. М., Рудин, М. Г.,** Химия и технология переработки нефти : учебник / Российский государственный университет нефти и газа им. И. М. Губкина (РГУ Нефти и Газы). – М. : Химия, 2013. – 496 с.

9 **Охлопков, А. С., Зорин, А. Д., Занозина В. Ф.** Хлорорганические соединения в нефти // Сборник материалов VII Международной научно-практической конференции «Химия – XXI век : новые технологии, новые продукты». – Кемерово, – 2003. – С. 109–110.

10 **Хуторянский, Ф. М., Ергина, Е. В., Краюшкин, А. П.** Современный аналитический и физико-химический мониторинг коррозии на установках первичной переработки нефти // Сборник научных трудов ВНИИ НП, 2008. – С. 57–60.

References

1 **Erikh, V. N., Rasina, M. G., Rudin, M. G.** Khimiya i tekhnologiya nefi i gaza : Uchebnoye posobiye dlya tekhnikumov [Chemistry and technology of oil and gas]. – L. : Khimiya, 1985. – 408 p.

2 **Goyev, M. M., Khutoryanskiy, F. M., Voronina, N. A.** Sovershenstvovaniye tekhnologii i oborudovaniya zashchelachivaniya obessolennoy nefi // Mater. konf. «Perspektivy razvitiya khimicheskoy pererabotki goryuchikh iskopayemykh» [Improvement of technology and equipment for alkalization of desalted oil]. – SPb. : Khimizdat, 2006. – P. 143–144.

3 **Semenova I. V., Florianovich G. M., Khoroshilov A. V.** Korroziya i zashchita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. – M. : FIZMATLIT, – 2002. – 336 p.

4 **Goyev, M. M., Khutoryanskiy, F. M., Voronina, N. A.** Kriterii optimizatsii raskhoda shchelochi pri sovremennoy khimiko-tekhnologicheskoy zashchite ot korrozii [Criteria for optimizing the consumption of caustic with modern chemical and technological protection against corrosion]. – SPb. : Khimizdat, 2006. – 140 p.

5 **Burlov, V.V., Altsybeyeva, A. I., Kuzinova, T. M.** Sistema zashchity ot korrozii oborudovaniya pererabotki nefiti [Oil Refining Equipment Corrosion Protection System]. – SPb. : TSOP «Professiya», 2015 – 336 p.

6 **Akhmetov, S. A.** Tekhnologiya glubokoy pererabotki nefiti i gaza: Uchebnoye posobiye dlya vuzov [Technology of deep oil and gas processing]. – SPb. : Nedra, 2013. – 541 p.

7 **Glagoleva, O. F., Kapustin, V. M.** Tekhnologiya pererabotki nefiti [Oil refining technology]. – M. : KolosS, 2006. – 400 p.

8 **Kapustin, V. M., Rudin, M. G.** Khimiya i tekhnologiya pererabotki nefiti : uchebnik / Rossiyskiy gosudarstvennyy universitet nefiti i gaza im. I. M. Gubkina (RGU Nefti i Gaza) [Chemistry and technology of oil refining]. – M. : Khimiya, 2013. – 496 p.

9 **Okhlopkov, A. S., Zorin, A. D., Zanozina, V. F.** Khlrororganicheskiye soyedineniya v nefiti // Sbornik materialov VII Mezhdunarodnoy nauchno-prakticheskoy konferentsii «Khimiya – XXI vek : novyye tekhnologii, novyye produkty» [Organochlorine compounds in oil]. – Kemerovo, 2003. – P. 109–110.

10 **Khutoryanskiy, F. M., Yergina, Ye. V., Krayushkin, A. P.** Sovremennyye analiticheskiy i fiziko-khimicheskiy monitoring korrozii na ustanovkakh pervichnoy pererabotki nefiti // [Modern analytical and physico-chemical monitoring of corrosion at primary oil refining units]. Sbornik nauchnykh trudov VNII NP. 2008. – s. 57–60.

Материал поступил в редакцию 12.12.22.

**Р. Т. Қабылдинов*

ЖШС «ПМХЗ»,

Қазақстан Республикасы, Павлодар қ.

Материал 12.12.22 баспаға түсті.

МҰНАЙ ҚҰРАМЫНДАҒЫ КОРРОЗИЯЛЫҚ БЕЛСЕНДІ ЗАТТАР. КОРРОЗИЯ ТҮРЛЕРІ

Бүгінгі таңда мұнай өңдеу жабдықтарының коррозия мәселесі өте күрделі, өйткені ол көптеген өнімдердің, машиналар мен құрылымдардың істен шығуына әкеліп соғады, кәсіпорынның экономикасына орасан зор зиян келтіреді, еңбек жағдайларын нашарлатады, қоршаған ортаны ластайды. Ластанудың себебі мұнай өнімдерінің, газдардың, химиялық заттардың ағуы болуы мүмкін, сондықтан төтенше жағдайлардың туындау мүмкіндігі бар.

Сондықтан мұнай өңдеу жабдықтарындағы ақауларды мерзімінен бұрын анықтау және олардың алдын алу туралы ойлану керек.

Бұл мақала «Тауарлы мұнайдың құрамындағы табиғи қоспалардың мұнайды бастапқы өңдеу қондырғысының жабдықтарына әсерін зерттеу, олардың әсерін төмендету бойынша ұсыныстар әзірлеу» магистрлік диссертациясының аясында әзірленген. Мұнай өндірілетін мұнай кен орындары бір-бірінен физика-химиялық құрамы мен қасиеттері бойынша, сондай-ақ коррозиялық компоненттердің құрамы бойынша ерекшеленетіндіктен, бұл мақалада құрамында күкірт, азот, нафтен қышқылдарының атомдары бар көмірсутекті гетероатомды қосылыстардың уақыт бойынша өзгертін молшерінің технологиялық қондырғылардың ағындарындағы коррозиялық жағдайды өзгерту әсері туралы ақпарат беріледі.

Шындығында коррозиялық элементтердің коррозия процестеріне әсері, ең алдымен, мұнайды бастапқы өңдеу қондырғысының қондырғыларындағы ортаның жағдайы мен құрамының өзгеруіне байланысты, сондықтан осы мақалада тоттану түрлері және оның мұнай-химия және мұнай өңдеу салаларындағы жіктелуі туралы ақпаратты қарастырамыз.

Кілтті сөздер: коррозиялық – белсенді заттар, төмен температуралық коррозия, жоғары температуралық коррозия, күкіртті сутегі коррозиясы, сульфидті коррозия.

**R. T. Kabyldinov*

Lead Process Engineer «POCR» LLC,

Republic of Kazakhstan, Pavlodar

Material received on 12.12.22.

CORROSIVE-ACTIVE SUBSTANCES CONTAINED IN OIL. TYPES OF CORROSION

Today, the problem of corrosion of oil refining equipment is very serious, as it leads to the failure of numerous products, machines and structures, causes enormous damage to the economy of the enterprise, worsens working conditions, and pollutes the environment. The cause of pollution can be leaks of oil products, gases, chemicals, therefore, there is a possibility of emergency situations. Therefore, it is necessary to think about the premature detection of defects in oil refining equipment and their prevention.

This article was developed as part of the master's thesis «Study of the influence of natural impurities in commercial oil on the equipment of the primary oil refining unit, development of recommendations to reduce their impact». Since oil fields where oil is extracted, differ from each other both in physico-chemical composition and properties, and in the content of corrosive components, this article provides information on the effect of the time-varying amount of hydrocarbon heteroatomic compounds containing sulfur atoms, nitrogen, naphthenic acids, to change the corrosive situation in the technological flows of installations.

In reality, the effect of corrosive elements on corrosion processes is primarily associated with changes in the conditions and composition of the environment at the units of the primary oil refining unit, so in this article we will consider information on the types of corrosion, and its classification in petrochemical and oil refining industries.

Keywords: corrosive - active substances, low-temperature corrosion, high-temperature corrosion, hydrogen sulfide corrosion, sulfide corrosion.

Теруге 12.12.2022 ж. жіберілді. Басуға 28.12.2022 ж. қол қойылды.

Электронды баспа

2,83 МБ RAM

Шартты баспа табағы 7,71.

Таралымы 300 дана. Бағасы келісім бойынша.

Компьютерде беттеген А. К. Темиргалинова

Корректорлар: А. Р. Омарова, Д. А. Кожас

Тапсырыс № 4050

Сдано в набор 12.12.2022 г. Подписано в печать 28.12.2022 г.

Электронное издание

2,83 МБ RAM

Усл. п. л. 7,71. Тираж 300 экз. Цена договорная.

Компьютерная верстка А. К. Темиргалинова

Корректоры: А. Р. Омарова, Д. А. Кожас

Заказ № 4050

«Toraighyrov University» баспасынан басылып шығарылған

Торайғыров университеті

Павлодар мемлекеттік университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

«Toraighyrov University» баспасы

Торайғыров университеті

140008, Павлодар қ., Ломов к., 64, 137 каб.

8 (7182) 67-36-69

e-mail: kereku@tou.edu.kz

www.vestnik-pm.tou.edu.kz