

УДК 622.276.8

А.Н. Маркин, к.т.н., начальник отдела нефтепромысловой химии, e-mail:andrey.n.markine@gmail.com;
В.И. Калашников, ведущий инженер отдела нефтепромысловой химии, Филиал компании «Сахалин Энерджи Инвестмент Компани»; **С.В. Суховерхов**, к.х.н., заведующий лабораторией, e-mail:svs28@ich.dvo.ru; **П.А. Задорожный**, к.б.н., с.н.с., лаборатории молекулярного и элементного анализа, Институт химии ДВО РАН

ЗАЩИТА ИНГИБИТОРОМ КОРРОЗИИ МУЛЬТИФАЗНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ПРОЕКТА «САХАЛИН-2»

В настоящей статье мы рассмотрим особенности защиты ингибитором коррозии мультимфазных трубопроводов, транспортирующих газожидкостную смесь (состоящую из природного газа, газового конденсата и водного раствора моноэтиленгликоля (МЭГ)) от морской платформы «Лунская-А» до объединенного берегового технологического комплекса (ОБТК) проекта «Сахалин-2»¹.

Выходящая с платформы газожидкостная смесь (давление – 91 бар, температура – 52 °С) поступает в два трубопровода диаметром 762х30 мм и длиной 21 км (рис. 1). Давление в конце трубопроводов (на входе в ОБТК) составляет 87 бар, температура – 34 °С. Средний дебет одного трубопровода: газ – 900 тыс. м³/ч, конденсат – 140 м³/ч. Для предотвращения образования гидратов в трубопроводах, на платформе, закачивают водный раствор МЭГ (далее – раствор МЭГ) с концентрацией МЭГ 85% объемн., который поступает на платформу по отдельному трубопроводу диаметром 114х7 мм с расходом 9,8 м³/ч (по 4,9 м³/ч в каждый трубопровод).

В процессе движения газожидкостной смеси по трубопроводам раствор МЭГ обогащается водой, конденсирующейся из газа, и на входе в ОБТК концентрация воды в МЭГ возрастает до 38% объемн. Таким образом, обводненность конденсата на входе в ОБТК составляет 4,6% объемн. Под обводненностью в данном случае имеется в виду отношение объема раствора МЭГ к общему объему жидкости. На ОБТК раствор МЭГ отделяют от конденсата во входных сепараторах и подают в систему регенерации, где из него выпаривают воду. Химический состав воды, конденсирующейся из газа, приведен в таблице 1.

Общая минерализация воды, конденсирующейся из газа, составляет около 100 мг/дм³. Однако общая минерализация 85%-ного раствора МЭГ постоянно возрастает в результате выпаривания конденсационной воды в системе регенерации. На начало 2011 г. общая минерализация 85%-ного раствора МЭГ составляла около 800 мг/дм³. Концентрация CO₂ в газе – 0,4% мол. При вводе в эксплуатацию новых скважин концентрация CO₂ в газе может возрасти до 1,3

% мол., а общая минерализация 85%-ного раствора МЭГ – до 2000 мг/дм³. Наличие минерализованной водной фазы и углекислоты обуславливают углекислотную коррозию внутренней поверхности трубопроводов. Для прогноза скорости коррозии использовали программу компании Shell – Hydrocor Model. Минимальная прогнозная глубина проникновения коррозии – 0,36 мм/год (концентрация CO₂ в газе – 0,4% мол.); максимальная – 1,67 мм/

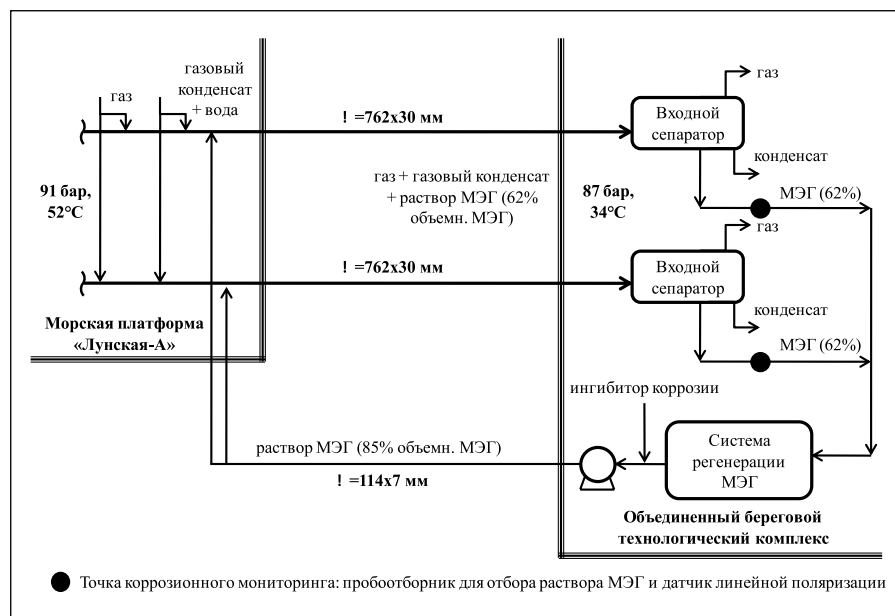


Рис. 1. Принципиальная схема системы транспорта газожидкостной смеси с платформы «Лунская-А» до ОБТК

год (концентрация CO₂ в газе – 1,3% мол.). Проектный срок эксплуатации трубопроводов – 40 лет. При глубине проникновения коррозии 0,36 и 1,67 мм/год срок эксплуатации трубопроводов сокращается до 23 и 5 лет соответственно.

Для обеспечения проектного срока эксплуатации трубопроводов была разработана программа коррозионной защиты и мониторинга. Одним из элементов этой программы является применение ингибитора коррозии. Для того чтобы обеспечить проектный срок эксплуатации трубопроводов, ингибитор коррозии должен снижать глубину проникновения коррозии до ≤0,1 мм/год. Технологические особенности системы обуславливают ряд технических требований к ингибитору коррозии, главное из которых – долговременная температурная стабильность при 140 °С (температура регенерации МЭГ). В результате исследований был выбран имидазолинсодержащий водорастворимый ингибитор коррозии компании «Бэйкер Петролайт», отвечающий всем необходимым требованиям и обеспечивающий (по лабораторным данным) глубину проникновения коррозии ≤0,1 мм/год при концентрации его в растворе МЭГ более 25 мг/дм³.

Контроль эффективности применения ингибитора – по остаточной концентрации ингибитора в растворе МЭГ и по скорости коррозии. Точки коррозионного мониторинга, включающие в себя пробоотборники для отбора раствора МЭГ и датчики линейной поляризации, располагаются на выходе входных сепараторов ОБТК, на линии МЭГ (рис. 1).

Технология применения ингибитора – постоянная подача в защищаемые трубопроводы вместе с 85%-ным раствором МЭГ. Ингибитор подают в трубопровод МЭГ диаметром 114x7 мм на ОБТК (рис. 1). Технология постоянной подачи ингибитора в защищаемые трубопроводы была выбрана исходя из следующих соображений. В рассматриваемых трубопроводах присутствуют две не смешивающиеся между собой жидкости – раствор МЭГ и газовый конденсат. Ингибитор будет распределяться между ними в определенном соотношении, зависящем от физико-химических свойств

Таблица 1. Химический состав воды, конденсирующейся из газа

Вещество	Концентрация, мг/дм ³
Cl ⁻	53
SO ₄ ²⁻	39
HCO ₃ ⁻	63
Ca ²⁺	5
Fe ²⁺	13
Mg ²⁺	1
Na ⁺ + K ⁺	21

ингибитора, раствора МЭГ и газового конденсата. Отношение концентрации ингибитора коррозии в конденсате к концентрации его в растворе МЭГ называется коэффициентом распределения ингибитора коррозии [3]:

$$L = C_k / C_{\text{МЭГ}} \quad (1),$$

где L – коэффициент распределения ингибитора коррозии, C_k – концентрация ингибитора коррозии в конденсате, C_{МЭГ} – концентрация ингибитора коррозии в растворе МЭГ. Известно [3], что

значения коэффициента распределения водорастворимых ингибиторов составляют от 1 до 10. Так как объем конденсата в трубопроводе в ~20 раз превышает объем раствора МЭГ, то даже при L<1 количество ингибитора, уходящее с конденсатом из системы, будет значительно больше, чем его количество, остающееся в растворе МЭГ. Например, при L = 0,2 с конденсатом будет уходить в ~4 раза большее количество ингибитора, чем остающееся в растворе МЭГ: количество ингибитора, остающееся в водном растворе МЭГ,

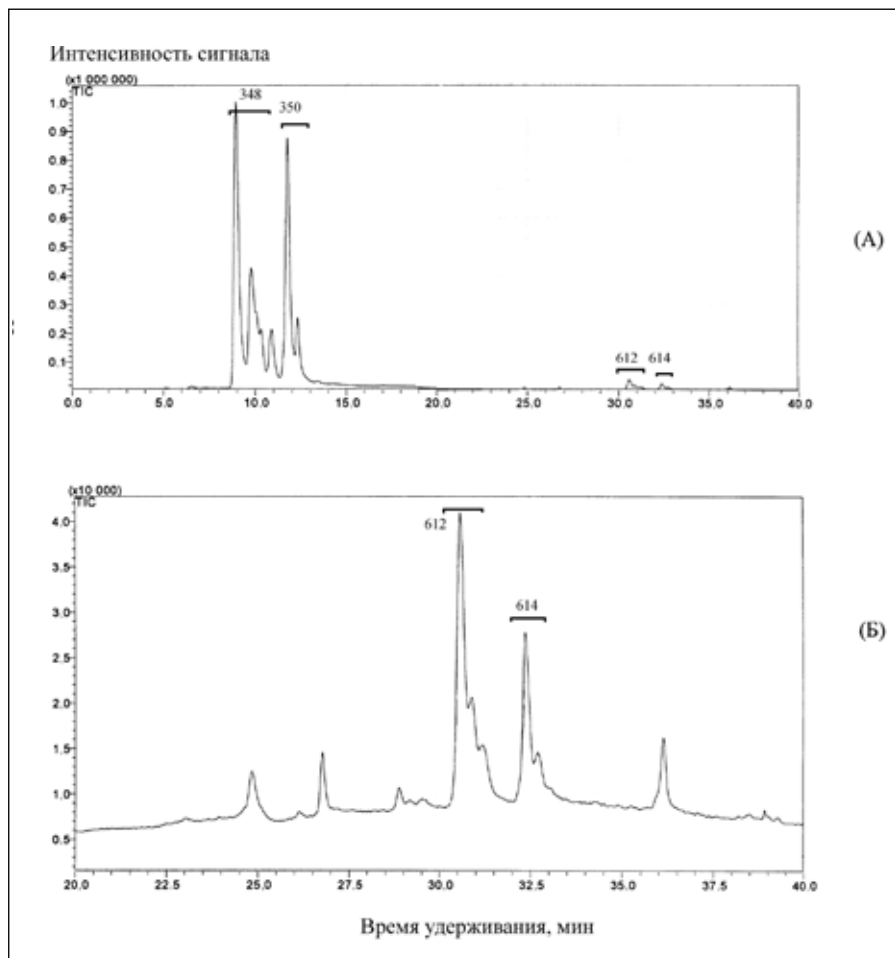


Рис. 2. Хроматограмма раствора ингибитора коррозии (10,6 мг/дм³). А – общий ионный ток (только ионы 348, 350, 612, 614), Б – сегмент хроматограммы 20–40 мин., ионы с молекулярной массой 612 и 614

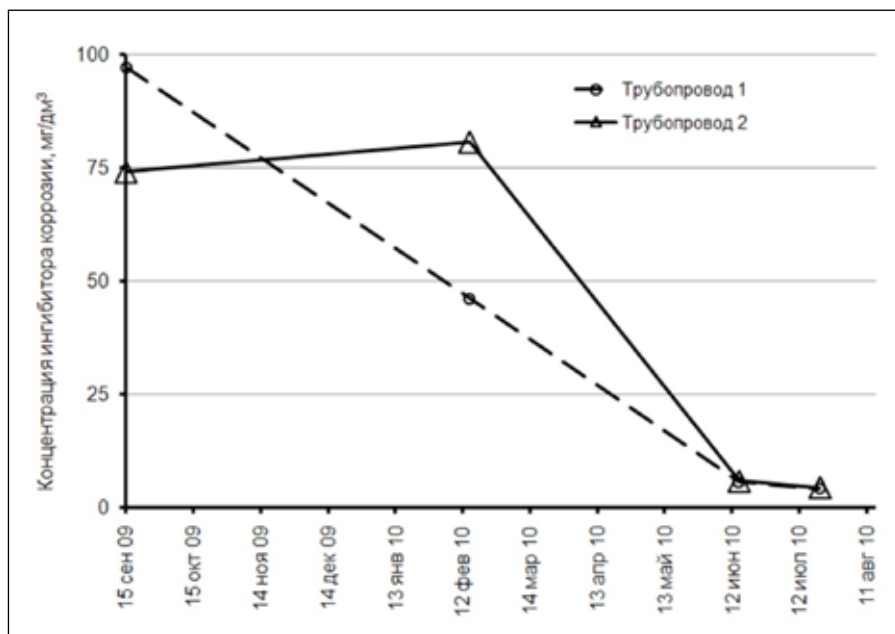


Рис. 3. Изменение концентрации ингибитора коррозии в растворе МЭГ

– $4,6 \cdot C_{\text{МЭГ}}$; уходящее с конденсатом – $(100 - 4,6) \cdot 0,2 \cdot C_{\text{МЭГ}}$; $((100 - 4,6) \cdot 0,2 \cdot C_{\text{МЭГ}}) / (4,6 \cdot C_{\text{МЭГ}}) = 4,14$. Очевидно, что количество ингибитора коррозии, уходящее с конденсатом, необходимо непрерывно восполнять.

Для измерения концентрации ингибитора коррозии в растворе МЭГ была разработана специальная методика [4], так как широко распространенная методика измерения концентрации ингибитора коррозии в водной фазе, основанная на образовании азотсодержащими соеди-

нениями, входящими в состав многих ингибиторов, окрашенного комплекса с метиловым оранжевым в кислой среде, давала неправильные результаты. При высокотемпературной деградации МЭГ (в системе регенерации) образуются вещества, также образующие комплексы с метиловым оранжевым, что приводит к завышению результатов измерений в 5–15 раз.

Для идентификации основных компонентов ингибитора сняли его масс-спектр без предварительного

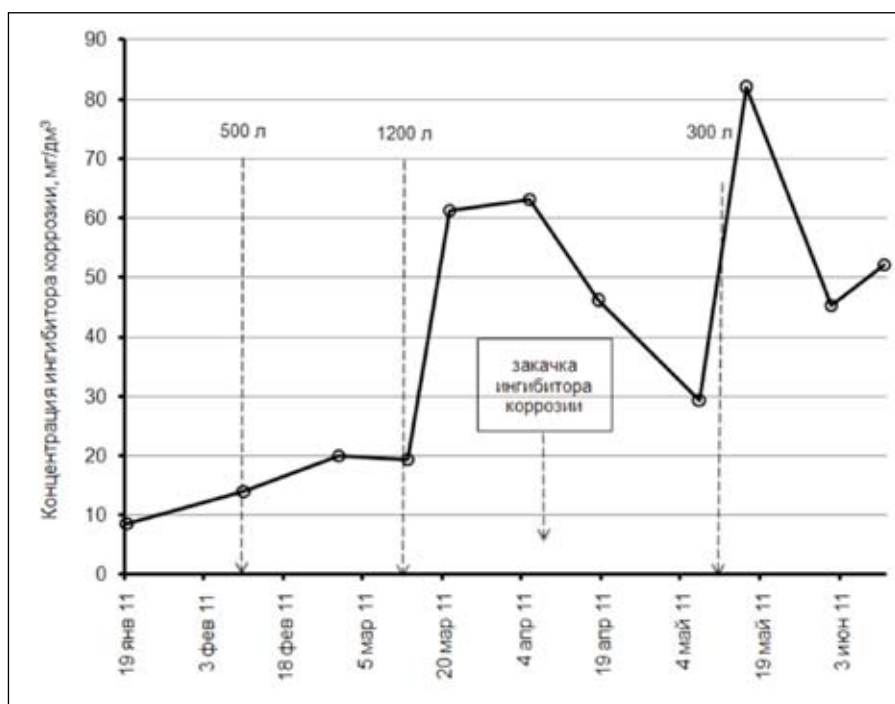


Рис. 4. Изменение концентрации ингибитора коррозии в растворе МЭГ после закачки ингибитора

разделения компонентов на хроматографической колонке. Использовали масс-селективный детектор Shimadzu LCMS-2010EV с мультимодальным источником ионизации DUIS-2010 ESI/APCI (одновременная ионизация распылением в электрическом поле и химическая ионизация при атмосферном давлении) в режиме регистрации положительных ионов. Два основных компонента были идентифицированы как C18:1 имидазолин (I) и C18:1 имидазолин-амид (II). При выборе условий для разделения содержащихся в ингибиторе имидазолинов основная сложность была связана с наличием в пробе как алкилимидазолинов, так и амидоэтилимидазолинов, значительно различающихся по хроматографической подвижности. Для разделения методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием использовали колонку Dionex Acclaim Surfactant, в качестве элюента применяли градиент ацетонитрил-вода с добавкой ацетата аммония оттитрованного уксусной кислотой до pH = 4,0. Детектирование проводили в режиме регистрации SIM-ионов по наиболее интенсивным ионам алкилимидазолинов с молекулярной массой 348 и 350, а также по ионам амидоэтилимидазолина с молекулярной массой 612 и 614. Регистрацию первых двух ионов вели в течение первых 20 минут анализа, ионы с молекулярной массой 612 и 614 детектировали в течение второй половины анализа. На рисунке 2 приведена хроматограмма 0,001%-ного раствора (10,6 мг/дм³) ингибитора коррозии. Наличие соседних пиков с близкими временами удерживания можно, вероятно, объяснить наличием изомеров жирных кислот, присутствующих в исходном сырье или образующихся при синтезе имидазолинов.

При промышленном применении ингибитора было установлено, что, несмотря на предположение, что большая часть его за короткое время будет уходить с конденсатом, в растворе МЭГ сохраняется высокая концентрация ингибитора в течение длительного времени даже после прекращения дозирования ингибитора в трубопроводы (с сентября 2009 г. по август 2010 г.). Данные об остаточной концентрации ингибитора

в растворе МЭГ приведены на рисунке 3 (в этот период ингибитор в трубопроводе не подавали).

Поскольку ингибитор остается в растворе МЭГ, очевидно, что его коэффициент распределения намного меньше 0,2. Снижение концентрации ингибитора в водном растворе МЭГ обусловлено тем, что:

- при любом $L > 0$ определенная часть ингибитора перераспределяется в конденсат и вместе с конденсатом уходит из системы;
- в систему ежемесячно добавляют 20–40 м³ 85%-ного раствора МЭГ, так как МЭГ уходит из системы вместе с конденсатом (конденсат, выходящий с ОБТК, содержит в среднем 100 мг/дм³ МЭГ) и водой (при регенерации МЭГ).

В лабораторных условиях, с использованием описанной выше методики измерили значение коэффициента распределения ингибитора коррозии в системах «водный раствор МЭГ – конденсат» и «минерализованная вода – конденсат». Значения L составили 0,010–0,014 и >3 соответственно. Таким образом, количество ингибитора, уходящее с конденсатом в реальных условиях, – $(100-4,6) \cdot 0,01 \cdot C_{\text{МЭГ}}$, а отношение количества ингибитора, уходящего с конденсатом к количеству ингибитора, остающегося в растворе МЭГ, – $\frac{(100-4,6) \cdot 0,01 \cdot C_{\text{МЭГ}}}{4,6 \cdot C_{\text{МЭГ}}} = 0,207$. То есть с конденсатом уходит в ~5 раз меньше ингибитора, чем остается в растворе МЭГ.

Низкий (0,010–0,014) коэффициент распределения ингибитора коррозии в системе «водный раствор МЭГ – конденсат» потребовал перейти от технологии непрерывной подачи ингибитора в защищаемые трубопроводы к технологии периодической подачи: ингибитор периодически кратковременно дозируют в трубопроводы. Периодичность об-

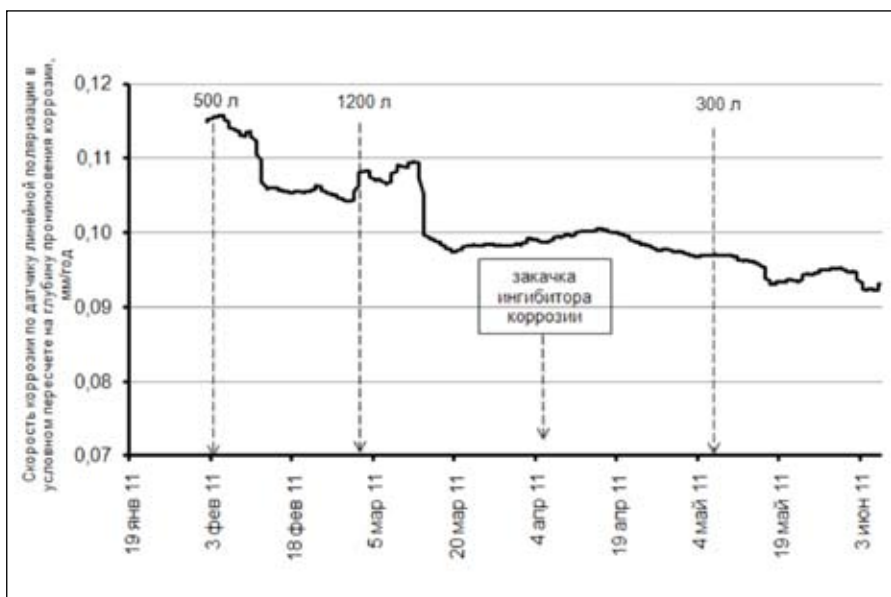


Рис. 5. Изменение скорости коррозии в растворе МЭГ после закачки ингибитора

работок (в среднем – 1 раз в месяц) и количество ингибитора, подаваемого за одну обработку (в среднем – 500 л), корректируют по данным мониторинга (остаточная концентрация ингибитора в растворе МЭГ и скорость коррозии по датчикам линейной поляризации). Из данных, приведенных на рисунках 4 и 5, видно, что, применяя технологию периодической подачи, удается поддерживать концентрацию ингибитора в растворе МЭГ не ниже 25 мг/дм³, а скорость коррозии (в условном пересчете на глубину проникновения коррозии) $< 0,1$ мм/год (с середины марта 2011 г.; период с ноября 2010 г. до середины марта 2011 г. – «настройка» технологии периодической подачи).

Технология периодической подачи ингибитора коррозии в защищаемые трубопроводы позволяет не только устранить ряд технологических проблем, вызываемых передозировкой ингибитора (образование эмульсий «конденсат – раствор МЭГ», как следствие – повышенный расход МЭГ и высокая концентрация углеводородов в

подтоварной воде), но и значительно – более чем в 5 раз – снизить расход реагента.

ВЫВОДЫ:

- Коэффициент распределения имидазолинсодержащего водорастворимого ингибитора коррозии в системе «водный раствор МЭГ (концентрация МЭГ 62–85% объемн.) – газовый конденсат» в ~300 раз меньше, чем в системе «вода – газовый конденсат».
- Низкий (0,010–0,014) коэффициент распределения ингибитора коррозии в системе «водный раствор МЭГ (концентрация МЭГ 62–85% объемн.) – газовый конденсат» потребовал перейти от технологии непрерывной подачи ингибитора в защищаемые трубопроводы к технологии периодической подачи.
- Высокоэффективная жидкостная хроматографии с масс-селективным детектированием позволяет измерять концентрацию имидазолинсодержащих ингибиторов коррозии в водных фазах нефтепромысловых систем и в водных растворах моноэтиленгликоля.

Литература:

1. Косяк Д.В., Луцев Д.С., Маркин А.Н., Савин К.И. Опыт применения деэмульгатора для подготовки нефти на морской платформе проекта «Сахалин-2» // Территория НЕФТЕГАЗ. 2010. №8. С. 48–51.
2. Косяк Д.В., Маркин А.Н. Опыт борьбы с отложениями АСПО в подводных трубопроводах проекта «Сахалин-2» // Территория НЕФТЕГАЗ. 2011. №6. С. 12–18.
3. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO2-коррозия нефтепромыслового оборудования. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2003. – 188 с.
4. Задорожный П.А., Суховерхов С.В., Семенова Т.Л., Маркин А.Н. Применение высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-селективным детектированием для анализа имидазолин-содержащего ингибитора коррозии // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 80–84.