ЭФФЕКТИВНЫЙ ИНЖИНИРИНГ

Исследование процессов коррозионного поражения метанолопроводов. Механизмы и последствия

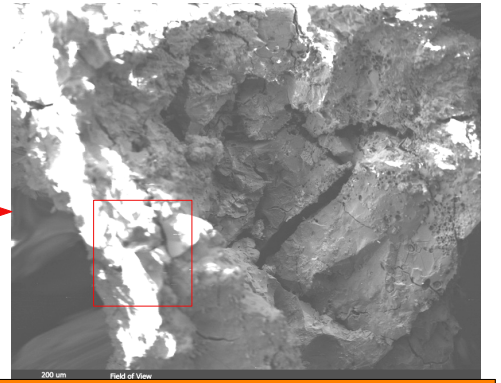
Пирожков Павел Александрович, к.х.н.
Ведущий инженер-химик отдела металловедения
ООО «ИТ-Сервис»

Десятая научно-техническая конференция «Коррозия в нефтяной и газовой промышленности», г. Самара, 02-04.09.2026 года

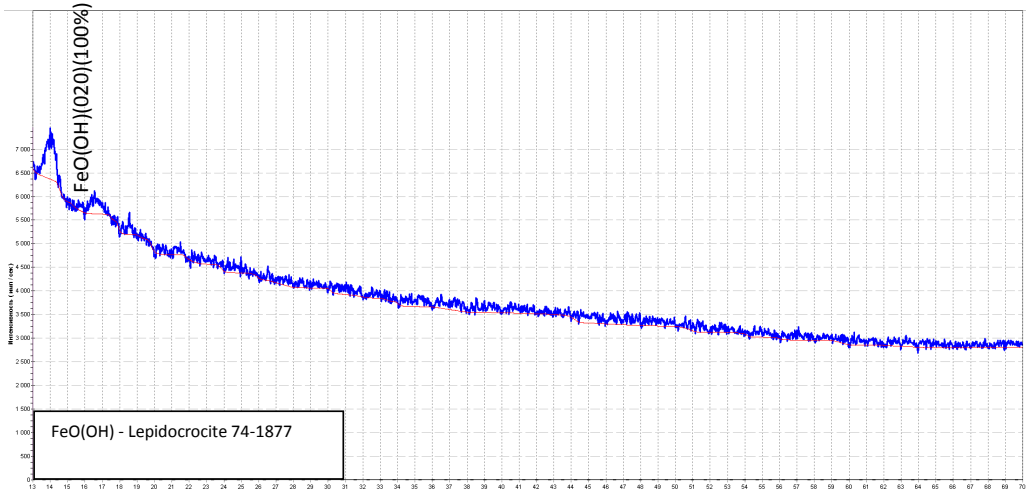
Исследование горизонтального фрагмента метанолопровода №1 с коррозионными поражениями







Содержание элемента, % масс.			
C	O	Cl	Fe
26.07	50.67	2.73	20.53



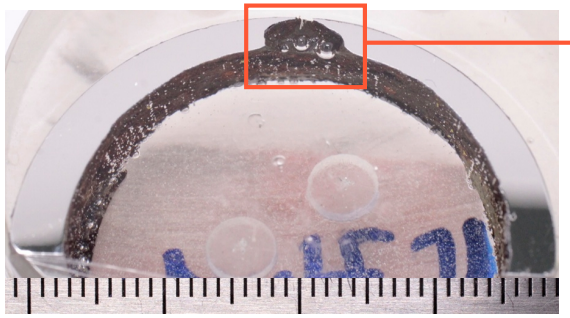
Угол Вульфа-Брэгга,2ϑ

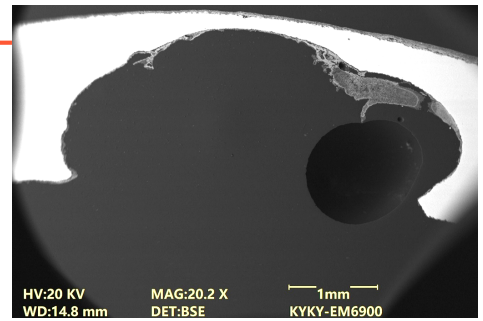


До удаления верхнего слоя отложений

После удаления верхнего слоя отложений

Сечение трубы (металлографический шлиф)





Исследование процессов коррозионного поражения метанолопроводов. Механизмы и последствия.

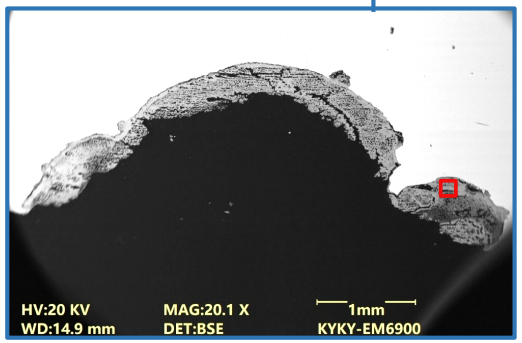
Исследование горизонтального фрагмента метанолопровода №2 с коррозионными поражениями

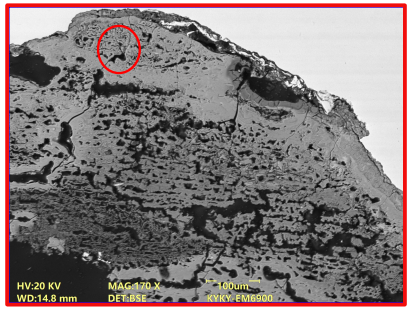
Верхняя образующая



Нижняя образующая

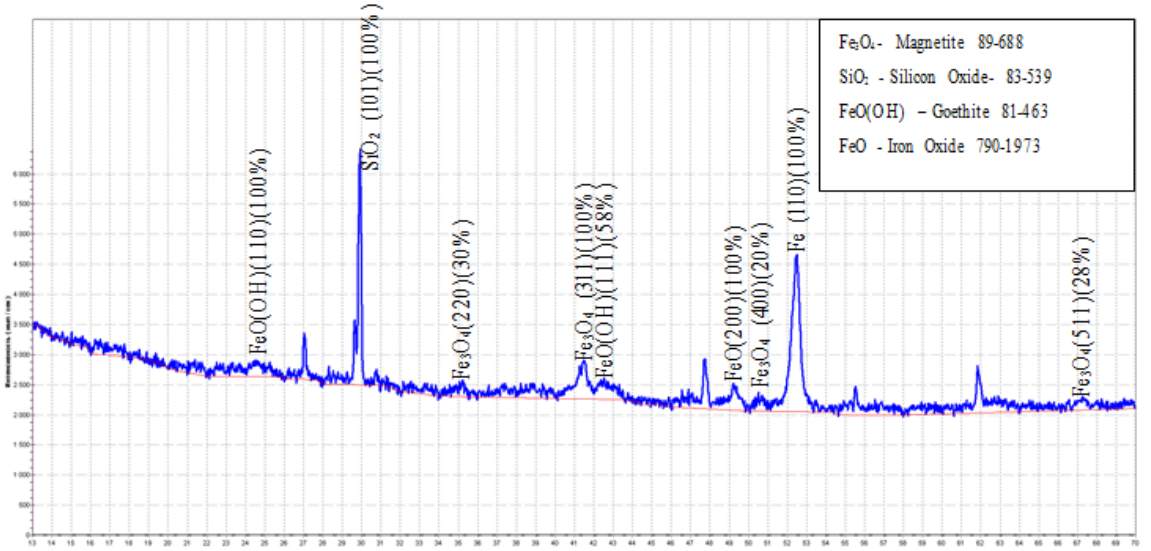






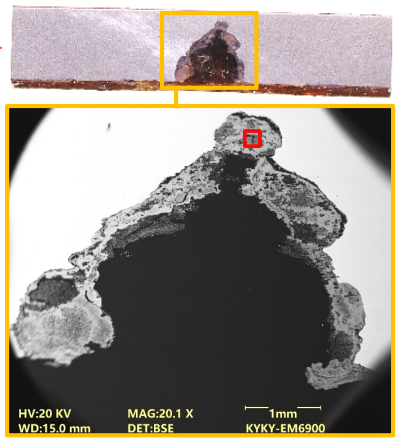


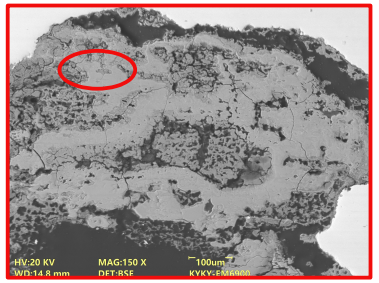
Нижние образующие



Угол Вульфа-Брэгга,2ϑ

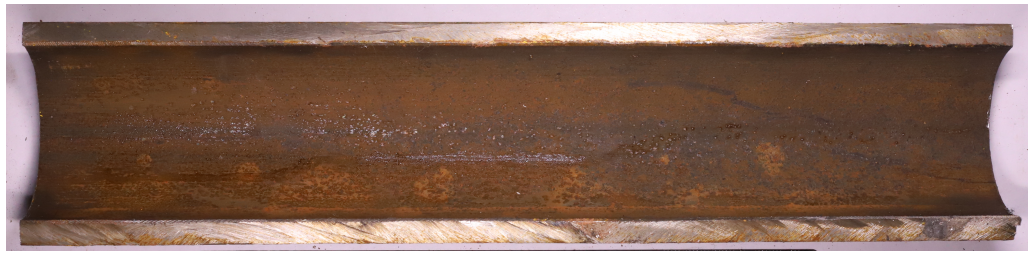
Содержание элемента, % масс.			
C	O	Si	Fe
34.0	38.4	0.4	27.2





Содержание элемента, % масс.			
C	O	Si	Fe
34.6	34.7	0.4	30.3

Исследование вертикального фрагмента метанолопровода №3 с коррозионными поражениями

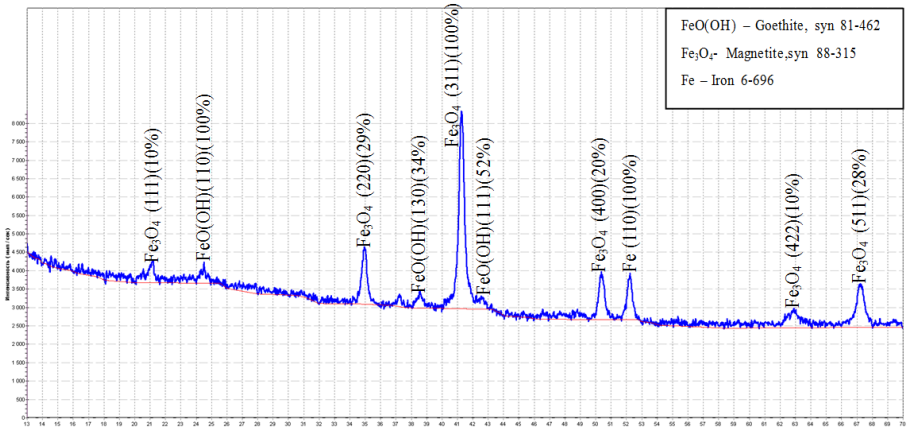


Верхняя образующая

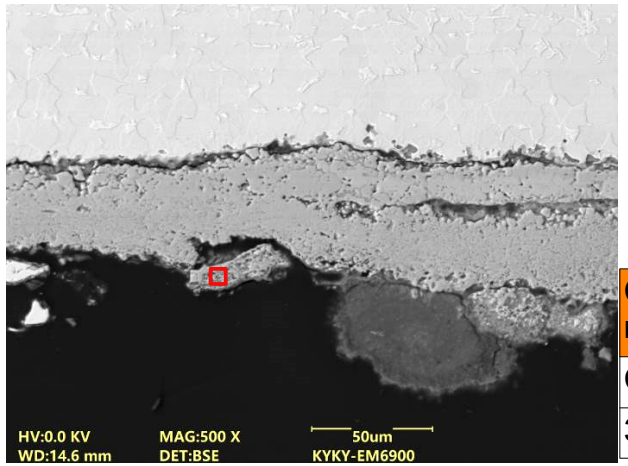


Нижняя образующая

Соскоб с нижней образующей



Угол Вульфа-Брэгга,2ϑ



Содержание элемента на шлифе нижней образующей, % масс.					
C	O	Al	Si	K	Fe
30.6	31.8	0.2	0.7	0.1	36.6

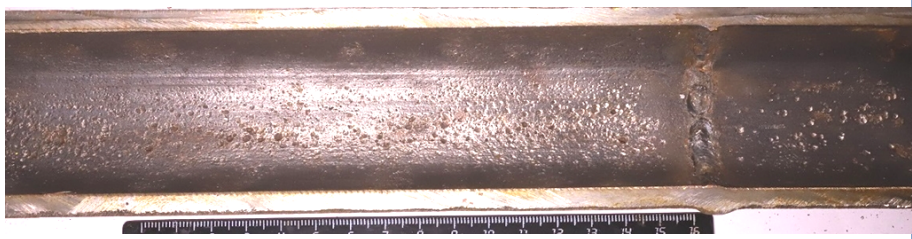
Содержание элемента на шлифе верхней образующей, % масс.						
C	O	Na	Si	S	K	Fe
7.67	16.54	0.18	0.94	0.62	0.76	73.29



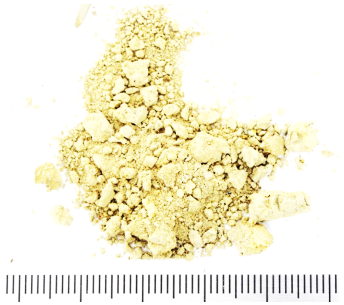
Промежуточные выводы по результатам анализа фрагментов метанолопроводов

- Преимущественное расположение язвенных коррозионных поражений – нижняя образующая трубы;
- Количество продуктов коррозии несопоставимо мало по сравнению с количеством и размерами коррозионных поражений;
- Преимущественный состав продуктов коррозии – оксиды и гидроксиды железа;
- В химическом составе отложений на внутренней поверхности трубы выявлены элементы (Na, K, Cl, Ca), которые могут входить в минеральный состав попутно добываемой воды;
- Локальные коррозионные поражения в области сварного шва на границе разнородных по структуре и химическому составу материалов (сварного шва и тела трубы) свидетельствуют о присутствии электролита – раствора солей в воде.





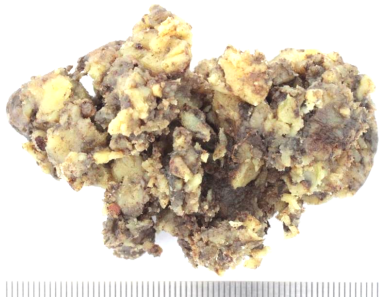
Отложения с метанолопроводов


№1


№2


№3


№4


№5


№6


№7


№8


№9


№10


№11


№12

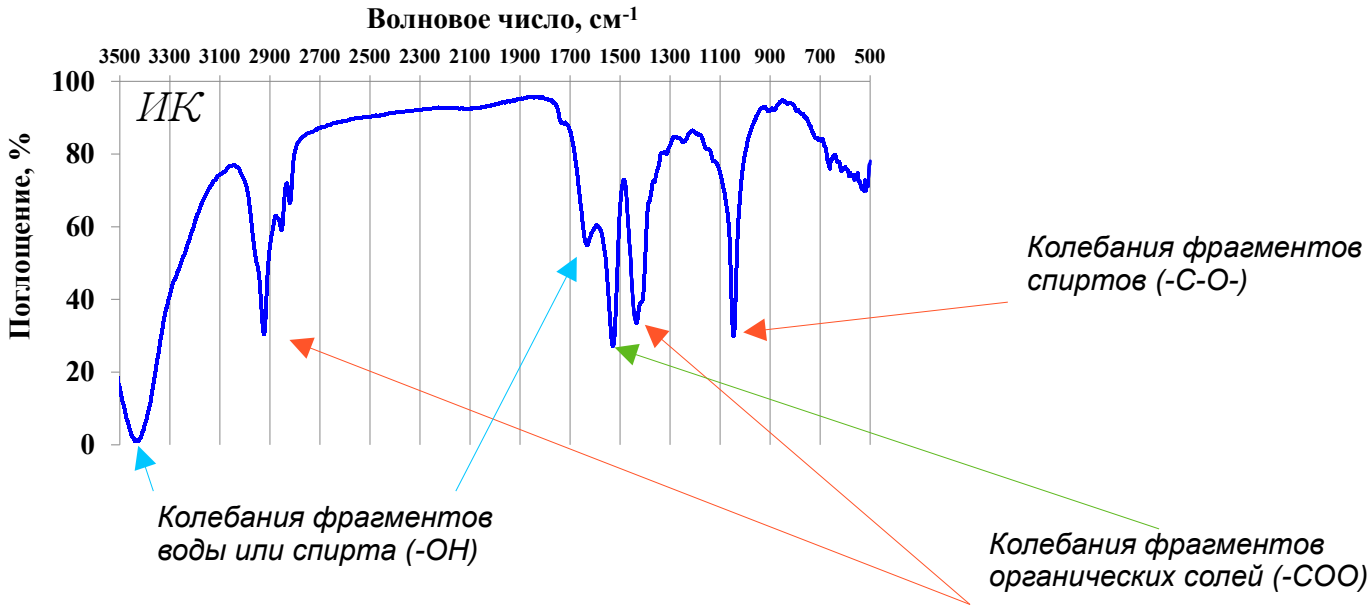
Исследование процессов коррозионного поражения метанолопроводов. Механизмы и последствия.

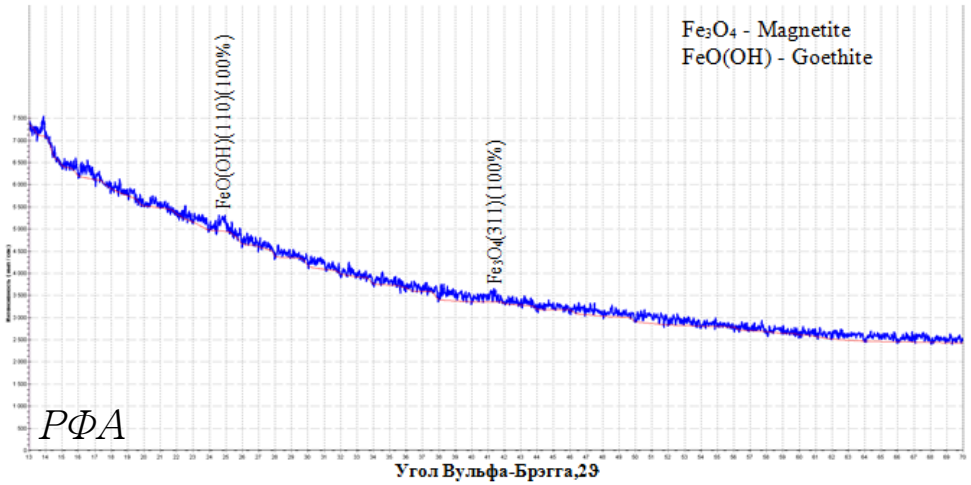
Исследование отложений с метанолопровода (№1)

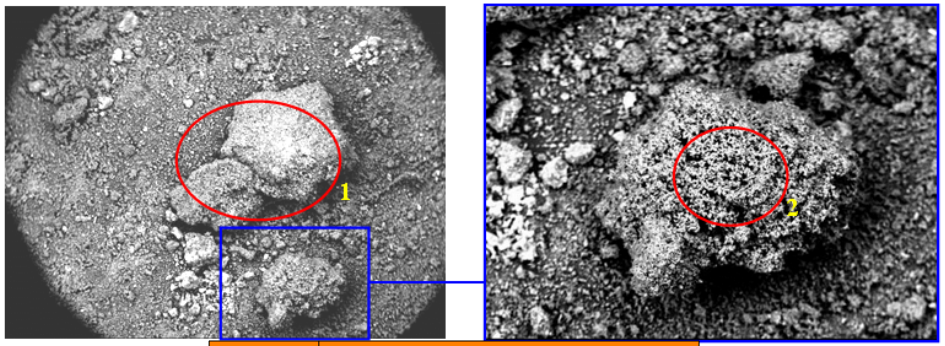
Были проведены:

1. рентгенофазовый анализ для определения фазового состава отложений;
2. энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия для определения химического состава отложений;
3. инфракрасная спектроскопия для определения класса веществ, к которым относятся компоненты отложений









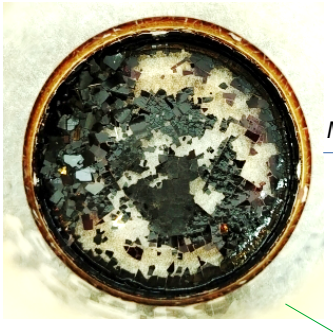
ЭДС

	Содержание элемента, % масс.						
	C	O	Al	Si	P	Ca	Fe
Область 1	46.16	22.00	0.38	0.62	0.73	0.78	29.33
Область 2	39.22	21.38	0.39	0.36	0.54	0.60	37.50

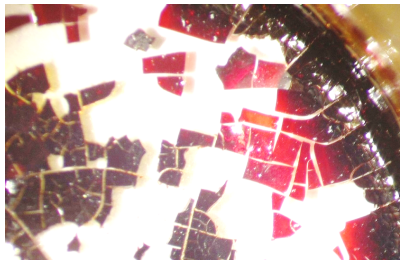
Исследование отложений с метанолопровода (№1)



Экстракция $CHCl_3$



Микроскоп



850°C

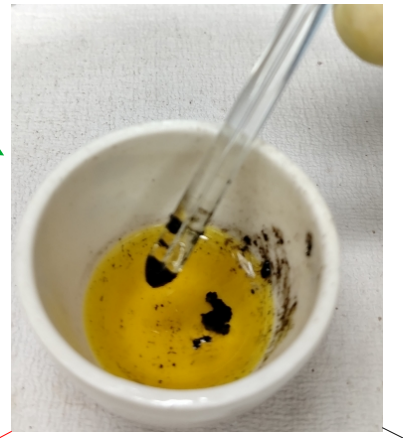


HCl

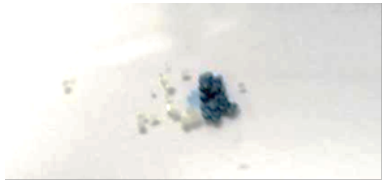


$K_4[Fe(CN)_6]$

HCl



$K_4[Fe(CN)_6]$



Берлинская лазурь

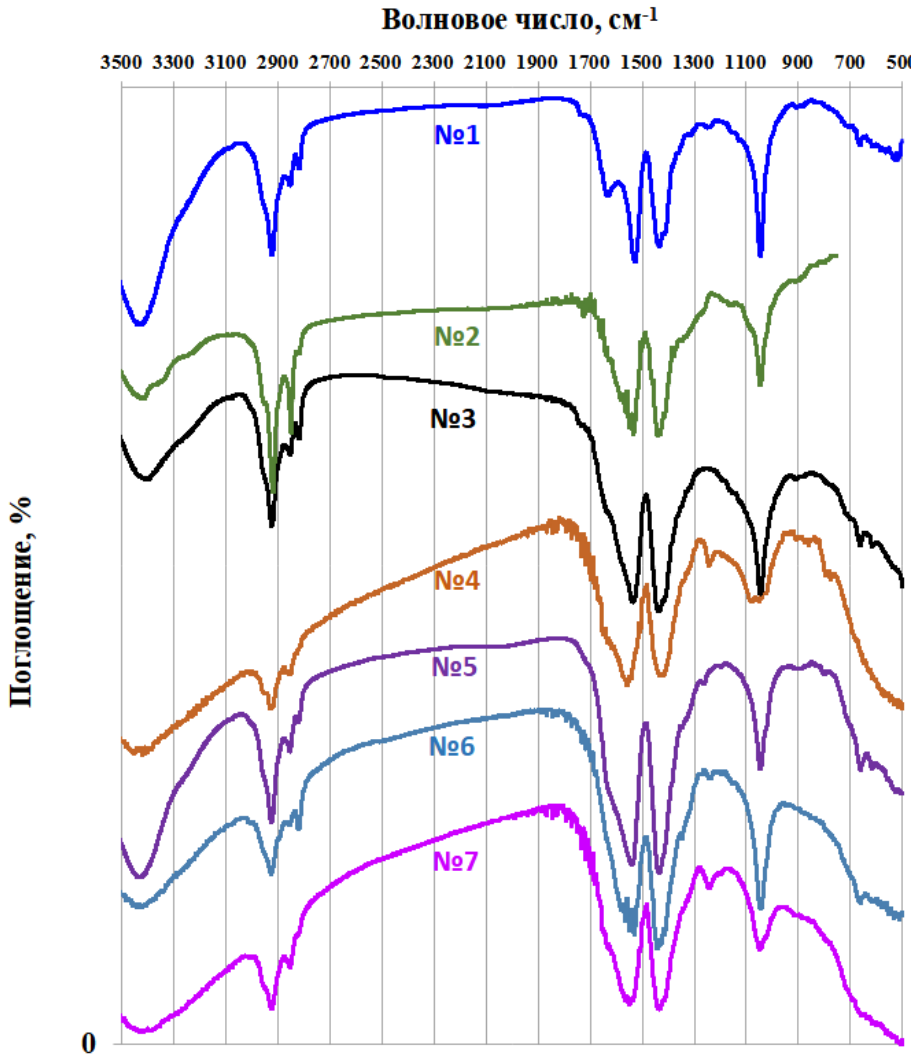
=> В пробе присутствуют катионы железа

РФА EDX ИК

Fe^{3+} Остатки смолистых кислот

Инфракрасная спектроскопия отложений с метанолопроводов

На инфракрасных спектрах практически всех отложений были обнаружены колебания следующих групп:
1. -*OH* (вода, спирты);
2. -*C-O-* (спирты или др.);
3. -*COO* (соли органических кислот или др.);
4. -CH_3, -CH_2 (углеводородные фрагменты).



Все спектры характеризуются одинаковым набором наиболее интенсивных пиков: в областях 3000 – 2800, 1550, 1450 и 1050 $см^{-1}$.

Такой вид спектров указывает на присутствие в составе отложений большого количества органических составляющих.

Отсутствие интенсивных пиков в области 1800 – 1700 $см^{-1}$ и наличие интенсивных пиков вблизи 1550 $см^{-1}$ говорит о том, что в составе отложений нет органических кислот, но есть остатки этих кислот (наличие карбоксилатной группы -COO).

Промежуточные выводы по результатам анализа отложений из метанолопроводов

- Во всех исследуемых отложениях найден Fe_3O_4. Несмотря на то, что его количество варьируется, он является основным кристаллическим неорганическим компонентом всех отложений.

- В существенно меньших количествах найдены Fe_2O_3 (гематит), FeOOH (гётит), а также FeO и SiO_2.

- В отложениях были найдены парафины и полиметилсилоксан.

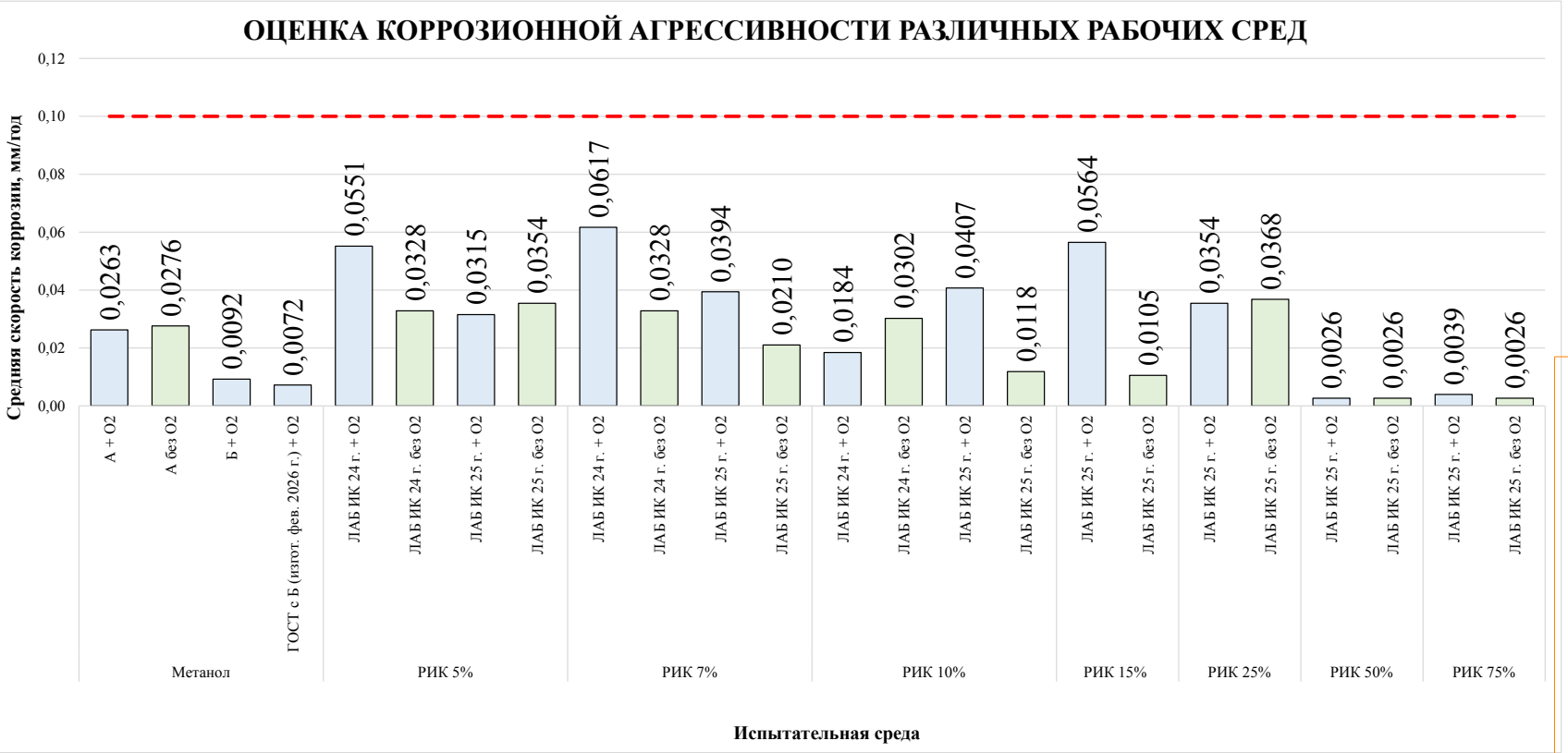
- Большинство исследуемых отложений преимущественно состоят из аморфных соединений железа с остатками карбоновых кислот.

Коррозионные испытания и выдержки

Дата изготовления ингибитора	Материал ОСК	Время выдержки ОСК, сут.	Температура, °С	Средняя скорость коррозии, мм/год
2024	09Г2С	7	комн.	0.0013
2025	09Г2С	7	комн.	0.0053

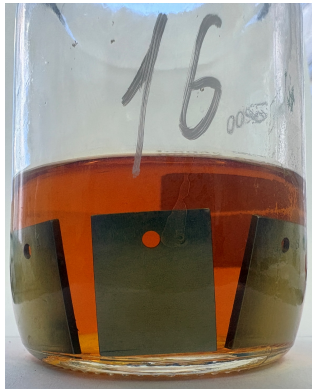
Выдержка в статических условиях

Испытания на U-образных ячейках



ИК 2025 ИК 2024





По результатам проведенных гравиметрических испытаний различных рабочих сред установлено следующее:

1. На всех растворах ингибитора коррозии (РИК) средняя скорость коррозии не превысила нормативного значения в 0,1 мм/год и лежит в интервале 0.003 –0.062 мм/год.

2. Коррозионная агрессивность предоставленных проб метанола лежит в интервале 0.007 – 0.027 мм/год.

3. Присутствие кислорода в рабочем растворе приводит к незначительному увеличению скорости коррозии.

Коррозионные испытания и выдержки



РИК 10 после выдержки при -21°C



РИК 10 после добавления воды



РИК 10 после добавления образцов из стали 09Г2С и выдержки при -21°C, а затем при комнатной температуре



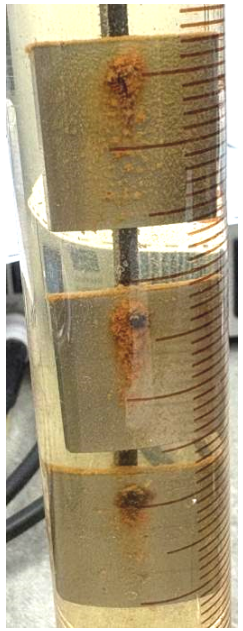
РИК 10 после добавления воды и образцов из стали 09Г2С



РИК 10 после добавления образцов из стали 09Г2С, воды и NaCl

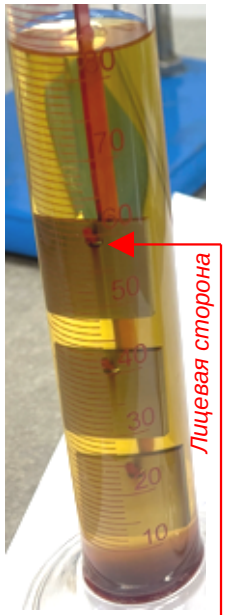
720 ч

Испытательная среда — модельный РИК:
65% метанола,
10% ингибитора коррозии (инг.),
25% раствора соли.
ОСК - 09Г2С



168 ч

Инг. от 2025 г.,
1.5 г/л NaCl



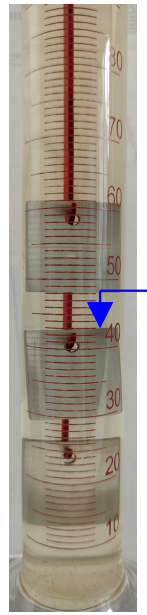
48 ч

Инг. от 2024 г.,
1.5 г/л NaCl



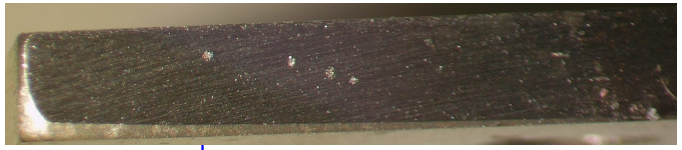
168 ч

Инг. - смесь различных гг.,
1.5 г/л NaCl



168 ч

Инг. 2025 г.,
1.5 г/л $NaHCO_3$





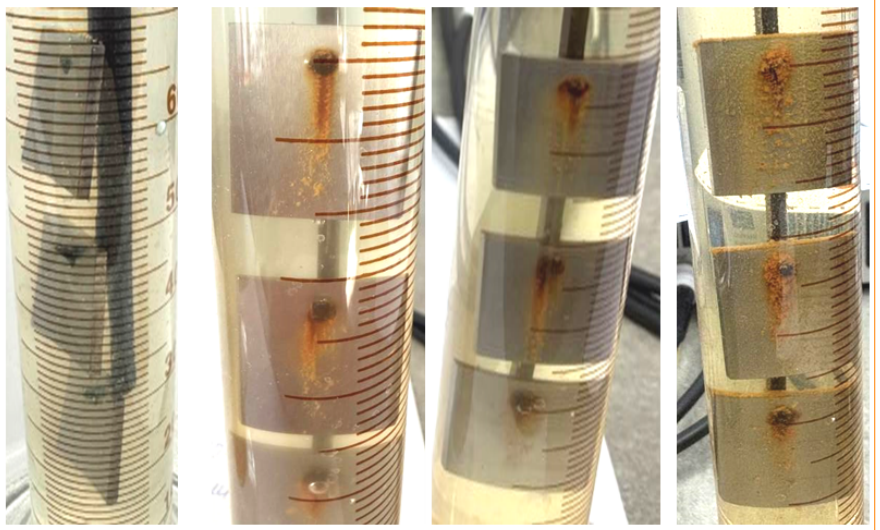
Верхний торец

Лицевая сторона

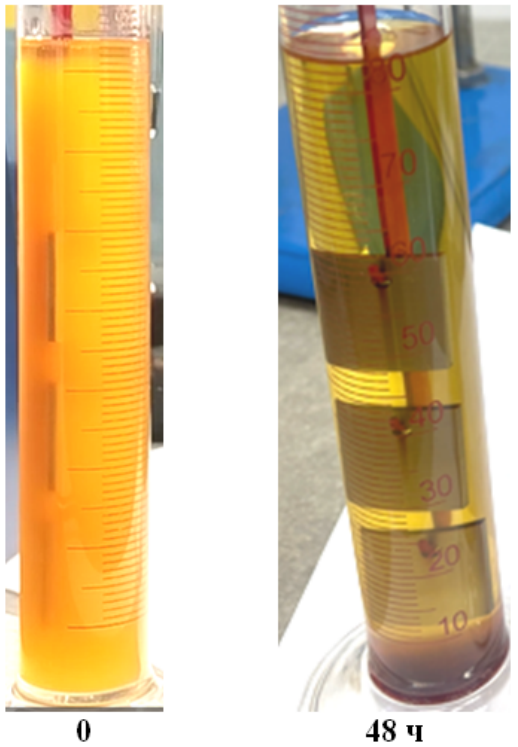
Электронная микроскопия



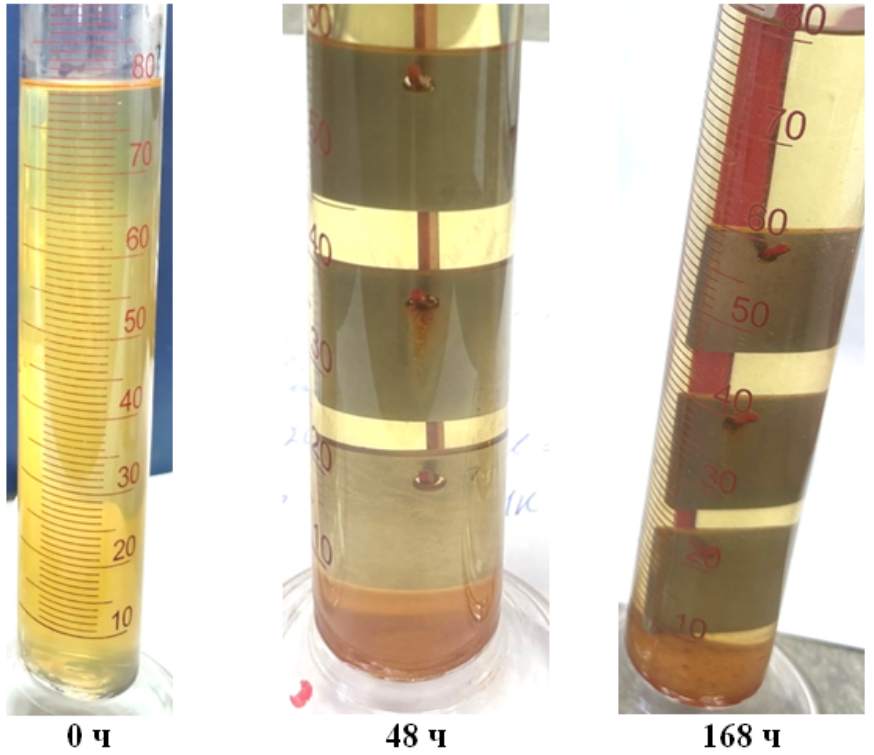
Коррозионные испытания и выдержки



Испытательная среда — модельный РИК:
65% метанола,
10% инг. **2025** г.,
25% раствора 1.5 г/л NaCl.
ОСК - 09Г2С



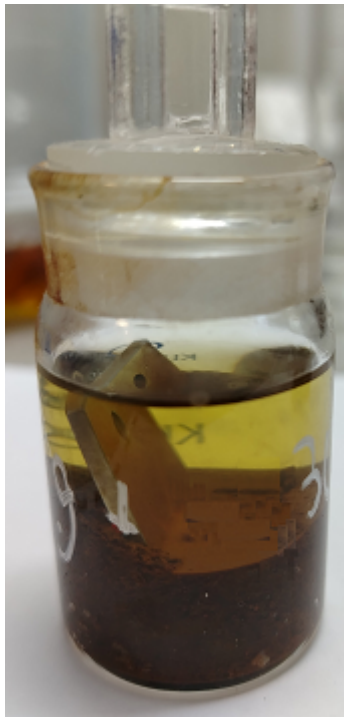
Испытательная среда — модельный РИК:
65% метанола,
10% инг. **2024** г.,
25% раствора 1.5 г/л NaCl.
ОСК - 09Г2С



Испытательная среда — модельный РИК:
65% метанола,
10% инг. **смесь различных гг.**,
25% раствора 1.5 г/л NaCl.
ОСК - 09Г2С

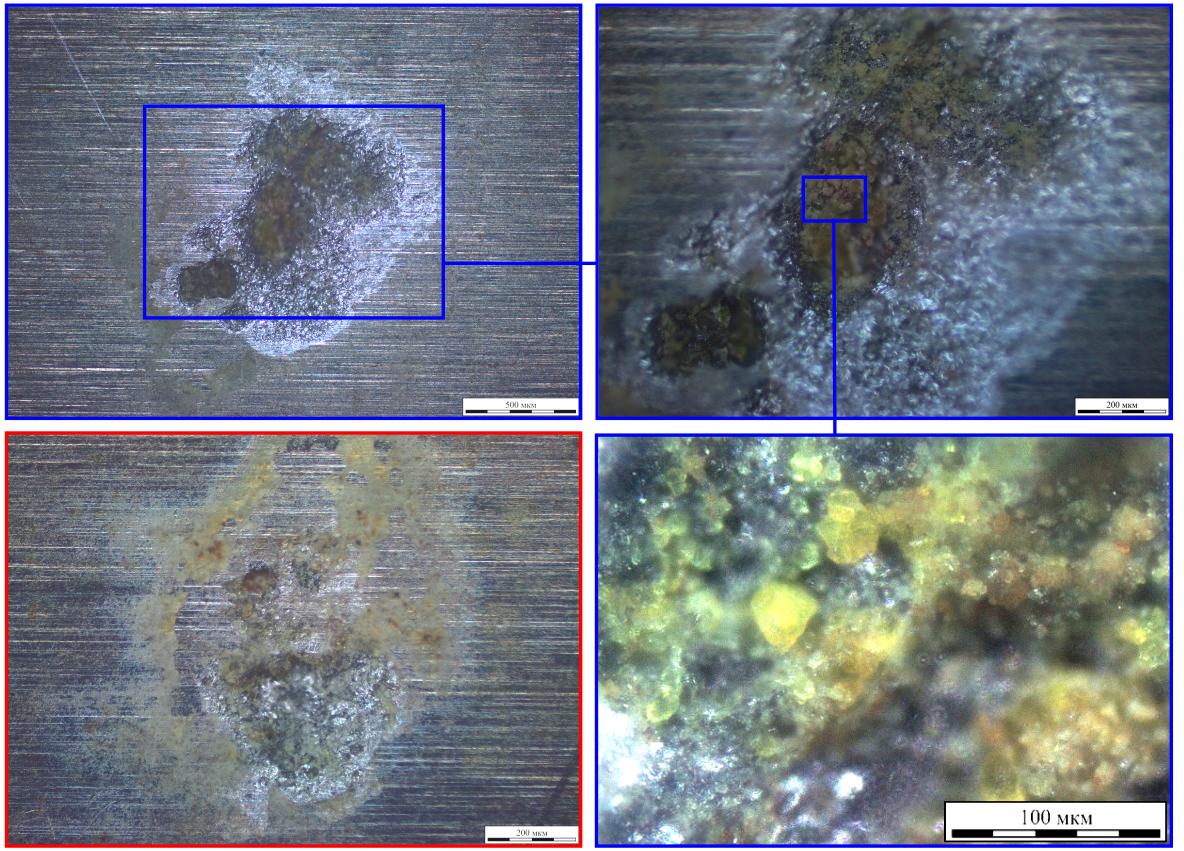
Коррозионные испытания и выдержки

Выдержка ОСК из 09Г2С в РИК под отложениями



120 ч





Оптическая микроскопия

Выводы и рекомендации

По результатам проведенных исследований фрагментов метанолопроводов с коррозионными поражениями, технологических жидкостей и отобранных отложений можно констатировать следующее:

Коррозия метанолопроводов протекает одновременно по нескольким механизмам, но язвенные коррозионные поражения на нижней образующей обусловлены действием органических кислот, образующихся в результате контакта РИК с минерализованной водой.

О случаях присутствия минерализованной воды в системе метанолопроводов говорит:
- характер коррозии сварных швов;
- наличие в составе отложений на внутренней поверхности трубы элементов (Na, K, Cl, Ca), которые могут входить в минеральный состав попутно добываемой воды;
- скачкообразное увеличение плотности образцов РИК.

На необходимость присутствия минерализованной воды для протекания коррозии указывает практически нулевая скорость коррозии в испытаниях с метанолом, РИК и товарной формой ингибитора коррозии.

Спасибо за внимание

Пирожков Павел Александрович, к.х.н.
Ведущий инженер-химик отдела металловедения
ООО «ИТ-Сервис»
Тел.: +7 902 237-78-60
E-mail: pirozhkov@its-samara.com