

УДК 66.08:620.191
DOI 10.48612/ntp/fnha-p4p5-4x6x

ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НОРМАТИВНЫХ ДОКУМЕНТОВ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ СКОРОСТИ СЕРОВОДОРОДНОЙ КОРРОЗИИ

А. Ф. ЧУДАКОВА, С. А. СЫРБУ

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,
Российская Федерация, г. Иваново
E-mail: fedorovna-2021@list.ru, syrbue@yandex.ru

Коррозия металлов представляет собой химический процесс взаимодействия их компонентов с веществами окружающей среды, что приводит к образованию новых химических соединений. Этот процесс является существенной проблемой, вызывающей значительные экономические потери. Для предотвращения коррозии и минимизации её последствий необходимо осуществлять постоянные исследования и разрабатывать эффективные методы борьбы с ней. Для снижения воздействия коррозионной среды необходимо точно оценивать параметры скорости коррозии. Существует множество различных методов и стандартов для определения скорости коррозии (в том числе, гравиметрический или метод измерения изменения массы), каждый из которых имеет свои ограничения и области применения. Выбор адекватного метода может быть затруднен, так как разные подходы могут привести к противоречивым результатам и затруднениям при выборе методики.

Ключевые слова: нефтяные резервуары, сероводородная коррозия; коррозионная стойкость; скорость коррозии; защита от коррозии; сталь.

PROBLEM ISSUES IN THE USE OF REGULATORY DOCUMENTS FOR DETERMINING THE RATE OF HYDROGEN SULFIDE CORROSION

А. Ф. ЧУДАКОВА, С. А. СЫРБУ

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education
«Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation
for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,
Russian Federation, Ivanovo
E-mail: fedorovna-2021@list.ru, syrbue@yandex.ru

Metal corrosion is a chemical process involving the interaction of metal components with environmental substances, resulting in the formation of new chemical compounds. This process is a significant problem, causing significant economic losses. To prevent corrosion and minimize its consequences, ongoing research and the development of effective methods for combating it are essential. To reduce the impact of a corrosive environment, accurate assessment of corrosion rate parameters is essential. Many different methods and standards exist for determining corrosion rate (e.g., gravimetric or mass change methods), each with its own limitations and areas of application. Selecting the right method can be challenging, as different approaches can lead to inconsistent results and confusion when choosing a method.

Key words: oil tanks; hydrogen sulfide corrosion; corrosion resistance; corrosion rate; corrosion protection; steel.

Введение

Резервуары для хранения нефти и нефтепродуктов играют ключевую роль в технологических процессах, осуществляемых на нефтебазах. Одним из негативных факторов технологических процессов хранения и транспортировки нефти является процесс коррозии. Коррозионная агрессивность добываемой продукции обусловлена присутствием минерализованной водной фазы и растворенных в ней

коррозионных газов: CO₂, H₂S и O₂. Коррозия чаще всего проявляется на внутренней поверхности оборудования, используемого для хранения нефти и нефтепродуктов. Нарушение герметичности приводит к преждевременному выходу оборудования из строя, что вызывает значительные расходы на ремонт и замену, а также оказывает негативное воздействие на окружающую среду [1].

Коррозионные поражения представляют собой поверхностные дефекты металлических материалов, приводящие к локальному утончению стенки и образованию продуктов коррозии на поверхности. В зонах локализации дефектов возникает повышенная концентрация напряжений. Поэтому их своевременное обнаружение и устранение критически важны для обеспечения долговечности и надежности конструкций [2]. В связи с этим необходимо осуществлять систематический коррозионный мониторинг, который позволяет точно оценивать скорость коррозионных процессов. На основании полученных данных следует разрабатывать и реализовывать меры по снижению негативного воздействия коррозионной среды на материал, из которого изготовлено технологическое оборудование [3-4].

Российские исследователи активно занимаются разработкой инновационных технологий анткоррозионных покрытий, предназначенных для обеспечения длительной защиты металлических конструкций от коррозионных процессов. В настоящее время изучение проблемы коррозии не теряет своей актуальности. Поэтому, по мнению авторов [5], необходимо формирование новой законодательной базы, которая позволит стимулировать промышленность к их внедрению и будет способствовать развитию инновационных разработок в области анткоррозионных покрытий.

Скорость коррозии зависит от коррозионной стойкости металла, параметров агрессивной среды, наличия и состояния анткоррозионной обработки, конструктивного решения и прочих факторов. Оценка фактического коррозионного износа стальных конструкций, находящихся в эксплуатации, является критически важной для мониторинга их технического состояния, планирования мероприятий по восстановлению, а также для предотвращения аварийных ситуаций, таких как отказы и обрушения [6].

В современных нормативных документах, технической литературе и научных исследованиях вопрос корректного определения коррозионного износа остается недостаточно разработанным. Существующие указания не всегда ясно определяют методы измерения потерь массы металла. Также отсутствует единое мнение относительно представления результатов этих измерений. В связи с этим необходимо обновление соответствующих разделов нормативных документов, регулирующих инструментальную оценку коррозионного износа.

¹ ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. М.: Стандартинформ, 2007. 19 с.

На сегодняшний день нормативно-правовыми документами о защите от коррозии являются:

1. «ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний».

2. «ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости».

Настоящий стандарт¹ устанавливает методы удаления продуктов коррозии с образцов металлов, сплавов, металлических покрытий (далее – образцы) после коррозионных испытаний, применяемые при определении коррозионных потерь по изменению массы образцов.

Другой стандарт² устанавливает методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости металлов и сплавов при различных видах коррозии, таких как питтинговая, межкристаллитная, коррозионное растрескивание и других.

Исходя из вышесказанного целью нашей работы явилась оценка методов определения показателя скорости коррозии образцов стали после коррозионных испытаний, применяемых при определении коррозионных потерь, по изменению массы образцов.

Материалы и методы исследования

Объектом исследования послужила конструкционная сталь марки «Ст3сп». Эта сталь широко применяется в качестве основного материала для производства вертикальных стальных резервуаров (РВС) благодаря своим эксплуатационным характеристикам и широкому распространению в данной отрасли.

Для оценки скорости коррозии были подготовлены образцы из стали размером 50x30x3 мм. Стальные пластины подвергались обезжириванию с использованием растворителя марки «Р4». После этого они обрабатывались механическим способом с применением абразивной бумаги зернистостью Р400. Пластины взвешивались на аналитических весах с точностью $\pm 0,00001$ г, размещались внутри лабораторной установки, где были сымитированы условия паровоздушного пространства резервуара для хранения нефти. Пары нефти образовывались естественным образом вследствие

² ГОСТ 9.908-85 Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы и сплавы. Методы определения показателей коррозии и коррозионной стойкости. М.: ИПК Издательство стандартов, 1999, 34 с.

испарения нефти из емкости, размещенной в установке. Концентрация сероводорода в установке достигалась 2 % об. за счет подачи газа из внешнего источника. Интервалы времени экспонирования образцов стали составляли 8, 19, 35, 60, 77, 92 и 100 дней. По завершении каждого периода образцы извлекали из экспериментальной установки и проводили их взвешивание.

Масса образцов измерялась с применением аналитических весов первого класса точности, оборудованных встроенной калибровкой. Весы позволяют проводить взвешивание в диапазоне от 52 до 120 г с дискретностью показаний 0,00001 и 0,0001 г соответственно.

Для измерения скорости коррозии образцов стали марки «Ст3сп» в заданных условиях среды в свободном пространстве экспериментальной установки размещали пять образцов стали, предварительно подготовленных к испытаниям.

Скорость поверхностной коррозии определяли гравиметрическим методом в соответствии с ГОСТ 9.908-85 и ГОСТ Р 9.907-2007. Суть метода заключается в определении коррозионных потерь с единицы площади поверхности металла в единицу времени.

В зависимости от состояния продуктов коррозии использовали различные варианты гравиметрического метода. Показатель Δm характеризует изменение массы металла в результате реакции, отнесенное к единице площади поверхности образца и к единице времени, и определяется по формуле:

$$\Delta m = \frac{m_0 - m_1}{S \cdot t} \quad (1)$$

где: m_0 – масса образца до испытаний, кг;
 m_1 – масса образца после испытаний, кг;
 S – площадь поверхности образца, м²;
 t – время экспонирования, ч.

Согласно формуле (1), коррозионные процессы способны вызывать как увеличение, так и уменьшение массы исследуемого образца. Изменение массы металла может быть обусловлено либо формированием на его поверхности продуктов коррозии, увеличивающих массу, либо химическим взаимодействием, приводящим к расходу металла и, следовательно, уменьшению его массы. В рамках данного исследования второй подход демонстрирует более высокую эффективность, но требует дополнительных затрат на удаление продуктов реакции без изменения массы основного материала.

Таблица. Растворы и режимы обработки для химического метода удаления продуктов коррозии

C.3.1 ^{a)}	Железо, сталь, чугун	1000 см ³ соляной кислоты (HCl, ρ = 1,19 г/см ³), 20 г оксида сурьмы (III) (Sb ₂ O ₃), 50 г двухпористого олова (II) (SnCl ₂)	1—25 мин	От 20 °C до 25 °C	Раствор сильно потрясти или образец очистить. В некоторых случаях может потребоваться большее время
C.3.2	Железо, сталь, чугун	50 г гидроокиси натрия (NaOH), 200 г гранулированного цинка или кусочков цинка, до 1000 см ³ дистиллированной воды	30—40 мин	От 80 °C до 90 °C	При применении цинка необходимо соблюдать меры по предотвращению образования цинковой пыли, поскольку возможно ее самопроизвольное возгорание на воздухе
C.3.3	Железо, сталь, чугун	200 г гидроокиси натрия (NaOH), 20 г гранулированного цинка или кусочков цинка, до 1000 см ³ дистиллированной воды	30—40 мин	От 80 °C до 90 °C	При применении цинка необходимо соблюдать меры по предотвращению образования цинковой пыли, поскольку возможно ее самопроизвольное возгорание на воздухе
C.3.4	Железо, сталь, чугун	200 г лимоннокислого двузамещенного аммония [(NH ₄) ₂ HC ₆ H ₅ O ₇], до 1000 см ³ дистиллированной воды	20 мин	От 75 °C до 90 °C	—
C.3.5	Железо, сталь, чугун	500 см ³ соляной кислоты (HCl, ρ = 1,19 г/см ³), 3,5 г уротропина (гексаметилентетраамина, C ₆ H ₁₂ N ₄), до 1000 см ³ дистиллированной воды	10 мин	От 20 °C до 25 °C	В некоторых случаях может потребоваться большее время
C.3.6	Стали низколегированные и среднелегированные	100 см ³ серной кислоты (H ₂ SO ₄ , ρ = 1,84 г/см ³), 5 г ингибитора (тиомочевина или β-нафтол хинолиновый), до 1000 см ³ дистиллированной воды	10—30 мин	20 °C	—

Формирование на поверхности образцов рыхлого, легко отслаивающегося слоя продуктов коррозии затруднило точное измерение прироста массы. В связи с этим была применена стандартная методика²⁷ удаления продуктов коррозии. Согласно ГОСТ 9.907-2007 одним из методов удаления продуктов коррозии является химический. Сущность метода заключалась в растворении продуктов коррозии на поверхности образцов с использованием растворов, состав которых приведен в указанном ГОСТ, и последующем удалении продуктов растворения. Потерю массы металла определяли по разности масс испытуемых образцов стали до и после травления. Состав раствора и режим травления выбирали по таблице и применяли в соответствии с требованиями к материалу.

Травильные растворы для удаления продуктов коррозии зачастую химически агрессивны и могут растворять металл, поэтому в качестве травильного раствора был выбран раствор соляной кислоты с уротропином, так как это позволяет одновременно растворять продукты коррозии и защищать поверхность металла от агрессивного воздействия кислоты. Уротропин действует как ингибитор коррозии, замедляя или предотвращая разрушение самого металла. После травления образец промывали проточной водой, обрабатывали этиловым спиртом и высушивали с помощью фильтровальной бумаги.

Результаты исследования и их обсуждение

С использованием формулы 1 и экспериментальных данных по изменению массы образцов определили значения скорости коррозии стали на каждом этапе экспонирования согласно требованиям ГОСТ 9.908-85. На рис. 1 и 2 представлены экспериментально полученные зависимости скорости поверхностной коррозии образцов стали от времени их экспонирования в лабораторной установке, имитирующей паро-воздушное пространство резервуара. Зависимость, приведенная на рис. 1, получена на основании экспериментальных данных по приросту массы образцов стали в процессе протекания сероводородной коррозии. Зависимость, представленная на рис. 2, получена на основании экспериментальных данных по убыли массы образцов стали в процессе протекания сероводородной коррозии.

Как видно из рис.1 и 2, использование обоих подходов показывает, что максимальная скорость поверхностной коррозии стали наблюдается после 8-ми суток экспонирования образцов в лабораторной установке. Однако, следует отметить, что величины скорости равномерной коррозии, определенные с использованием разных подходов, отличаются в 7,33 раза. Более высокие значения скорости поверхностной коррозии образцов стали, определяемые по убыли массы Δm , позволяют рекомендовать использование указанного подхода в качестве наиболее корректного.

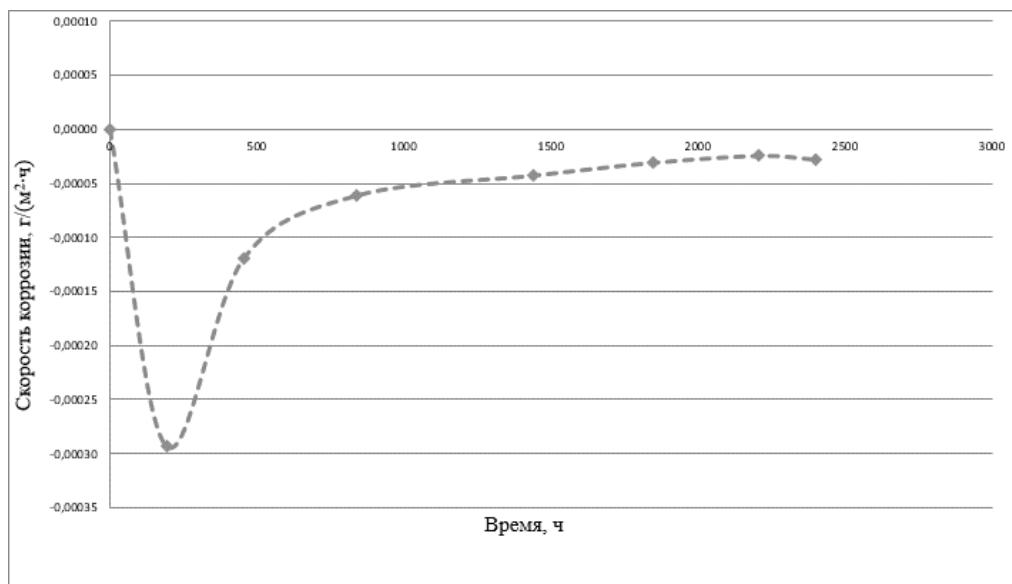


Рис. 1. Зависимость скорости поверхностной коррозии стали от времени экспонирования образцов в лабораторной установке, полученная с использованием экспериментальных данных по приросту массы образцов стали

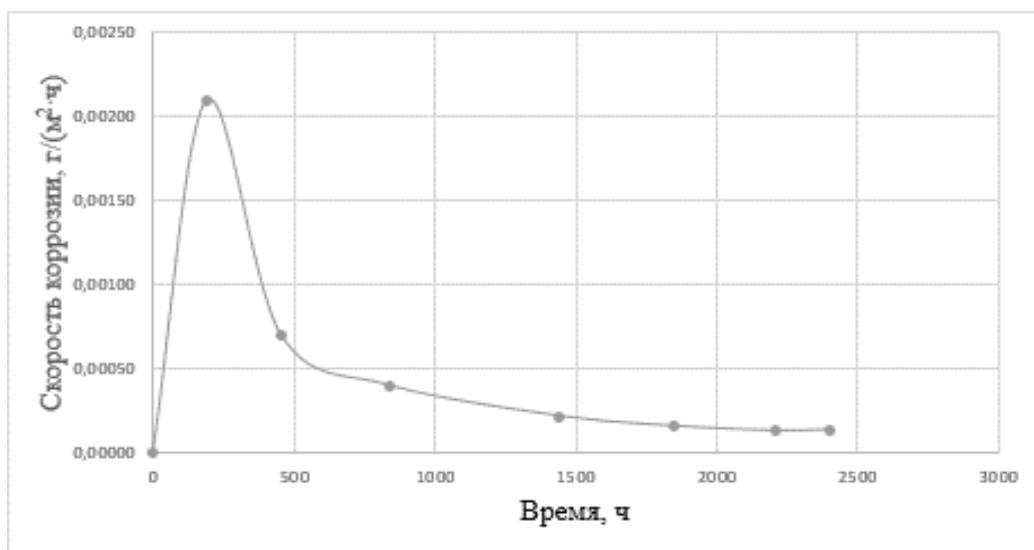


Рис. 2. Зависимость скорости поверхностной коррозии стали от времени экспонирования образцов в лабораторной установке, полученная с использованием экспериментальных данных по убыли массы образцов стали

На наш взгляд, использование подхода определения величины Δm по приросту массы образцов, сопряжено с определенными проблемами. К ним можно отнести неравномерность коррозионного разрушения и отложение продуктов коррозии. Указанные процессы могут как увеличить массу образца, так и создать защитный слой, «маскируя» истинную скорость коррозии. Также на результаты эксперимента могут повлиять факторы окружающей среды и состояние поверхности металла.

Таким образом, к недостаткам указанного подхода можно отнести следующие.

- Неверное определение прироста массы: коррозионные отложения увеличивают массу образца, при этом, разрушения самого металла не происходит.
- Образование защитной пленки: со временем продукты коррозии могут создать на поверхности металла защитный слой, который замедляет или останавливает дальнейшую коррозию, что приводит к заниженным показателям скорости коррозии при длительных испытаниях.
- Различная плотность продуктов коррозии: плотность отложений может быть непостоянной в разных точках объекта, что делает точные расчеты по изменению массы затруднительными.
- Неравномерное распределение продуктов коррозии: коррозия редко происходит равномерно по всей поверхности. Прирост массы может быть нерепрезентативным для характеристики общей скорости коррозии, если значительная часть образца остается незатронутой.

• Различная чувствительность процесса коррозии к влиянию среды на различных стадиях процесса: на начальном этапе, когда коррозия только начинается, прирост массы может быть минимальным или незаметным, даже если процесс уже активно развивается.

Существуют проблемы и при определении скорости коррозии по убыли металла. Они заключаются в неоднородности процесса коррозии, влиянии внешних факторов на скорость потери массы, возможной зависимости потери массы от состава травильного раствора. Методика может быть точной только при равномерном протекании процесса и постоянстве всех условий.

Заключение

На основе проведенного исследования можно сделать вывод о том, что определение скорости поверхностной коррозии несмотря на его методическую сложность не предоставляет полной и окончательной информации о процессах износа оборудования нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий от североводородной коррозии. Поэтому выводы об эксплуатационных характеристиках оборудования нефтехимических предприятий можно делать только на основании комплекса исследований.

Проблемы использования нормативных документов по определению скорости коррозии включают в себя неполное отражение реальных условий, недостаточную унификацию, сложность адаптации к конкретным средам и невозможность учета всех влияющих факторов. В результате может произойти ошибочная

оценка коррозионного износа и прогнозирования срока службы технологического оборудования. Таким образом, обновление стандартов может помочь не только более точно и оперативно оценивать скорость коррозии, но и окажет помощь в разработке эффективных методов

антикоррозионной защиты оборудования, что позволит снизить эксплуатационные расходы, уровень пожарной опасности, связанной с образованием пирофорных отложений, а также увеличить срок его службы.

Список литературы

1. Определение скорости локальной коррозии насосно-компрессорных труб как необходимый элемент коррозионного мониторинга / Е. А. Вторенко, И. В. Валеюканин, О. А. Латыпов [и др.] // Экспозиция Нефть Газ. 2024. № 4(105). С. 40–44. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-4-40-44.

2. Исанбердина Л. Р. Коррозионные повреждения стальных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов // Технологии техносферной безопасности. 2016. № 2(66). С. 199–203.

3. Митрофанов А. С. Защита резервуаров для хранения нефти от образования пирофорных отложений с использованием композитных материалов: дис. ... канд. техн. наук: 2.10.1. Иваново, 2023. 135 с.

4. Возможности использования полимерных композиционных материалов для защиты технологического оборудования для хранения нефти от образования пирофорных отложений / С. А. Сырбу, А. С. Митрофанов, Н. А. Торшинина [и др.] // Химическая физика. 2025. Т. 44, № 11. С. 105–115. DOI: 10.7868/S3034612625110122.

5. Абдиев Д. А. Исследование промышленной безопасности систем транспортировки опасных продуктов (на примере ФБУ «НТЦ Энергобезопасность»): маг. дис. 20.04.01. Тольятти, 2019. 69 с.

6. Федотов С. Д., Ульбин А. В., Шабров Н. Н. О методике определения коррозионного износа стальных конструкций // Инженерно-строительный журнал. 2013. № 1(36). С. 12–20. DOI: 10.5862/MCE.36.2.

the rate of local corrosion of tubing as an essential element of corrosion monitoring] / E. A. Vtorenko, I. V. Valekzhanin, O. A. Latypov [et al.]. *Ekspositsiya Neft' Gaz*, 2024, vol. 4(105), pp. 40–44. DOI: 10.24412/2076-6785-2024-4-40-44.

2. Isanberdina L. R. Korrozionnye povrezhdeniya stal'nyx rezervuarov dlya xraneniya nefti i nefteproduktov [Corrosion damage to steel tanks for storing oil and petroleum products]. *Tekhnologii texnosfernoj bezopasnosti*, 2016, vol. 2 (66), pp. 199–203.

3. Mitrofanov A. S Zashchita rezervuarov dlya xraneniya nefti ot obrazovaniya pirofornyx otlozhennyj s ispol'zovaniem kompozitnyx materialov. Diss. kand. tekhn. nauk [Protection of oil storage tanks from pyrophoric deposits using composite materials. Cand. tech. sci. diss.]. Ivanovo, 2023. 135 p.

4. Vozmozhnosti ispol'zovaniya polimernyx kompozicionnyx materialov dlya zashchity texnologicheskogo oborudovaniya dlya xraneniya nefti ot obrazovaniya pirofornyx otlozhennyj [Possibilities of using polymer composite materials to protect process equipment for oil storage from the formation of pyrophoric deposits] / S. A. Sirbu, A. S. Mitrofanov, N. A. Torshinina [et al.]. *Khimicheskaya fizika*, 2025, vol. 44, issue 11, pp. 105–115. DOI: 10.7868/S3034612625110122.

5. Abdiev D. A. Issledovanie promyshlennoj bezopasnosti sistem transportirovki opasnyx produktov (na primere FBU «NTCz Energobezopasnost»). Mag. Diss [Research on the industrial safety of hazardous product transportation systems (using the example of FBU STC Energobezopasnost). Mag. diss.]. Tolyatti, 2019. 69 p.

6. Fedotov S. D., Ulybin A. V., Shabrov N. N. O metodike opredeleniya korrozionnogo iznosa stal'nyx konstrukcij [On the method of determining the corrosion wear of steel structures] / *Inzhenerno-stroitel'nyj zhurnal*, 2013, vol. 1 (36), pp. 12–20. DOI: 10.5862/MCE.36.2.

References

1. Opredelenie skorosti lokal'noj korrozii nasosno-kompressornyx trub kak neobxodimiy element korrozionnogo monitoringa [Determining

Чудакова Анастасия Федоровна

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

адъюнкт адъюнктуры

E-mail: fedorovna-2021@list.ru

Chudakova Anastasia Fedorovna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

adjunct of post-graduate courses

E-mail: fedorovna-2021@list.ru

Сырбу Светлана Александровна

Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России,

Российская Федерация, г. Иваново

доктор химических наук, профессор

заведующий кафедрой естественнонаучных дисциплин

E-mail: syrbue@yandex.ru

Syrbu Svetlana Aleksandrovna

Federal State Budget Educational Establishment of Higher Education «Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters»,

Russian Federation, Ivanovo

Doctor of chemical sciences, professor

Head of the Department of Natural Sciences

E-mail: syrbue@yandex.ru