

Problemy korozyjne w przemyśle rafineryjnym

Corrosion problems in the refinery industry

Stefan Ptak, Kamil Pomykała

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Problemy korozji atmosferycznej i korozji związanej z oddziaływaniem różnych mediów w procesach technologicznych oraz towarzysząca im ochrona antykorozyjna metali występują we wszystkich dziedzinach techniki. Korozja atmosferyczna powoduje największe straty ekonomiczne spośród wszystkich znanych rodzajów korozji, a podstawowe znaczenie dla jej przebiegu ma tlen, który jako akceptor elektronów wywiera zasadniczy wpływ na korozję metali. Następnym czynnikiem mającym wpływ na korozję jest woda, która gromadzi się na powierzchni metali. Obecność ciekłej warstewki wody na powierzchni metalu powoduje absorpcję obecnych w atmosferze agresywnych substancji korozyjnych i znaczne przyspieszenie korozji. Kolejnym związkem chemicznym mającym wpływ na korozję jest dwutlenek węgla, który charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie, przez co tworzy z zawartą w powietrzu wodą roztwory kwaśne. Spośród czynników fizycznych podstawowe znaczenie dla przebiegu atmosferycznej korozji metali mają temperatura i jej zmiany oraz ruch powietrza. Korozja powoduje niszczenie materiałów pod wpływem chemicznej lub elektrochemicznej reakcji z otaczającym środowiskiem i/lub na skutek działania mikroorganizmów, a biorąc pod uwagę geometrię i umiejscowienie obszarów zmian korozyjnych oraz uwarunkowania zachodzących zjawisk wyróżnia się różne rodzaje korozji. Zjawisko korozji jest wszechobecnym zagrożeniem wpływającym na prace instalacji technologicznych zarówno rafinerii, jak i powiązanych z nią zakładów petrochemicznych. Korozja jest ogólnie definiowana jako stopniowe niszczenie materiałów zachodzące między ich powierzchnią a otaczającym środowiskiem. Koncerny rafineryjne i petrochemiczne na ochronę przeciwkorozyjną przeznaczają ogromne środki finansowe, jako że niekontrolowana korozja instalacji technologicznych prowadzi do znacznych strat w produkcji oraz do wzrostu kosztów utrzymania i napraw. W artykule scharakteryzowano powstawanie korozji atmosferycznej i korozji związanej z przerobem ropy naftowej w instalacjach technologicznych. Opisano rodzaje korozji i mechanizm jej powstawania. Zaprezentowane zostały sposoby zapobiegania korozji w instalacjach technologicznych przerobu ropy naftowej – ze szczególnym uwzględnieniem ochrony antykorozyjnej związanej ze stosowaniem inhibitorów korozji do ciągłego dozowania. W dalszej części artykułu, na przykładzie dwóch instalacji, przedstawiono sposoby ochrony antykorozyjnej przy użyciu inhibitorów korozji oraz metodyki badań analitycznych procesów korozji.

Słowa kluczowe: korozja, zjawisko korozji, korozja atmosferyczna, korozja w rafineriach.

ABSTRACT: The problems of atmospheric corrosion and corrosion related to the impact of various media in technological processes and the accompanying anti-corrosion protection of metals occur in all fields of technology. Atmospheric corrosion causes the greatest economic losses among all known types of corrosion, and fundamental to the course of atmospheric corrosion is oxygen, which as an electron acceptor has a major influence on the corrosion of metals. Electrochemical corrosion processes cannot occur without oxygen. Another factor influencing corrosion is water accumulating on the surface of metals. The presence of a liquid layer of water on the metal surface causes the absorption of aggressive corrosive substances present in the atmosphere and a significant acceleration of the corrosion rate. Another chemical compound that affects corrosion is carbon dioxide, which is highly soluble in water and forms acidic solutions with the water in the air. Among the physical factors, temperature and its changes, as well as air movement are of fundamental importance for the course of atmospheric corrosion of metals. Corrosion causes destruction of materials as a result of chemical or electrochemical reactions with the surrounding environment and/or as a result of the action of microorganisms, and taking into account the geometry and location of the areas of corrosion changes and the conditions of the occurring phenomena, different types of corrosion are distinguished. The phenomenon of corrosion presents a ubiquitous threat, affecting the running of technological installations of both refineries and related petrochemical plants. Corrosion is generally defined as the gradual deterioration of materials between their surface and the surrounding environment. Refining and petrochemical concerns spend enormous financial resources on anti-corrosion protection as uncontrolled corrosion of technological installations leads to significant production losses and an increase in maintenance and repair costs. The article describes the formation of atmospheric corrosion and corrosion associated with the processing of crude oil in technological installations. The types of corrosion and the mechanism of its formation are described. Ways of preventing corrosion in technological installations of crude oil processing are presented, with particular emphasis on corrosion protection related to the use

Autor do korespondencji: S. Ptak, e-mail: stefan.ptak@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 28.12.2021 r. Zatwierdzono do druku: 05.04.2022 r.

of corrosion inhibitors for continuous dosing. In the further part of the article, on the example of two installations, methods of anti-corrosion protection using corrosion inhibitors and methodologies for analytical testing of corrosion processes are presented.

Key words: corrosion, corrosion phenomenon, atmospheric corrosion, corrosion in refineries.

Wstęp

W przemyśle rafineryjnym występuje zjawisko korozji atmosferycznej oraz nie mniej ważnej korozji w instalacjach technologicznych podczas przetwarzania ropy naftowej. Przyczyny obecności korozji w ciągach technologicznych w rafineriach zależą od rodzaju i składu chemicznego przetwarzanej ropy naftowej, specyfiki procesów rafineryjnych, właściwości fizykochemicznych strumieni węglowodorowych oraz od parametrów procesowych, w tym temperatury, ciśnienia i szybkości przepływu, jak również rodzaju i składu chemicznego materiałów konstrukcyjnych.

Korozja atmosferyczna powoduje największe straty ekonomiczne spośród wszystkich znanych rodzajów korozji (Głuszko, 2008). Na przebieg jej procesów zasadniczy wpływ ma skład chemiczny atmosfery, w tym głównie jej zanieczyszczenia przemysłowe oraz parametry klimatyczne. Wśród naturalnych składników atmosfery podstawowe znaczenie dla przebiegu korozji mają (Barton, 1976; Głuszko, 2008):

- tlen, który jako składnik atmosfery o dużej prężności parcjalej (około 20% całkowitego ciśnienia atmosferycznego) oraz jako akceptor elektronów wywiera zasadniczy wpływ na korozję metali. Szczególnie aktywny w procesach korozyjnych jest ozon, którego stężenie w powietrzu zawiera się w granicach 10–50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$;
- woda, będąca trzecim pod względem zawartości składnikiem atmosfery, który w odróżnieniu od pozostałych charakteryzuje się zmiennym, zależnym od czasu i miejsca stężeniem, a dodatkowo występuje w różnych stanach skupienia i postaciach (śnieg, szron, lód, mgła, deszcz lub para wodna). Woda gromadzi się na powierzchni metali nie tylko poprzez opady atmosferyczne, lecz także poprzez procesy kondensacji i adsorpcji pary wodnej, dlatego przy określeniu jej roli w procesach korozyjnych w danych warunkach atmosferycznych należy brać pod uwagę: ilość opadów atmosferycznych w ciągu roku [mm], średnią wilgotność względną powietrza [%] oraz temperaturę [°C]. Czynniki te determinują długość tzw. czasu zwilżania powierzchni metalu. Obecność ciekłej warstewki wody na powierzchni metalu powoduje absorpcję obecnych w atmosferze agresywnych substancji korozyjnych i znaczne przyspieszenie korozji. Z tego względu obecność wody na powierzchni metalu prowadzi do wytworzenia warstwy elektrolitu, który umożliwia przebieg procesów elektrochemicznych

odpowiedzialnych za atmosferyczną korozję metali. W praktyce przyjmuje się, że cienka warstwa elektrolitu na powierzchni metalu występuje po przekroczeniu tzw. krytycznej wilgotności względnej powietrza, wynoszącej według źródeł literaturowych 70–80% (Grossman, 1978; Głuszko, 2008). Ponadto podczas eksploatacji urządzeń w warunkach atmosferycznych, gdy wilgoć z powietrza przenika do wnętrza konstrukcji metalowych oraz w szczeliny pomiędzy elementami konstrukcyjnymi, już niewielkie zmiany temperatury prowadzą do kondensacji i wykraplania się wody w stopniu umożliwiającym przebieg korozji. Zjawisko to występuje już przy wilgotności względnej powietrza znacznie poniżej jej wartości krytycznej (Schulz, 1999; Głuszko, 2008);

- dwutlenek węgla, którego stężenie jako naturalnego składnika atmosfery wynosi około 2–10% i który charakteryzuje się wysoką rozpuszczalnością w wodzie (0,232 g CO_2 w 100 g H_2O w temperaturze 10°C), przez co tworzy z zawartą w powietrzu wodą roztwory kwaśne o pH 5,0–5,6. Odgrywa on więc ważną rolę w procesach atmosferycznej korozji metali, a w szczególności cynku i miedzi, przyczyniając się do tworzenia ochronnych warstw produktów korozji na powierzchniach tych metali (Głuszko, 2008).

Spośród czynników fizycznych podstawowe znaczenie dla przebiegu atmosferycznej korozji metali mają temperatura i jej zmiany oraz ruch powietrza. W temperaturach ujemnych procesy korozji atmosferycznej metali są w praktyce wyraźnie mniejsze. Wzrost temperatury powietrza w dodatnim zakresie jej wartości zwiększa w niewielkim stopniu szybkość reakcji chemicznych odpowiedzialnych za przebieg procesów korozji atmosferycznej. Natomiast dobowe zmiany temperatury wywierają znaczący wpływ na szybkość korozji metali poprzez wydłużanie czasu zwilżania, wynikającego z kondensacji wody na korodującej powierzchni.

Wiatry powodujące gwałtowne przemieszczanie się mas powietrza o zróżnicowanej wilgotności względnej i temperaturze mogą również znacząco wpływać na czas zwilżania powierzchni metalu. Ponadto w atmosferze nadmorskiej przyczyniają się do rozprzestrzeniania aerozolu wody morskiej, a w środowiskach przemysłowych i miejsko-przemysłowych przenoszą zanieczyszczenia gazowe i pyły na znaczne odległości od źródeł ich emisji.

Atmosfera ziemską zanieczyszczana jest różnorodnymi substancjami pochodzącymi ze źródeł naturalnych i prze-

mysłowych, które ulegają różnym wtórnym przemianom chemicznym i fotochemicznym. Zanieczyszczenia pierwotne i wtórne osadzają się na powierzchniach metali korodujących poprzez depozycję „suchą” i „mokrą”. Depozycja „sucha” oznacza nanoszenie i powierzchniową adsorpcję zanieczyszczeń bez udziału wilgoci atmosferycznej. Dominuje ona wewnątrz pomieszczeń i w silnie zanieczyszczonych obszarach w pobliżu źródeł emisji (Van Oeteren, 1980). Zdecydowanie większa ilość zanieczyszczeń atmosferycznych nanoszona jest na powierzchnie metali w procesie depozycji „mokrej”. Termin ten odnosi się do transportu zanieczyszczeń rozpuszczonych w zawartej w powietrzu wilgoci (Van Oeteren, 1980; Głuszko, 2008; Marcus, 2011; Harrison, 2014).

Większość zanieczyszczeń występujących w atmosferze przyspiesza korozję. Zanieczyszczeniami są:

- cząstki stałe, np. kurz, piasek, pył węglowy, sadza, związki chemiczne w postaci cząstek rozpylonych w powietrzu, np. siarczany amonu itp.;
- cząstki ciekłe, np. mgła, para wodna nasycona gazami lub związkami chemicznymi;
- gazy, np. dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, siarkowodór, chlorowodór, amoniak, tlenki azotu itp. (Surowska, 2002).

Cząstki stałe, osiadając na konstrukcjach, mogą powodować mechaniczne niszczenie warstwy ochronnej lub stanowić ośrodki kondensacji wilgoci.

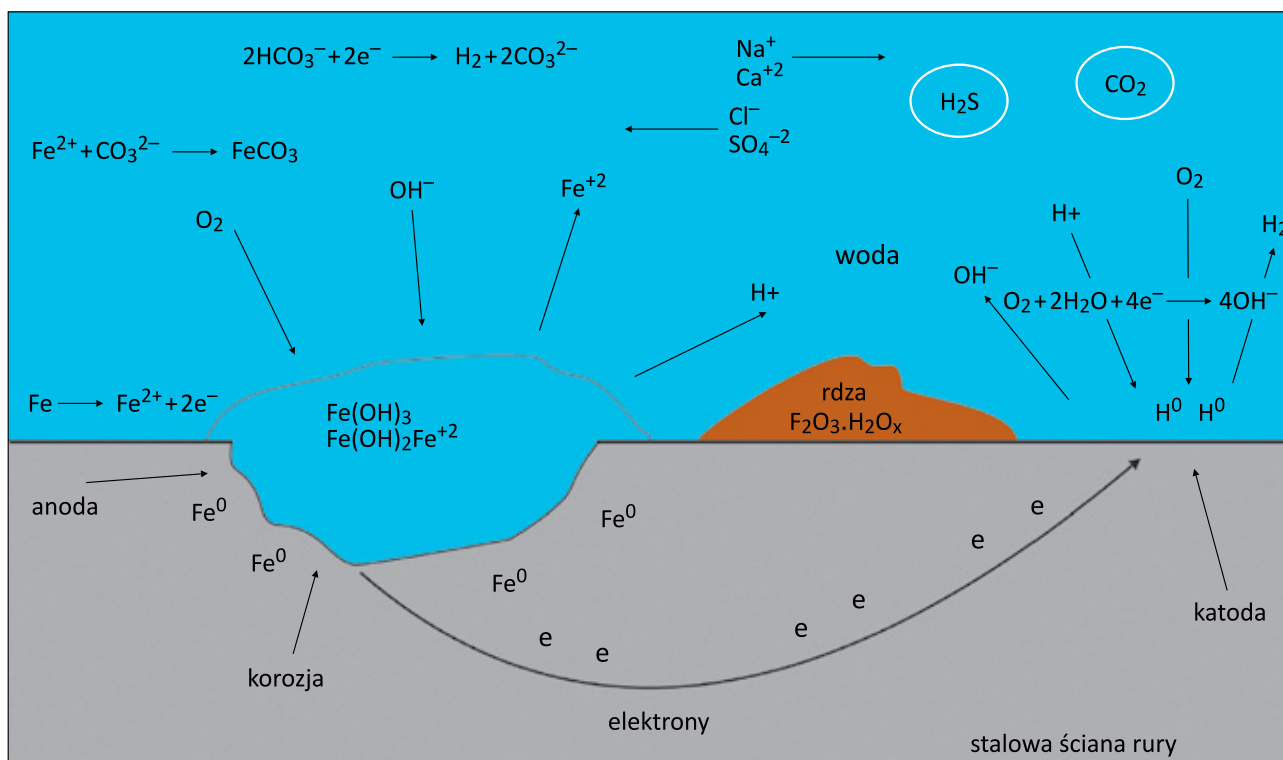
Zanieczyszczenia ciekłe oraz gazy rozpuszczone w warstwie wody pokrywającej powierzchnię metalu zwiększają stężenie i agresywność elektrolitu. Za najbardziej szkodliwe zanieczyszczenia w aspekcie zagrożenia korozją uważane są dwutlenek siarki oraz siarczany amonu (Surowska, 2002).

W zakładach rafineryjnych i petrochemicznych stosuje się szereg zabezpieczeń chroniących przed korozją atmosferyczną, np. farby antykorozyjne, używane głównie do malowania zbiorników magazynowych, lakierowe powłoki ochronne, powodujące odcięcie dostępu tlenu i wody do powierzchni metalu, budowanie instalacji technologicznych ze specjalnych rodzajów stali.

Rodzaje korozji

Biorąc pod uwagę geometrię i lokalizację obszarów zmian korozyjnych oraz uwarunkowania zachodzących zjawisk, można wyróżnić następujące podstawowe rodzaje korozji (Surowska, 2002):

- korozję ogólną (równomierną);
- korozję międzykrystaliczną;
- korozję wżerową (ang. *pitting*);
- korozję selektywną;
- pękanie korozyjne;



Rysunek 1. Przedstawienie graficzne mechanizmu korozyjnego powierzchni stalowej z udziałem wody i tlenu (Farahbod, 2012; Moreno et al., 2019)

Figure 1. Graphical presentation of the corrosion mechanism of the steel surface with the participation of water and oxygen (Farahbod, 2012; Moreno et al., 2019)

- korozję wodorową;
- korozję szczelinową;
- korozję gazową (wysokotemperaturową).

Korozja elektrochemiczna przebiega z udziałem wody oraz tlenu jako depolaryzatora. Na powierzchni metalu zachodzą wówczas równocześnie dwa procesy: anodowy i katodowy. W procesie anodowym następuje utlenianie metalu, tzn. jego przejście ze stanu metalicznego w stan jonowy. Proces katodowy przebiega natomiast, w zależności od pH środowiska, w dwojaki sposób. W środowisku kwaśnym następuje katodowa redukcja jonów wodorowych z wydzielaniem wodoru, natomiast w środowisku obojętnym i zasadowym – katodowa redukcja tlenu w roztworze wodnym, z utworzeniem jonów wodorotlenowych. Produkty korozji na powierzchni metalu powstają na granicy obszarów anodowych i katodowych w wyniku zachodzących wtórnych reakcji chemicznych (Głuszko, 1997).

Schemat procesu powodujący powstawanie korozji wżerowej i/lub powierzchniowej w środowisku wodnym w obecności tlenu przedstawiono poglądowo na rysunku 1 (Farahbod, 2012; Moreno et al., 2019).

Korozja związana z przerobem ropy naftowej

Zjawisko korozji jest poważnym zagrożeniem dla instalacji pracujących w rafineriach. Korozja polega na stopniowym niszczeniu materiałów zachodzącym między ich powierzchnią a otaczającym środowiskiem. Firmy na całym świecie przeznaczają ogromne środki finansowe na przeciwdziałanie korozji. Korozja powoduje znaczne straty w produkcji i wzrost kosztów utrzymania, np. przyczyniając się do uszkodzenia instalacji technologicznych i ich elementów, takich jak zawory, manometry czy inne wyposażenie, może również powodować wycieki, co wiąże się z dużymi kosztami środowiskowymi i finansowymi. Wszystko to może skutkować nieprzewidzianymi przestojami na naprawy i wiązać się z koniecznością wymiany uszkodzonych elementów (Wolf et al., 2015). Z tego względu korzysta się z technologii zwiększających odporność instalacji produkcyjnych na korozję, wśród których można wymienić używanie drogich stopów stali czy wykonywanie na metalowych powierzchniach powłok ochronnych lub zabezpieczeń katodowych.

Pomimo zagrożeń wynikających z dużej podatności na korozję jednym z najważniejszych stopów, stosowanym do budowy większości instalacji rafineryjnych i ciągów technologicznych ze względu na koszty, jest stal węglowa. Stal węglowa jest bardzo niestabilna w środowisku kwaśnym, obniżającym odporność na korozję metalowych powierzchni. Szybkość korozji gwałtownie wzrasta, gdy pH spada poniżej 7 (Kurita Europe).

Aby zmniejszyć szybkość korozji metali w instalacjach technologicznych do przerobu ropy naftowej, stosuje się inhibitory korozji. Inhibitory korozji są to substancje, które dodane w małych stężeniach do środowisk wilgotnych powodują zmniejszanie szybkości korozji w wyniku zahamowania procesu anodowego, katodowego lub obu równocześnie (Surowska, 2002). Inhibitory zmniejszające korozję metali można podzielić na cztery rodzaje: inhibitory nieorganiczne, inhibitory organiczne, inhibitory środków powierzchniowo czynnych oraz inhibitory materiałów mieszanych.

W instalacjach do przerobu ropy naftowej jako inhibitory powszechnie używane są związki powierzchniowo czynne ze względu na wysoką skuteczność hamowania korozji, niską cenę, małą toksyczność i stosunkowo łatwą produkcję (Al-Sabagh et al., 2012).

W przemyśle naftowym znane jest stosowanie inhibitorów takich jak związki azotowe, tj. czwartorzędowe sole amonowe, aminy, amidy, a także aminokwasy, organiczne kwasy polikarboksylowe, a zwłaszcza znane jest wykorzystywanie jako inhibitorów korozji imidazolin tłuszczowych i amin tłuszczowych (Mandal et al., 2019).

Zastosowane inhibitory korozji mają na celu kontrolowanie szybkości korozji metali w wielu różnych mediach i warunkach. Interakcja między aktywnym składnikiem inhibitora a metalową powierzchnią odgrywa decydującą rolę w jego efektywnym działaniu. Wspomniane oddziaływanie zależy głównie od właściwości chemicznych związku czynnego, a tym samym od jego struktury molekularnej, od właściwości fizycznych i chemicznych metalu oraz od jego oddziaływania z otaczającym medium (Wolf et al., 2015).

W rafineriach niestosujących inhibitorów korozji szybkość korozji stalowych elementów instalacji może wynosić od 1 mm do kilku milimetrów na rok, a w przypadku stali węglowych nawet do 10 mm/rok, w zależności od jakości przerabianego surowca i warunków pracy. Oprócz pomiaru szybkości korozji w rafineriach oceniany jest również stopień nawodorowania stali, ilość tworzących się osadów oraz obecność wżerów i pęknięć elementów konstrukcyjnych (Gaździk, 2016).

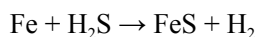
Rodzaje substancji powodujących korozję

Korozja jest to niszczenie materiałów pod wpływem chemicznej lub elektrochemicznej reakcji z otaczającym środowiskiem i/lub na skutek działania mikroorganizmów (Gaździk et al., 2019).

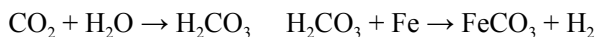
Ropie naftowej zawsze towarzyszy woda produkcyjna. Wydobywana ropa zawiera różne ilości wody, w zależności od złoża. W jej składzie znajdują się także sole nieorganiczne, takie jak: chlorki (sodu, potasu, wapnia, magnezu), siarczany

(sodu, potasu, magnezu) i węglany. Obecność wody i soli jest przyczyną korozji urządzeń procesowych podczas przerobu ropy naftowej. W roztworach zawierających sole nieorganiczne zachodzą procesy korozji elektrochemicznej, spowodowane działaniem ogniw galwanicznych tworzących się między spasywowaną powierzchnią metalu a powierzchnią, która tej warstewki nie posiada. Efektem korozji elektrochemicznej są wżery korozyjne (Gaździk, 2016; Gaździk et al., 2019).

Korozja wynikająca z oddziaływania siarkowodoru w ropie naftowej nazywana jest korozją „kwaśną”. Siarkowodor podczas przerobu ropy naftowej uwalnia się, rozpuszczając w wodzie i obniżając jej pH, co powoduje bardzo agresywną korozję. Przyczyną uwalniania się siarkowodoru są również reakcje rozkładu organicznych związków siarki. W wyniku reakcji siarkowodoru z żelazem powstaje siarczek żelaza FeS oraz wodór H₂. Siarczek żelaza tworzy powłokę na powierzchni metalu i w pierwszej fazie hamuje „kwaśną” korozję, lecz nawet niewielkie uszkodzenie tej powłoki jest przyczyną intensyfikacji korozji. „Kwaśna” korozja powoduje powstawanie wżerów, a część wodoru wnika do stali i staje się przyczyną pęcherzenia stali i kruchości wodorowej (Gaździk, 2016; Groysman, 2017; Saji i Umoren, 2020).



Duże zniszczenia korozyjne są również spowodowane obecnością ditlenku węgla podczas przerobu ropy naftowej. Korozja wywołana występowaniem tego związku jest często nazywana „neutralną” lub „słodką”. Ditlenek węgla, rozpuszczając się w wodzie, tworzy kwas węglowy H₂CO₃, który reaguje z żelazem, dając węglan żelaza FeCO₃, powstaje przy tym również wodór. Ditlenek węgla, rozpuszczając się w wodzie, obniża jej odczyn pH, co w konsekwencji powoduje wzrost szybkości korozji. Charakterystyczną cechą korozji wynikającej z obecności ditlenku węgla jest obecność wygładzonych krawędzi instalacji (Gaździk, 2016; Groysman, 2017; Gaździk et al., 2019).



Wodór atomowy powstały w wyniku opisanych reakcji elektrochemicznych przenika do wnętrza struktury krystalicznej metalu (stali, żelaza). Następnie jego atomy, łącząc się, tworzą wodór cząsteczkowy, którego gromadzenie się zwiększa ciśnienie wewnętrzne materiału. Stanowi to przyczynę powstawania pęknięć sieci krystalicznej. W wyższych temperaturach (>200°C) korozja wodorowa może przebiegać w fazie gazowej, czego powodem jest zachodząca reakcja dysocjacji cząsteczki H₂.

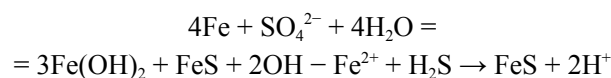
Korozja przebiegająca w fazie ciekłej wywołana oddziaływaniem wodoru jest zwykle efektem działania ditlenku węgla i/lub siarkowodoru. Ponieważ zjawisko to wiąże się ze spadkiem plastyczności i pękaniem materiału konstrukcyjnego,

nazywane jest również kruchością wodorową. Negatywny wpływ wodoru jest najszybszy, gdy odczyn pH wody produkcyjnej kształtuje się poniżej 4,0 (Gaździk, 2016).

W rafineriach duże zniszczenia korozyjne wywołane są również obecnością chlorowodoru. Chlorowodor (HCl) powstaje w wyniku hydrolizy chlorków wapnia i magnezu podczas procesu podgrzewania ropy naftowej lub w wyniku rozkładu organicznych związków chloru w procesach destylacji ropy naftowej i hydroodsiarczania benzyn. Chlorowodor powoduje drastyczne obniżenie odczynu pH wody (Gaździk, 2016).

Korozja biologiczna (ang. *microbiologically induced corrosion*, MIC) jest procesem intensyfikowanym działaniem bakterii, a produkty przemian metabolicznych bakterii, takie jak siarkowodor, kwasy organiczne i nieorganiczne, powodują korozję i wzmagają jej szybkość. W rafineriach procesy korozyjne wywołane są głównie działaniem bakterii redukujących siarczany (ang. *sulfate-reducing bacteria*, SRB), z gatunku beztlenowych *Desulfovibrio desulfuricans*, które namnażają się w warunkach anaerobowych w ropie naftowej.

Bakterie te są najbardziej aktywne pod powierzchnią kamienia powstałego na skutek osadzania osadów. Bakterie SRB powodują redukcję jonów siarczanowych do siarkowodoru i/lub siarczków według reakcji (Gaździk, 2016; Groysman, 2017):

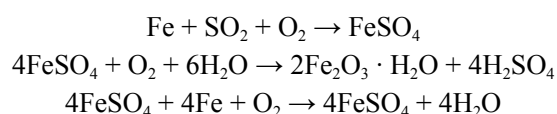


Procesy korozyjne w rafineriach intensyfikowane są również działaniem cyjanowodoru, obecnego w gazach rafineryjnych, który rozpuszcza pasywowującą warstwę ochronną utworzoną na powierzchni metalu, zgodnie z równaniem (Gaździk, 2016; Groysman, 2017):



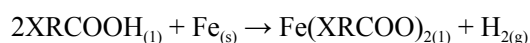
Wodór powstały w reakcji żelaza z siarkowodorem, w wyniku rozpuszczenia warstwy ochronnej (FeS) powierzchni stalowych, dyfunduje do wnętrza stalowych materiałów, co w efekcie powoduje pęcherzenie stali i kruchość wodorową.

W rafineriach kolejnym czynnikiem powodującym korozję jest dwutlenek siarki, który wraz ze wzrostem stężenia nasila działanie korozyjne, powodując reakcje z żelazem i powstawanie produktów złożonych z tlenu, siarki i węgla na korodowanej powierzchni metalu. Produkty te obejmują Fe(OH)₂, Fe(OH)₃, 2Fe₂O₃ · H₂O, FeCO₃ i FeSO₄ (Kładkaew et al., 2011).



W instalacjach i ciągach technologicznych rafinerii występuje również korozja związana z obecnością i aktywnością kwasów naftenowych obecnych w ropie naftowej.

Korozja ta zachodzi, gdy ilość kwasów naftenowych w ropie naftowej osiąga pewną krytyczną wartość, wskazywaną przez całkowitą liczbę kwasową (TAN). Dodatkowo intensywność powodowania korozji przez kwasy naftenowe zwiększa się w podwyższonych temperaturach, takich jak temperatura od 175°C do około 400°C (Harrell et al., 2007). Mechanizm korozji wywołany kwasami naftenowymi oraz opisujące ją reakcje chemiczne nie są poznane do końca z powodu wielu czynników wpływających na korozję, a także ze względu na złożoną interakcją między tymi czynnikami. Zwykle korozja między kwasami naftenowymi jest opisywana przez reakcją (Kladkaew et al., 2011; Groysman, 2017):



Analiza przypadków korozji instalacji i wyposażenia w rafineriach

Opracowana przez Groysmana (2006) analiza przypadków korozji obiektów rafinerii ropy zawierających różne wyposażenie wykazuje, że korozji ulegają kominy, węzownice, pompy, sprężarki, piece, wieże, reaktory i zawory, a około 60% wszystkich awarii dotyczy wymienników ciepła, skraplaczy, rurociągów i zbiorników (tabela 1) (Groysman, 2006).

Tabela 1. Awarie korozyjne urządzeń w rafinerii ropy w 2004 r. (Groysman, 2006)

Table 1. Corrosion failures of equipment at the oil refinery in 2004 (Groysman, 2006)

Urządzenie	Liczba awarii	Liczba awarii [%]
Wymienniki ciepła, skraplacze	20	28
Rurociągi	12	17
Zbiorniki	9	13
Węzownice, śruby, inne	7	10
Kominy	6	9
Pompy, sprężarki	5	7
Piece, podgrzewacze	4	5
Wyposażenie (akcesoria) wież	4	5
Reaktory	3	4
Zawory	2	2
Suma	70	100

W tabeli 2 przedstawiono awarie spowodowane korozją jednostek technologicznych w rafineriach naftowych w latach 2001–2004 (Groysman, 2006). Analiza uszkodzeń wykazała, że największa liczba przypadków korozji wystąpiła w instalacji CCR (ang. *continuous catalytic cracking*), destylacji rurowo-wieżowej (ang. *tower distillation crude*), instalacji

Tabela 2. Liczba awarii korozyjnych różnych instalacji w latach 2001–2004 (Groysman, 2006)

Table 2. Number of corrosion failures of various installations in 2001–2004 (Groysman, 2006)

Instalacja	Lata			
	2001	2002	2003	2004
Destylacja rurowo-wieżowa	6	9	8	10
Ciągły reforming katalityczny	5	4	4	12
Fluidalny kraking katalityczny	1	2	11	8
Rurociągi	19	11	9	7
Naziemne zbiorniki magazynowe	7	6	2	9
Instalacje hydroodsiarczające	8	6	5	11
Elektrownie	0	0	0	3
Instalacja Merox	0	0	0	1
Visbreaking	2	0	0	2
Instalacja asfaltów	0	1	1	0
Instalacje petrochemiczne	4	3	6	7
Suma	52	42	46	70

hydroodsiarczania, instalacji FCC (ang. *fluid catalytic cracking*) oraz w naziemnych zbiornikach i rurociągach (tabela 2). Należy podkreślić, że nie wystąpiły żadne uszkodzenia korozyjne w miejscach, gdzie odbywała się kontrola korozji (wtrysk inhibitora i neutralizatora) i jej monitorowanie (cykliczne z kuponami korozyjnymi i ciągle *on-line*). Fakt ten potwierdza istnienie skutecznych metod kontroli i prowadzenia monitoringu korozji w newralgicznych miejscach, w których spodziewane są i mogą wystąpić uszkodzenia korozyjne (Groysman, 2006).

Na rysunkach 2–4 przedstawiono fotografie przykładowych instalacji technologicznych, w których występują problemy korozyjne.

W instalacjach destylacji rurowo-wieżowej (DRW), gdzie surowcem jest ropa naftowa, do głównych czynników korozyjnych należą kwaśne gazy: H₂S i CO₂, kwasy nieorganiczne: HCl, H₂SO₃, H₂SO₄, H₂CO₃ oraz organiczne kwasy naftenowe. Czynnikiem wzmagającym korozję jest wysoka temperatura procesu. Węglowodory zawierające parę wodną, chlorowódor i siarkowódor, opuszczając kolumnę destylacyjną w temperaturze poniżej 130°C, stają się najbardziej agresywne. Tam właśnie zachodzą najintensywniejsze procesy korozyjne. W instalacjach DRW przeciwdziałano korozji, dozując, oprócz inhibitora korozji, środki deemułgujące oraz neutralizatory kwaśnych oparów (Pawłowska i Olszewska, 2006; Gaździk, 2016). Na rysunku 5 przedstawiono schemat DRW z zaznaczonymi miejscami wprowadzania inhibitora korozji.

W instalacjach hydrokrakingu surowcem są frakcje próżniowe z DRW, a procesy zachodzą w obecności katalizatora i wodoru w temperaturze 340–430°C pod ciśnieniem wodoru 6–15 MPa. Głównymi czynnikami korozyjnymi są kwaśne gazy: H₂S i CO₂, amoniak, cyjanki oraz chlorki. Dozowanie



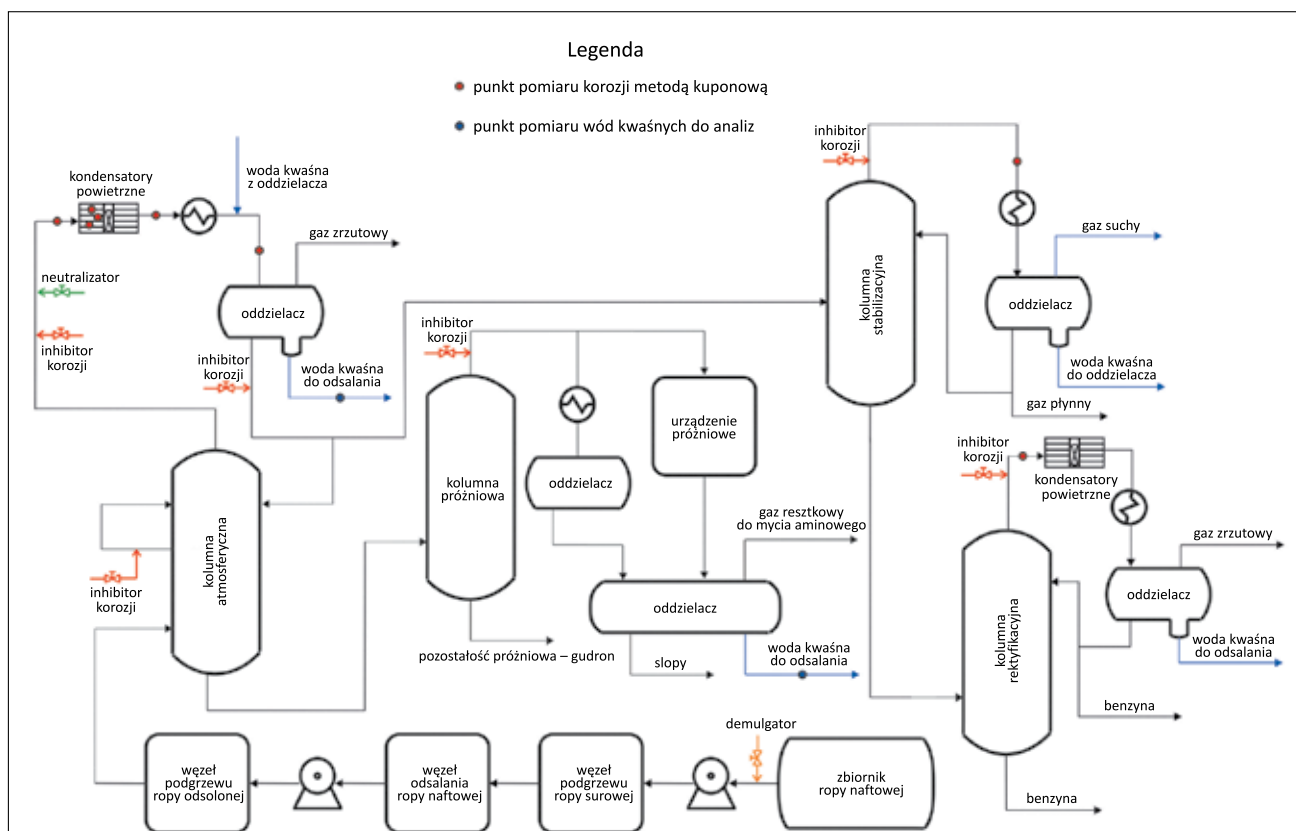
Rysunek 2. Fotografia destylacji próżniowej DRW
Figure 2. Photo of fractional vacuum distillation



Rysunek 3. Fotografia instalacji technologicznej w rafinerii
Figure 3. Photo of a technological installation in a refinery

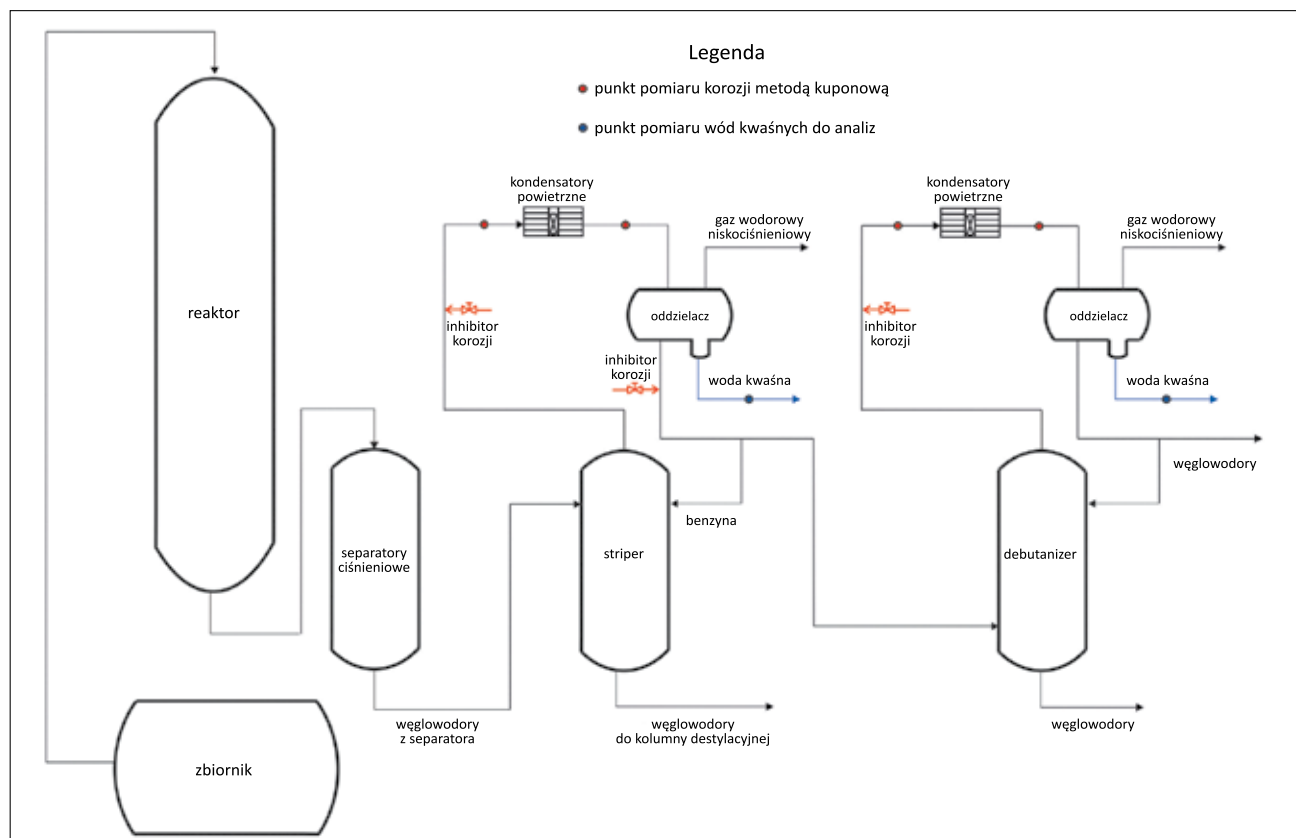


Rysunek 4. Fotografia instalacji technologicznej w rafinerii
Figure 4. Photo of a technological installation in a refinery



Rysunek 5. Schemat destylacji rurowo-wieżowej (DRW) z ciągłą ochroną korozyjną instalacji

Figure 5. Diagram of fractional distillation with continuous corrosion protection of the installation



Rysunek 6. Schemat instalacji hydrokrakingu z ciągłą ochroną korozyjną instalacji

Figure 6. Diagram of a hydrocracking installation with continuous corrosion protection of the installation

ciągłe specjalnie dobranych inhibitorów korozji zapobiega procesom korozyjnym (Pawłowska i Olszewska, 2006; Gaździk, 2016). Na rysunku 6 przedstawiono schemat hydrokrakingu z zaznaczonymi miejscami wprowadzania inhibitora korozji.

Metodyka badań korozji

Do oceny funkcjonalnych właściwości inhibitorów korozji przeznaczonych do strumieni węglowodorowych w przemyśle rafineryjnym wytypowano kilka znormalizowanych metod badań. Metody te służą ocenie ich właściwości przeciwkorozyjnych oraz badają ich wpływ na przebieg procesów rafineryjnych (Gaździk, 2016).

Ocenę właściwości funkcjonalnych inhibitorów korozji w INiG – PIB wykonuje się poprzez:

- badanie właściwości przeciwkorozyjnych metodą Wheel Test, według NACE Standard 1D182-2005;
- badanie właściwości przeciwdziałania osadom nieorganicznym, według NACE Standard TM-0374-2007.

Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications, NACE 1D182-2005

Badanie właściwości przeciwkorozyjnych próbek pakietów inhibitorów korozji metodą Wheel Test jest konwencjonalną metodą badania ubytku masy stosowaną do oceny wydajności poprzez symulację ciągłego przepływu medium korozyjnego.

Do badań stosuje się wodę korozyjną, którą poddaje się barbotażowi azotem, a następnie ditlenkiem węgla do momentu uzyskania odczynu pH w granicach 4,4–4,8. W przypadku badania w obecności CO₂ i H₂S do wody korozyjnej dodatkowo jest wprowadzany siarczek sodu Na₂S · 9H₂O oraz lodowaty kwas

octowy. Do butelek testowych zawierających wodę korozyjną i wzorcowy olej parafinowy dozowany jest w określonej ilości testowany inhibitor korozji. Następnie w butelkach umieszcza się metalowe płytki *shim stock* i ponownie dodaje się CO₂, po czym butelki się szczelnie zamyka. Butelki są umieszczane w termostacie w temperaturze około 40–60°C, w aparacie obrotowym, który obraca się z prędkością 15 obr/min. Test prowadzony jest przez określony czas, przeważnie 24 godziny. Po badaniu płytki metalu są oczyszczane i oceniany jest ubytek masy oraz ewentualna obecność korozji wżerowej. Procent ochrony przed korozją jest obliczany na podstawie ubytku masy próbki metalu w obecności inhibitora $W_{(inhib)}$ oraz bez jego udziału $W_{(0)}$.

$$\text{procent ochrony, \% } P = W_{(0)} - W_{(inhib)} / W_{(0)} \cdot 100\%$$

Rysunki 7–10 przedstawiają stanowisko do badań korozyjnych według NACE 1D182-2005, w tym aparat obrotowy, płytki badawcze oraz zestawy butelek testowych przed badaniem i po badaniu korozyjnym.

Aparat z cylindryczną elektrodą obrotową RCE

Aparat z cylindryczną elektrodą obrotową RCE Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors Using the Rotating Cylinder Electrode – według ASTM G185-06 (2012) składa się z wirującej elektrody cylindrycznej w układzie trójelektrodowego ogniwa elektrochemicznego, z rotatora o modulowanej prędkości obrotowej wprawiającego ją w ruch i ze zdolnego do sterowania ogniwem potencjostatu. Technika wirującej elektrody cylindrycznej RCE pozwala na laboratoryjną symulację rzeczywistych warunków hydrodynamicznych panujących podczas przerobu ropy naftowej. Układ badania RCE działa w szerokim zakresie liczb Reynoldsa.

Tabela 3. Właściwości funkcjonalne inhibitorów korozji do strumieni węglowodorowych w przemyśle rafineryjnym – metody badań laboratoryjnych (Gaździk, 2016)

Table 3. Functional properties of corrosion inhibitors for hydrocarbon streams in the refining industry – laboratory test methods (Gaździk, 2016)

Nazwa badania	Norma/metoda
Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications	NACE 1D182-2005
Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors using the Rotating Cylinder Electrode	ASTM G185-06
Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach o temperaturze otoczenia	PN-H-04601
Korozja metali. Badanie laboratoryjne w cieczach i roztworach w temperaturze podwyższonej	PN-H-04602
Ocena szybkości korozji i stopnia nawodorowania stali	PN-H-04610
Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens	ASTM G1-03
Standard Guide for Corrosion Tests in High Temperature or High Pressure Environment	ASTM G111-97
Rozpuszczalność inhibitorów korozji w nośnikach	ASTM G170-06
Badanie skłonności do tworzenia się emulsji	ASTM G170-06
Badanie skłonności do pienienia	ASTM G170-06



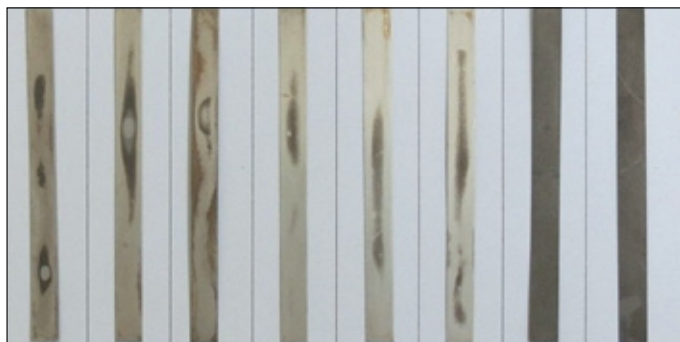
Rysunek 7. Stanowisko do badań korozyjnych Wheel Test według NACE ID182-2005

Figure 7. Wheel Test stand for corrosion tests according to NACE ID182-2005



Rysunek 8. Wygląd i przygotowanie butelek przed rozpoczęciem badań korozyjnych Wheel Test

Figure 8. The appearance and preparation of the bottles before starting the corrosion Wheel Tests



Rysunek 9. Wygląd płytek metalowych po badaniu korozyjnym Wheel Test

Figure 9. Appearance of metal plates after the corrosion Wheel Test



Rysunek 10. Wygląd butelek po wykonaniu badań korozyjnych Wheel Test

Figure 10. The appearance of the bottles after the corrosion Wheel Tests

Szybkość korozji jest szacowana przy użyciu klasycznych metod pomiaru utraty masy i metod elektrochemicznych. Aparat z cylindryczną elektrodą obrotową RCE pozwala na określenie wpływu ciśnienia, temperatury, gazów oddziałujących korozyjnie (SO_2 lub CO_2), szybkości przepływu, składu ropy naftowej i solanki na właściwości inhibitujące inhibitorów rafineryjnych w stosunku do powierzchni metali.

Rysunki 11 i 12 przedstawiają stanowisko do badań korozyjnych według ASTM G185-06, w tym aparat z cylindryczną elektrodą obrotową RCE i pierścień badawczy przed badaniem i po badaniu korozyjnym.

Podsumowanie

Korozja jest zjawiskiem złożonym i skomplikowanym, stochastycznym oraz probabilistycznym, wymagającym interdyscyplinarnych koncepcji i rozwiązań dotyczących jej zapobiegania, obejmujących różne dziedziny nauki, jak: metalurgia, materiałoznawstwo, elektrochemia, termodynamika, kinetyka, mechanika, hydrodynamika czy chemia. W wyniku niszczenia instalacji technologicznych spowodowanych korozją co roku przemysł naftowy traci dziesiątki miliardów dolarów.

Instalacje rafineryjne stanowią duże zagrożenie, ponieważ przemysł naftowy związany jest z mediami łatwopalnymi, wybuchowymi, toksycznymi dla zdrowia ludzkiego i szkodliwymi dla środowiska naturalnego.

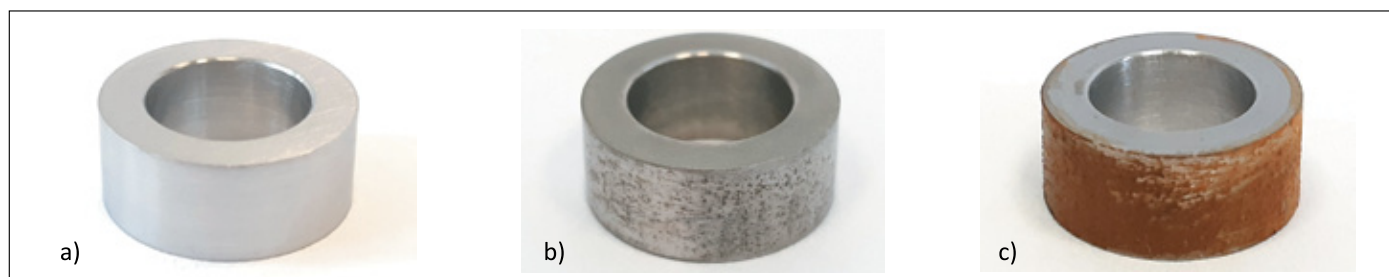
Połączenie wielu czynników sprawia, że związane z przerobem ropy naftowej ciągi technologiczne różnych instalacji rafineryjnych są bardzo podatne na zjawiska korozji, które pomimo dużego doświadczenia kadry inżynierskiej i pracowników mogą prowadzić do poważnych awarii i wypadków.

W przemyśle przerobu ropy naftowej ciągle rozpoznawane są różne rodzaje korozji i wywołujące je czynniki, co powoduje stosowanie różnych metod eliminowania lub łagodzenia negatywnych skutków korozji. Dobre poznanie i zrozumienie zasad powstawania korozji pozwala zapewnić optymalną żywotność



Rysunek 11. Stanowisko do badań korozyjnych aparatem RCE

Figure 11. Corrosion test stand with the RCE apparatus



Rysunek 12. Fotografia wyglądu pierścieni badawczych przed i po badaniu korozji: a) stalowy walec przed badaniem, b) stalowy walec po badaniu przed wyczyszczeniem z rdzy, c) stalowy walec po badaniu po wyczyszczeniu z rdzy

Figure 12. Photo of the appearance of test rings before and after the corrosion test: a) steel roll before the test, b) steel roll after the test before cleaning it from rust, c) steel roll after the test after cleaning from rust

instalacji technologicznych oraz bezpieczeństwo w przerobieniu ropy naftowej poprzez efektywny dobór materiałów do projektowanych instalacji technologicznych oraz tworzenie innego typu zabezpieczeń, jak powłoki i wykładziny antykorozyjne czy stosowanie np. inhibitorów korozji.

Należy zauważyć, że uszkodzenia spowodowane korozją dotyczą także wielu innych głównych dziedzin gospodarczych, wśród których można wymienić: budownictwo, transport czy przemysł chemiczny, cementowy i stalowy. Wszystko to powoduje, że negatywne skutki korozji to problem globalny, obejmujący wiele obszarów naszych codziennych potrzeb, który dodatkowo potęguje nasilająca się na całym świecie, zwłaszcza w ostatnich latach, gospodarcza, społeczna czy militarna działalność człowieka. Z tego względu ciągły rozwój i tworzenie nowych metod ochrony przeciwkorozyjnej niezmiennie pozostają w kręgu zainteresowania.

Artykuł powstał w ramach projektu pt. *Innowacyjne środki chemiczne z udziałem zmodyfikowanej imidazoliny dla przemysłu rafineryjnego, wydobywczego ropy naftowej, hutniczego i maszynowego, projekt dofinansowany ze środków NCBiR w ramach Programu Badań Stosowanych – Ścieżka A*, zrealizowanego zgodnie z umową nr PBS/3/A1/15/2015.

Literatura

- Al-Sabagh A.M., Abd-El-Bary H.M., El-Ghazawy R.A., Mishrif M.R., Hussein B.M., 2012. Corrosion inhibition efficiency of heavy alkyl benzene derivatives for carbon steel pipelines in 1 M HCl. *Egyptian Journal of Petroleum*, 21(2): 89–100. DOI: 10.1016/j.ejpe.2012.11.003.
- Barton K., 1976. Protection against atmospheric corrosion: theories and methods. *John Wiley & Sons, London, New York, Toronto*.
- Farahbod F., 2012. Investigations to find appropriate range of pH and a new replacement for hydrazine to protect corrosion in steam-tanks of petrochemical industries. *Engineering Failure Analysis*, 22: 38–49. DOI: 10.1016/j.engfailanal.2012.01.003.
- Gaździk B., 2016. Procesy korozyjne w rafineriach i zapobieganie ich skutkom poprzez stosowanie inhibitorów korozji. *Nafta-Gaz*, 72(3): 198–206. DOI: 10.18668/NG.2016.03.07.
- Gaździk B., Kempieński R., Gaździk A., Pomykała K., 2019. Innowacyjne inhibitory korozji do strumieni węglowodorowych w kopalniach ropy naftowej i w rafineriach. *Nafta-Gaz*, 75(6): 356–372. DOI: 10.18668/NG.2019.06.07.
- Głuszko M., 1997. Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych ocynkowanych w otoczeniu elektrowni węglowych. *Metody ochrony. IV Seminarium Naukowo-Techniczne Zakopane, 18–20 czerwca 1997: 20–28*. <https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/31/005/31005436.pdf> (dostęp: kwiecień 2022).
- Głuszko M., 2008. Zagadnienia ochrony antykorozyjnej konstrukcji stalowych oraz urządzeń elektroenergetycznych eksploatowanych

- w warunkach atmosferycznych. *Prace Instytutu Elektrotechniki*, 235: 1–173.
- Grossman, P.R., 1978. Investigation of Atmospheric Exposure Factors that Determine Time-of-Wetness of Outdoor Structures. [W:] Coburn S.K. (ed.), *Atmospheric Factors Affecting the Corrosion of Engineering Materials*. *Wyd. ASTM STP, American Society for Testing and Materials*, 5–16.
- Groysman A., 2006. Anti-Corrosion Management, Environment and Quality at the Oil Refining Industry. <<https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.621.1465&rep=rep1&type=pdf>> (dostęp: marzec 2021).
- Groysman A., 2017. Corrosion Problems and Solutions in Oil Refining and Petrochemical Industry. *Springer International Publishing, Switzerland*. DOI: 10.1007/978-3-319-45256-2.
- Harrell B.G., Pollard D.G., Zetlmeisl M.J., Stark J.L., Ziegler R.J., McElhinney M., 2007. Corrosion inhibitor. *Baker Hughes Incorporated*. US 2007119747A1.
- Harrison R.M. (ed.), 2014. Pollution causes effects and control. *The Royal Society of Chemistry Publishing, Cambridge, UK*, 1–557.
- Kladkaew N., Idem R., Tontiwachwuthikul P., Saiwan Ch., 2011. Studies on Corrosion and Corrosion Inhibitors for Amine Based Solvents for CO₂ Absorption from Power Plant Flue Gases Containing CO₂, O₂ and SO₂. *Energy Procedia*, 4(19): 1761–1768. DOI: 10.1016/j.egypro.2011.02.051.
- Kurita Europe. Środki antykorozyjne zapobiegają korozji i zapewniają ochronę. <<https://www.kurita.eu/pl/-corrosion-inhibitors>> (dostęp: marzec 2021).
- Mandal T., Sharma M., Shanti P., Yadav A., Arora A.K., Puri S.K., Mazumdar S.K., Suresh R., 2019. Corrosion inhibitor composition for pipelines. *United States Patent Application Publication*; Pub. No.: US 2019/0031944 A1.
- Marcus P. (ed.), 2011. Corrosion Mechanism in Theory and Practice. Third Edition. *CRC Press, Boca Raton, London, New York*, 1–941.
- Moreno W.E.G., Dias Ponzi G.G., Machado Pereira Henrique A.A., de Oliveira Andrade J.J., 2019. Review of Studies on Corrosion of Steel by CO₂, Focussed on the Behaviour of API Steel in Geological CO₂ Storage Environment. *Materials and Geoenvironment*, 66(3): 149–172. DOI: 10.2478/rmzmag-2019-0017.
- Pawłowska B., Olszewska J., 2006. Problemy korozji w rafinerii. [W:] Surygala J. (red.). *Ropa naftowa: właściwości, przetwarzanie, produkty*. *Vademecum rafinera. WNT, Warszawa*: 540–560.
- Saji V.S., Umoren S.A., 2020. Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry. *Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA*, 1–437. DOI: 10.1002/9783527822140.
- Schulz W., 1999. Korozja atmosferyczna z punktu widzenia ochrony przed korozją określoną normą DIN EN ISO 12944. *Inżynieria Powierzchni*, 4: 30–38.
- Surowska B., 2002. Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją. *Politechnika Lubelska*.
- Van Oeteren K.A., 1980. Korrosionsschutz durch Beschichtungsstoffe Bond 1. *Carl Hanser Verlag, München–Wien*.
- Wolf H.A., Cao F., Blum S.C., Schilowitz A.M., Ling S., McLaughlin J., Nestic S., Jin P., Bota G., 2015. Method for identifying layers providing corrosion protection in crude oil fractions. United States Patent, Patent No.: US 9,140,640 B2.

Akty prawne i dokumenty normatywne

- ASTM G185-06; Standard Practice for Evaluating and Qualifying Oil Field and Refinery Corrosion Inhibitors using the Rotating Cylinder Electrode.
- NACE 1D182-2005 Wheel Test Method Used for Evaluation of Film-Persistent Corrosion Inhibitors for Oilfield Applications.



Dr inż. Stefan PTAK
Kierownik Zakładu Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: stefan.ptak@inig.pl



Mgr inż. Kamil POMYKAŁA
Specjalista inżynierijno-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: pomykala.kamil@inig.pl