

Н. И. Мукалдисов, А. Р. Фархутдинова, А. А. Елпидинский

ОПЫТ ЭКСПЛУАТАЦИИ СИСТЕМЫ ИЗМЕРЕНИЯ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ

«МОНИКОР-2М», ПОСТАВЛЕННОЙ В РАМКАХ НИУ КНИТУ

Ключевые слова: нефть, вода, коррозия, защита, ингибитор.

В статье рассматриваются методы оценки защитного действия ингибиторов коррозии, применяемых в нефтегазовой промышленности. Изучены основы данных методов и установки, на которых проводятся испытания. По итогам оценки экспериментальных данных было установлено, что результаты по скорости коррозии, полученные двумя разными методами оценки, могут существенно различаться. На основании имеющихся данных были выдвинуты предположения о причинах этих расхождений.

Keywords: oil, water, corrosion, protection, inhibitor.

The article deals with methods of protective action appraisals of the corrosion inhibitors applied in the oil and gas industry. Basis of these methods and equipments on which tests are carried out were learnt. Following the results of an appraisal of experimental data it was established that results on the corrosion speed received by two different assessment methods, may differ significantly. On the basis of available data assumptions of the reasons of these divergences were made.

Введение

Коррозионное разрушение нефтегазового промышленного оборудования имеет место при добыче обводненной нефти в процессе разработки большинства месторождений. При этом заметно сокращается срок службы оборудования, происходят частые аварийные разливы нефти и отделяемой от нее минерализованной воды, что, в конечном счете, ведет к загрязнению окружающей среды и значительным материальным затратам.

Специфика коррозионного разрушения различного нефтепромышленного оборудования связана с гетерогенностью добываемой из скважины жидкости: коррозия металла протекает в системе типа нефть-вода-газ. Закономерности протекания коррозионного процесса в такой сложной системе определяются многими факторами, среди которых основную роль играют физико-химические свойства среды, характер распределения отдельных фаз друг в друге, явления смачивания на различных границах раздела, влияние основных деполяризаторов – сероводорода и кислорода [1].

Изготовление оборудования из имеющихся коррозионно-стойких материалов не всегда обеспечивает долговечность и надежность его в эксплуатации. В связи с этим возникает необходимость использования других методов противокоррозионной защиты, таких как ингибирование, технологические методы снижения коррозионной агрессивности среды, различные методы поверхностной обработки и защиты конструктивных материалов [2].

Одним из наиболее эффективных и технологически несложных методов защиты от коррозии является ингибиторная защита. Основным назначением ингибиторов коррозии является снижение агрессивности газовых и электролитических сред, а также предотвращение активного контакта металлической поверхности с окружающей средой. Это достигается путем введения ингибитора в коррозионную среду, в

результате чего резко уменьшается сольватационная активность ее ионов, атомов и молекул. Кроме того, падает и их способность к ассимиляции электронов, покидающих поверхность металла в ходе его поляризации. На металле образуется моно- или полиатомная адсорбционная пленка, которая существенно ограничивает площадь контакта поверхности с коррозионной средой и служит весьма надежным барьером, препятствующим протеканию процессов саморастворения. При этом важно, чтобы ингибитор обладал хорошей растворимостью в коррозионной среде и высокой адсорбционной способностью, как на поверхности металла, так и на образующихся на нем пленках различной природы [3].

В настоящее время разрабатывается большое разнообразие ингибиторов коррозии, различающихся по механизму действия и химической природе. К сожалению, используемые реагенты не всегда обеспечивают достаточно высокий защитный эффект. Даже в условиях одного месторождения на разных участках этот показатель может существенно различаться. Это может быть связано с растворимостью ингибитора в пластовых флюидах, низкой степенью его совместимости с пластовыми водами, неправильным подбором реагента для конкретных условий [3]. Поэтому необходимо провести испытания ингибиторов коррозии перед вводом их в эксплуатацию.

Методы испытаний ингибиторов коррозии

Для определения эффективности ингибиторов используются три метода определения скорости коррозии: гравиметрический, электрохимический, резистометрический. В данной работе рассмотрены первые два метода.

Измерение поляризационного сопротивления портативным прибором, относится к электрохимическому методу. Этот метод часто соотносят с именами Штэрна и Гири, внесших наибольший вклад в его развитие. Он основан на

предположении о том, что связь между потенциалом и наложенным током при потенциале, близком к потенциалу коррозии, является линейной. Указанное предположение приводит к простому соотношению между током коррозии $I_{кор}$ и поляризационным сопротивлением R_p в виде формулы (1):

$$I_{кор} = \frac{b_a \cdot b_k}{2,303 \cdot (b_a + b_k)} \cdot \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = B / R_p \quad (1)$$

где B – постоянная, зависящая от констант Тафеля b_a и b_k ; ΔI – возникающая анодная или катодная плотность тока при смещении потенциала (ΔE) на 10 - 20 мВ, мА/см².

Этот способ измерения скорости коррозии реализован в приборе Монитор-2М.

Гравиметрический метод определения скорости коррозии металлов основан на измерении разности массы контрольных металлических образцов до и после экспозиции в коррозионной среде. Для моделирования реальных условий эксплуатации промышленного оборудования в двухфазных системах испытания ингибиторов проводят на лабораторных установках с интенсивным перемешиванием среды. Скорость коррозии $v_{кор}$, при этом, вычисляется по формуле (2):

$$v_{кор} = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (2)$$

где m_1 , m_2 – массы образца до и после испытания соответственно, г; S – площадь поверхности образца, м²; t – продолжительность испытаний, ч.

Оценка экспериментальных данных, полученных при проведении испытания

В данной работе был испытан ингибитор коррозии имидазолинового типа, который относится к азотсодержащим соединениям [4]. Ингибиторы на основе этих соединений получили наиболее широкое распространение в нефтепромысле.

Для создания условий, близких к реальным, была смоделирована коррозионная среда, представляющая из себя минерализованную воду. Эта среда имеет в своем составе:

- сульфат кальция ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) - 0,14 г/л;
- хлорид кальция ($CaCl_2$) - 15,4 г/л;
- хлорид натрия ($NaCl$) - 163 г/л;
- хлорид магния ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) - 17 г/л;
- бензин 100 мг/л.

Электрохимический метод определения скорости коррозии осуществлялся в цилиндрической ячейке, наполненной агрессивной средой и снабженной датчиком, который подключен к индикатору скорости коррозии Монитор-2М. Схема установки приведена на рисунке 1.

На продолжении всего испытания производилось непрерывное перемешивание среды с помощью мешалки. Общее время, затраченное на проведение испытания, составило 6,5 часа, из них 2 часа – без ингибитора коррозии. Опрос датчика производился с периодичностью 10 минут.

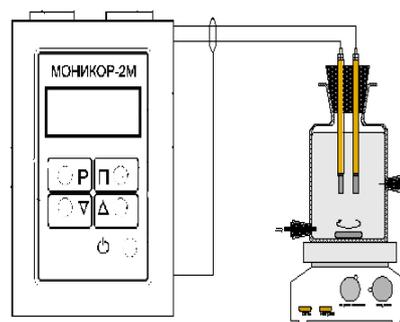


Рис. 1 – Внешний вид индикатора скорости коррозии, подключенный к исследуемой измерительной ячейке

Полученные результаты измерений представлены в виде графической зависимости «скорость коррозии – время» на рисунке 2.

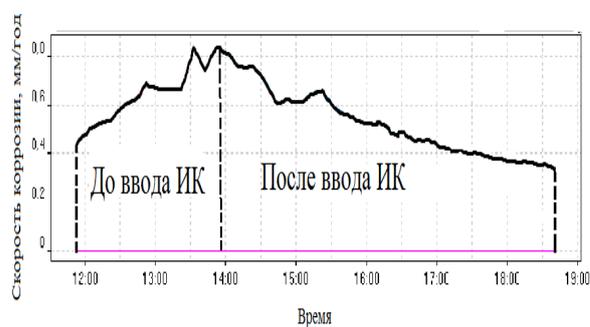


Рис. 2 – Зависимость скорости коррозии от времени до и после введения ИК имидазолинового типа с дозировкой 50 г на тонну среды

По рисунку 2 можно наглядно увидеть снижение скорости коррозии после введения ингибитора коррозии. Скорость коррозии в агрессивной среде без добавки ИК достигла 0,8 мм/год, в присутствии ИК с течением времени снизилась до 0,38 мм/год. В среднем степень защиты ингибитора составил около 20%.

Гравиметрический метод определения скорости коррозии осуществлялся в U-образной циркуляционной ячейке, заполненной агрессивной средой и снабженной герметизированным приводом, который предназначен для создания потока жидкости и для герметизации сосуда при проведении испытания. Образцы (металлические пластинки Ст3) при этом находились в подвешенном состоянии. Были замерены массы образцов до и после испытания, что позволило определить скорость коррозии по потере веса. Схема установки приведена на рисунке 3.

Были проведены два испытания с продолжительностью 2 часа: средняя скорость коррозии в среде без добавки ИК составила 4,35 мм/год, в присутствии ИК с дозировкой 50 г/тонн – 3,21 мм/год. Защитное действие ингибитора коррозии, определенное по потере массы контрольных образцов в отсутствии и в присутствии ИК, составило 26,2%. Также с применением циркуляционного термостата были проведены

испытания с поддержанием температуры агрессивной среды при 40°C и 55°C, при этом ингибитор коррозии не дозировался. При комнатной температуре скорость коррозии составила 4,35 мм/год, при 40°C - 4,81 мм/год, при 55°C – 4,4 мм/год. Таким образом, прослеживается возрастание скорости коррозии при увеличении температуры до определенного значения.

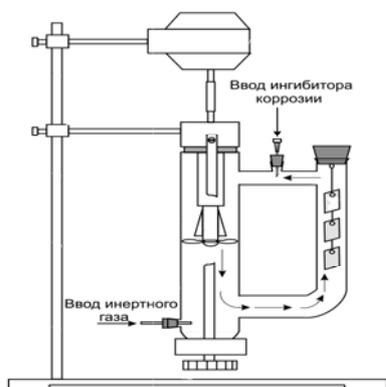


Рис. 3 – Установка для определения скорости коррозии гравиметрическим методом

Гравиметрическое измерение скорости коррозии в течение 6 часов дало значение 2,19 мм/год, что, по сравнению с 2-х часовым испытанием меньше на 50%. Это может объясняться тем, что коррозия металла без ингибитора в действительности проходит иначе, чем это показано на рисунке 2. То есть пиковое значение скорости коррозии приходится на первый период времени воздействия агрессивной среды (до 1-2-х часов), а затем она снижается до некоего постоянного значения.

Заключение

Проведенные двумя методами совместные испытания по оценке ингибирующей способности показали, что отличие средней скорости коррозии, измеренной индикатором и по потере масс металлических образцов, составляет более 80%. Это можно объяснить не полной адекватностью получаемых результатов при электрохимическом

методе исследования защитных свойств, что связано с рядом недостатков. Одним из недостатков метода является заложенные в нем предположения о линейности основного кинетического уравнения, которые не всегда могут учесть всю сложность явлений, происходящих на поверхности. Вторым недостатком связан с неопределенностью константы В, зависящей от тафелевских наклонов. Дополнительные затруднения в интерпретации полученных результатов возникают из-за низкой электропроводности среды, а так же из-за отложений продуктов коррозии на корродирующей поверхности. Но, в целом, оба метода, несмотря на индикацию разных скоростей коррозии, показывают приблизительно одинаковые защитные эффекты ингибитора коррозии.

Таким образом, несмотря на имеющиеся недостатки, прибор электрохимических измерений Монитор-2М позволяет проводить экспресс-анализ реагентов по защитному действию ингибиторов и оценить механизм процесса. Использование таких относительных характеристик как "защитное действие" и "коэффициент торможения" при оценке ингибиторов коррозии позволяет проводить сравнительный анализ ингибиторов, не прибегая к значению абсолютной скорости коррозии, которая различна в зависимости от метода измерения.

Литература

1. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. - М.: Недра, 1976, 192 с.
2. Сороков, А.В. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий [Текст] / А.В. Сороков, С.Н. Степин, А.А. Каюмов, С.А. Ситнов, О.П. Кузнецова // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – №24. – С.68-75.
3. Хайруллина Э.Р. Опыт и перспективы ингибиторной защиты нефтепромыслового оборудования // Электронный научный журнал "Нефтегазовое дело". - 2004. - Т.2. - №2. - С.94-97.
4. Фархутдинова, А.Р. Изучение влияния ингибиторов коррозии на эффективность реагентов-деэмульгаторов [Текст] / А.Р. Фархутдинова, Н.И. Мукалдисов, А.А. Еллидинский, А.А. Гречухина // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т.15. - №18. – С.85-87.

Н. И. Мукалдисов - магистр каф. химической технологии переработки нефти и газа КНИТУ, NiMif@list.ru; **А. Р. Фархутдинова** – асп. той же кафедры, alfa105@mail.ru; **А.А. Еллидинский** – канд. техн. наук, доц. той же кафедры, sinant@yandex.ru.