

Введение

Коррозионное разрушение нефтегазо-промыслового 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 нефтепромыслового 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 конструкционных 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): (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 $i_{кор}$, при этом, вычисляется по формуле (2): (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 протяжении 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. Второй недостаток 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