

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРНОЙ ЗАЩИТЫ ПРОМЫСЛОВЫХ ТРУБОПРОВОДОВ ОАО «БЕЛКАМНЕФТЬ»

В.Н. Князев, А.В. Емельянов, В.В. Шайдаков, А.Б. Лаптев

(ОАО «Белкамнефть», Уфимский государственный нефтяной технический университет, Инжиниринговая компания «Инкомп-нефть»)

Высокая загрязненность окружающей среды и ужесточение режимов эксплуатации технологического оборудования нефтегазовой отрасли приводят, в частности, к значительному ущербу от коррозии, который в масштабах промышленно развитых стран достигает 10 % от совокупного национального дохода [1].

Одним из наиболее эффективных и легко осуществимых способов уменьшения потерь от коррозии является применение ингибиторов, позволяющих существенно повысить надежность и долговечность оборудования без изменения технологических характеристик основного процесса.

Анализ ассортимента и компонентного состава ингибиторов коррозии, выпускаемых для нефтегазового комплекса в странах СНГ и за рубежом, показывает, что большинство из них имеют высокие защитные эффекты при лабораторных испытаниях в стандартных средах, но не достигают требуемого эффекта в натуральных условиях.

Были проведены лабораторные, стендовые и натурные испытания защитных свойств ингибиторов коррозии Нефтехим-1 и Рекод-608, которые в последние годы используют в ОАО «Белкамнефть» для защиты трубопроводов от коррозии, а также ряд промышленных реагентов (Азимут-14Б, ХПК-002 В*, ХПК-002 (М) Ф, Сонкор-9801, ИКБ-2-2), хорошо зарекомендовавших себя в условиях некоторых крупных предприятий нефтегазовой отрасли.

Исследования по определению ингибирующей эффективности соединений проводили на образце из углеродистой стали 20 в герметичной трехэлектродной ячейке с перемешиванием коррозионной среды (500 об/мин), которой служила пластовая вода Вятской площади Арланского месторождения (далее пластовая вода). Пластовая вода имеет высокую минерализацию, основной вклад в формирование которой вносит хлор-ион, и слабокислый pH. В небольшом количестве в воде присутствуют агрессивные газы – сероводород, кислород и углекислый газ (табл. 1).

Таблица 1 – Состав и свойства пластовой воды

Определяемый показатель	Значение
pH	6,24
Cl ⁻ , мг/л	159267,38
SO ₄ ²⁻ , мг/л	494,25
Ca ²⁺ , мг/л	10650,00
Mg ²⁺ , мг/л	3359,20
K ⁺ +Na ⁺ , мг/л	84153,46

Продолжение таблицы 1

Определяемый показатель	Значение
HCO_3^- , мг/л	160,89
Общая минерализация, мг/л	258085,17
H_2S , мг/л	3,81
O_2 , мг/л	0,10
CO_2 , мг/л	0,96
Сухой остаток, мг/л	295422,50
Удельный вес	1,18

Поляризационные измерения проводили на потенциостате типа EP 20A (Польша) потенциодинамическим методом (скорость разворачивания потенциала – 12 мВ/мин) с последующей обработкой полученных данных, дополняя их расчетом степени защиты металла от коррозии ингибитором и коэффициента торможения коррозии. Принципиальная схема установки и внешний вид аппаратного оформления для поляризационных измерений приведены соответственно на рисунках 1 и 2.

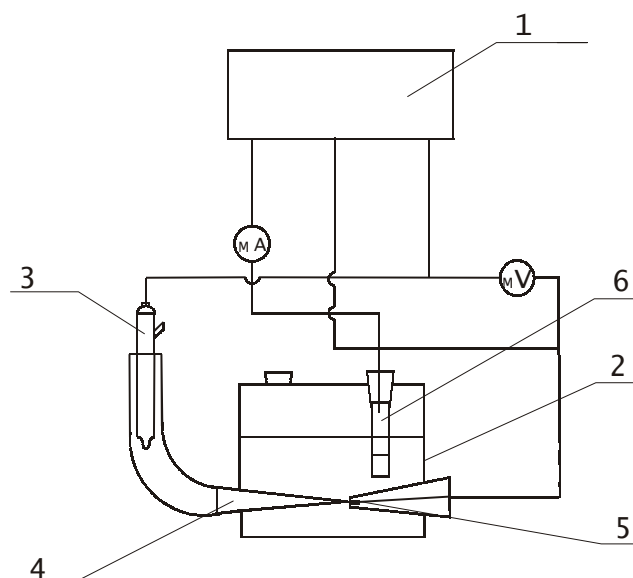


Рисунок 1 – Принципиальная схема установки для снятия потенциодинамических поляризационных кривых:

1 – потенциостат (EP 20A); 2 – трехэлектродная электрохимическая ячейка; 3 – хлорсеребряный электрод сравнения (по ГОСТ 17792-72); 4 – капилляр Луггина; 5 – исследуемый электрод (сталь 20); 6 – вспомогательный электрод (графитовый)

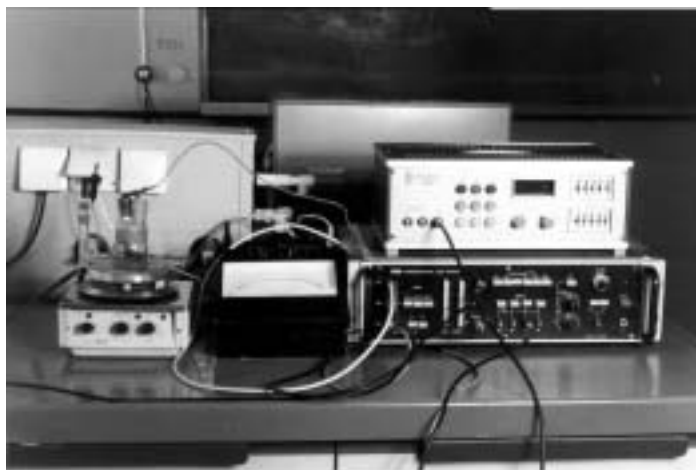


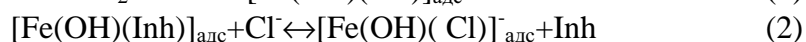
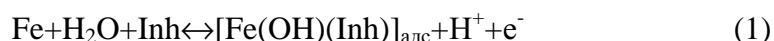
Рисунок 2 – Внешний вид аппаратного оформления для поляризационных измерений

Потенциодинамические исследования (рис. 3-5) показывают, что скорость коррозионного процесса в пластовой воде Вятской площади Арланского месторождения определяется преимущественно стадией анодной реакции ионизации металла, т. е. коррозионный процесс протекает с катодным контролем.

Дозирование в коррозионную среду ингибиторов коррозии в объеме 50 мг/л вызывает торможение токов как катодных, так и анодных реакций. Характерно, что, снижая катодный ток i_k , ингибиторы Нефтехим-1 и Рекод-608 практически не изменяют наклон тафелевого участка катодной кривой (b_k), это, по-видимому, свидетельствует о независимости степени блокировки поверхности электрода ингибитором от катодной поляризации. Ингибиторы Азимут-14Б, ХПК-002 В*, ХПК-002 (М) Ф, ИКБ-2-2, напротив, снижая катодные токи, способствует облегчению протекания реакции катодной депольаризации.

Все исследуемые ингибиторы тормозят преимущественно анодную реакцию ионизации металла, т. е. коррозионный процесс с ингибитором лимитируется реакцией анодного растворения, механизм действия ингибиторов – анодный. Исключение составляет ингибитор Сонкор-9801, который тормозит как анодную, так и катодную реакции, т. е. имеет смешанный механизм действия.

Но следует отметить, что в присутствии всех ингибиторов коррозии, за исключением ИКБ-2-2, на анодных поляризационных кривых имеется два тафелевых участка с разными наклонами. Полученные результаты могут быть объяснены с помощью следующей схемы анодного процесса в присутствии ингибиторов [2]:



Для более высоких анодных потенциалов, т. е. в области второго тафелевого участка, наблюдается меньшая ингибирующая эффективность, что связано с уменьшением величины адсорбции промежуточного продукта, в который входит

ингибитор, по сравнению с другим промежуточным продуктом, в состав которого входит анион хлора.

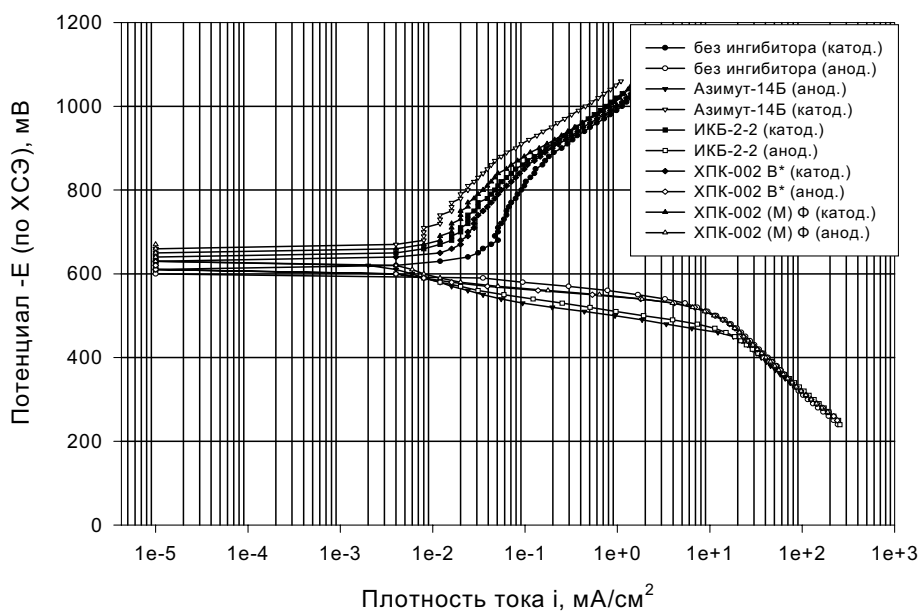


Рисунок 3 – Поляризационные кривые для стали 20 в неингибированной и ингибированной Азимут-14Б, ИКБ-2-2, ХПК-002 В*, ХПК-002 (М) Ф пластовой воде

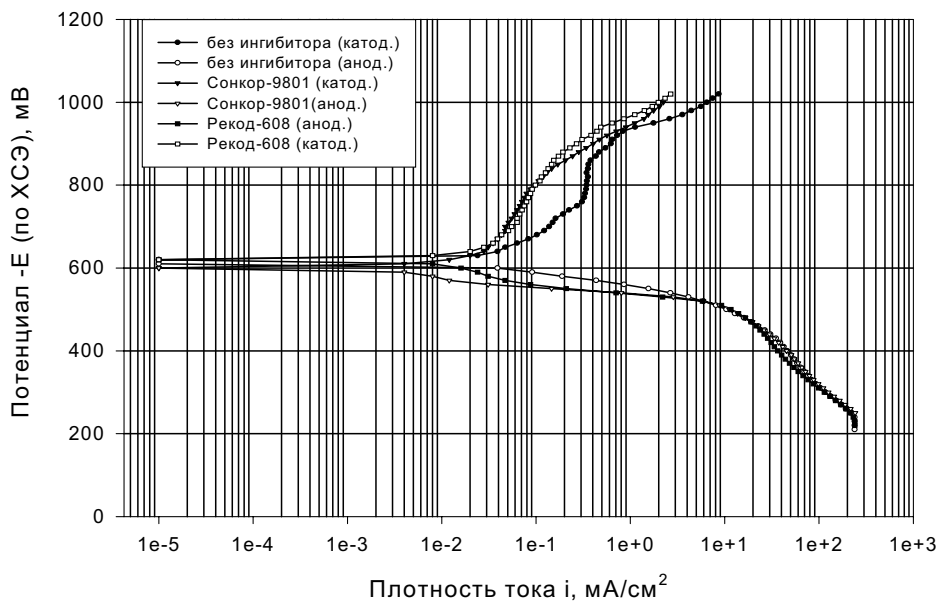


Рисунок 4 - Поляризационные кривые для стали 20 в неингибированной и ингибированной Сонкор-9801, Рекод-608 пластовой воде

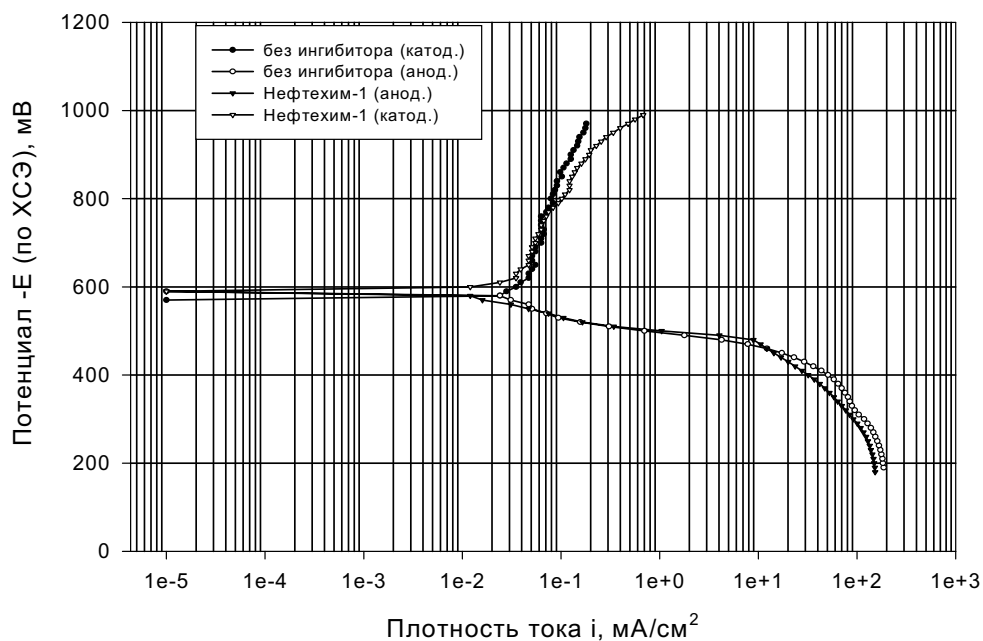


Рисунок 5 - Поляризационные кривые для стали 20 в неингибированной и ингибированной Нефтехим-1 пластовой воде

Сравнительные результаты поляризационных измерений по защитной эффективности рассматриваемых ингибиторов коррозии показывают, что наибольшую степень защиты имеют ингибиторы Азимут-14Б и Сонкор-9801 (табл. 2-3).

Таблица 2 – Защитная эффективность ингибиторов коррозии в пластовой воде ($C_{инг}=50$ мг/л)

Коррозионная среда	Плотность тока коррозии $i_{корр}$, mA/cm^2	Скорость коррозии K_p , мм/год	Степень защиты ингибитора коррозии Z , %	Коэффициент торможения
Пластовая вода	0,018	0,210	—	—
Пластовая вода +Азимут-14Б	0,0018	0,021	90,0	10,0
Пластовая вода+ХПК-002 В*	0,0030	0,035	83,3	6,0
Пластовая вода +ХПК-002 (М) Ф	0,0040	0,047	77,6	4,5
Пластовая вода+Нефтехим-1	0,0100	0,117	44,3	1,8
Пластовая вода+Рекод-608	0,0080	0,093	55,7	2,3
Пластовая вода +Сонкор-9801	0,0020	0,023	89,0	9,1
Пластовая вода +ИКБ-2-2	0,0029	0,034	83,8	6,2

Основываясь на данных поляризационных измерений, была проведена обработка результатов методом поляризационного сопротивления (табл. 3).

Таблица 3 – Защитная эффективность ингибиторов коррозии в пластовой воде ($C_{инг}=50$ мг/л)

Коррозионная среда	bк, мВ	ba, мВ	$K_{ш}$, мВ	R_p , кОм/см ²	$i_{кор}$, мА/см ²	K_p , мм/год	Z, %
Пластовая вода	247,10	17,65	7,16	0,34	0,0210	0,245	—
Пластовая вода+Азимут-14Б	227,27	63,64	21,62	11,25	0,0019	0,022	91,0
Пластовая вода+ХПК-002 В*	176,92	23,08	8,88	2,50	0,0035	0,041	83,3
Пластовая вода+ХПК-002 (М) Ф	176,47	41,17	14,51	2,50	0,0058	0,068	72,2
Пластовая вода+Нефтехим-1	261,00	20,3	8,19	0,67	0,0122	0,142	42,0
Пластовая вода+Рекод-608	250,00	28,57	11,15	1,50	0,0074	0,086	64,9
Пластовая вода+Сонкор-9801	232,73	21,82	8,67	3,75	0,0023	0,027	89,0
Пластовая вода+ИКБ-2-2	205,88	35,29	13,10	5,00	0,0026	0,030	87,8

С целью дальнейшего изучения ингибирующей способности рассматриваемых реагентов были проведены испытания с использованием коррозиметра «Монитор-1М» согласно РД 39-3-611-81.

Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 6.

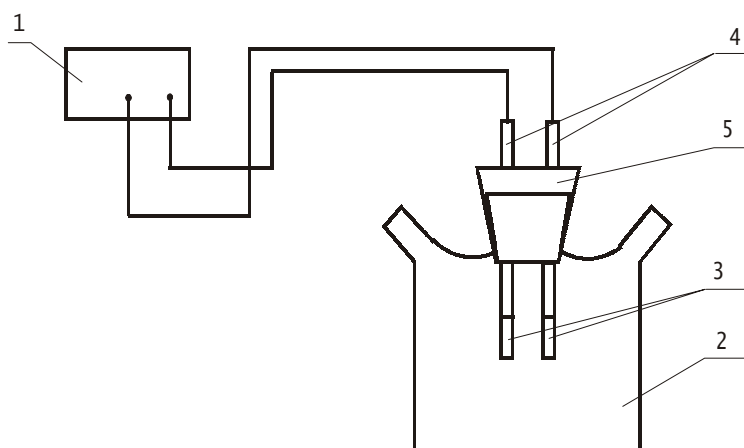


Рисунок 6 – Принципиальная схема установки для проведения испытаний при помощи коррозиметра:

1 – коррозиметр «Монитор – 1М»; 2 – ячейка; 3 – исследуемые электроды (сталь 20); 4 – фторопластовые державки; 5 – резиновая пробка.

Теоретический коэффициент пропорциональности (Штерна-Гири) для двух-электродного датчика из углеродистой стали K_M определяется по формуле:

$$K_M = 4,968 \cdot K_{ш} \quad (4)$$

Таблица 4 – Защитная эффективность ингибиторов коррозии в пластовой воде ($C_{инг}=50$ мг/л)

Коррозионная среда	Скорость коррозии K_p , мм/год					Степень защиты Z , %	Коэффициент торможения
	интервал времени с начала испытания, мин						
	5	35	65	95	125		
Пластовая вода	0,310	0,185	0,116	0,110	0,093	—	—
Пластовая вода+Азимут-14Б	0,030	0,028	0,026	0,023	0,024	74,2	3,90
Пластовая вода+ХПК-002 В*	0,058	0,047	0,043	0,039	0,040	57,0	2,30
Пластовая вода+ХПК-002 (М) Ф	0,075	0,070	0,072	0,069	0,070	24,7	1,30
Пластовая вода+Нефтехим-1	0,290	0,176	0,108	0,099	0,090	3,2	1,03
Пластовая вода+Рекод-608	0,117	0,095	0,097	0,093	0,089	4,3	1,04
Пластовая вода+Сонкор-9801	0,041	0,030	0,029	0,028	0,029	68,8	3,20
Пластовая вода+ИКБ-2-2	0,038	0,034	0,037	0,035	0,033	64,5	2,82

Скорости коррозии, полученные при потенциодинамических испытаниях, определяют первоначальные скорости коррозии на ювенильной поверхности до образования поверхностных пленок и выхода всех дислокаций кристаллической решетки. При длительных испытаниях с использованием коррозиметра учитывается скорость коррозии заполяризовавшейся поверхности (установившаяся), на которой отсутствуют энергетически неоднородные участки (дислокации) и образовались поверхностные пленки из продуктов коррозии. Таким образом, скорость коррозии в неингибированной пластовой воде, полученная потенциодинамическим методом определяет скорость локальных коррозионных процессов, а полученная при помощи коррозиметра - скорость общей коррозии, и, соответственно, степени защиты ингибиторов от локальной и общей коррозии.

Зависимость изменения скорости коррозии стали 20 от времени в неингибированной и ингибированной средах (рис. 7) позволяет предварительно оценить скорость адсорбции ингибиторов и проследить динамику образования на поверхности металла пленок из продуктов коррозии. Анализ графиков показывает, что в неингибированной пластовой воде происходит торможение коррозионного процесса, при этом зависимость скорости коррозии от времени близка к гиперболической. Первоначальный спад скорости коррозии плавно переходит в пологое (почти обратно пропорциональное времени) снижение, свидетельствующее о переходе процесса в стационарный режим. Время, в течение которого происходит форми-

рование защитного слоя из продуктов коррозии, составляет 60-70 минут. При введении в пластовую воду рассматриваемых ингибиторов коррозии происходит более интенсивное торможение коррозионного процесса, связанное с образованием адсорбционных пленок из молекул ингибиторов. Время формирования защитных адсорбционных пленок для ингибиторов коррозии Азимут-14Б, ХПК-002 (М) Ф, ИКБ-2-2 от 5 до 15 минут; ХПК-002 В*, Сонкор-9801, Рекод-608 - от 15 до 35 минут (табл. 4, рис.7). Изменение скорости коррозии во времени для ингибитора Нефтехим-1 и неингибированной пластовой воды практически аналогично, что позволяет утверждать о низкой скорости адсорбции молекул ингибитора на поверхности металла.

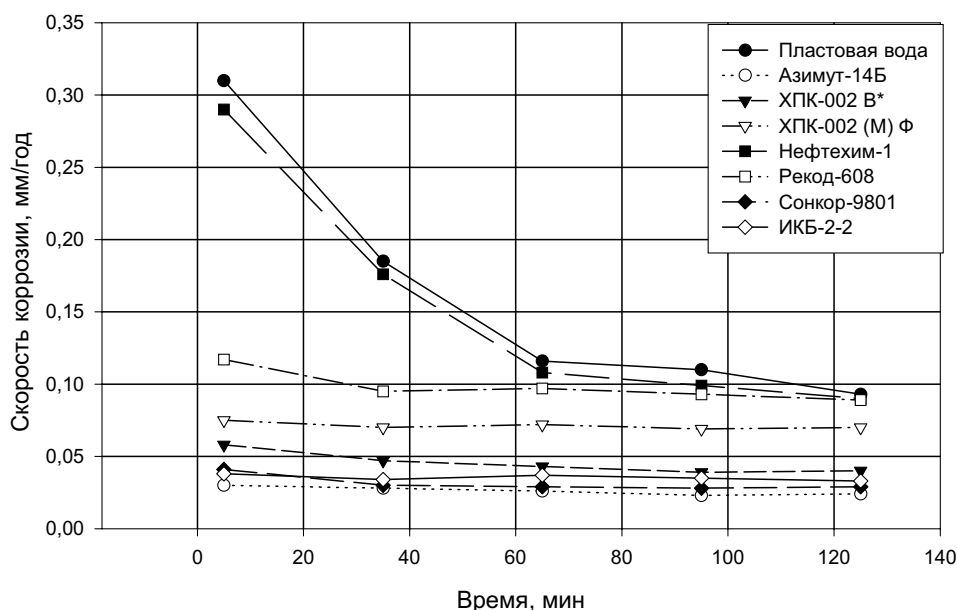


Рисунок 7 - Изменение скорости коррозии во времени

На стенде оценивалась защитная эффективность ингибиторов Сонкор-9801, Азимут-14Б и ХПК-002 В*, рекомендованных по результатам лабораторных испытаний, дозировка которых в коррозионную среду производилась при помощи насоса-дозатора БМН-70 в концентрации 25 и 50 мг/л. Коррозионной средой служила сточная вода Вятской площади Арланского месторождения, сходная по составу и свойствам с пластовой водой (табл. 1), но характеризующаяся большим содержанием сероводорода (табл. 5).

Таблица 5 – Состав и свойства сточной воды

Определяемый показатель	Значение
рН	6,80
Cl ⁻ , мг/л	145400,00
SO ₄ ²⁻ , мг/л	420,00
Ca ²⁺ , мг/л	11200,00
Mg ²⁺ , мг/л	2675,20

Продолжение таблицы 1

Определяемый показатель	Значение
K^+Na^+ , мг/л	84542,85
HCO_3^- , мг/л	164,70
Общая минерализация, мг/л	244402,75
H_2S , мг/л	19,55
O_2 , мг/л	0,10
CO_2 , мг/л	1,30
Сухой остаток, мг/л	302080,00
Удельный вес	1,17

По результатам стендовых испытаний наибольшую степень защиты от общей коррозии имеет ингибитор *Сонкор-9801* ($Z_{25 \text{ мг/л}}=77,3 \%$, $Z_{50 \text{ мг/л}}=90,9 \%$) (табл. 6).

Таблица 6 – Защитная эффективность ингибиторов коррозии в сточной воде Вятской площади Арланского месторождения (Синг. – 25 и 50 мг/л)

Коррозионная среда	Скорость коррозии Кп, мм/год	Степень защиты Z, %
Сточная вода	0,022	—
Сточная вода+Сонкор-9801 25 мг/л	0,005	77,3
50 мг/л	0,002	90,9
Сточная вода	0,019	—
Сточная вода+Азимут-14Б 25 мг/л	0,006	68,4
50 мг/л	0,003	84,2
Сточная вода	0,030	—
Сточная вода+ХПК-002 В* 25 мг/л	0,017	43,3
50 мг/л	0,017	43,3

Выводы:

1. Скорость локальной коррозии в неингибированной пластовой воде Вятской площади Арланского месторождения составляет 0,245 мм/год, а скорость общей коррозии - 0,093 мм/год. По ГОСТ 13819-68, материал труб из стали 20 в данной среде имеет балл «пять» по десятибалльной шкале, что соответствует группе стойкости – *стойкий*.

2. Коррозионный процесс стали 20 в неингибированной пластовой воде протекает с катодным контролем.

3. Все ингибиторы из рассматриваемого ряда относятся к ингибиторам анодного типа, за исключением Сонкор-9801, который является ингибитором смешанного типа.

4. Наибольшую степень защиты, как от локальных видов коррозионных повреждений, так и от общей коррозии, имеют ингибиторы Азимут-14Б и Сонкор-9801.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Шехтер Ю.П., Егоров В.В., Кардаш Н.В. Перспективы разработки и использования ингибиторов коррозии металлов. // Тез. докл. конгресса «Защита-92». – М., 1992. – С. 36.
- 2 Решетников С.М. Ингибиторы кислотной коррозии металлов. – Л.: Химия, 1986 – 144 с., ил.