

УДК 620.193.24

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ СВОЙСТВ ИНГИБИТОРОВ
В УСЛОВИЯХ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОРРОЗИИ**

**DETERMINATION OF PROTECTIVE PROPERTIES OF INHIBITORS
UNDER CARBON DIOXIDE CORROSION**

**Светлана Алексеевна Ямщикова, Антон Сергеевич Тюсенков,
Азалия Радиковна Вафина**

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
Уфа, Россия**

Svetlana A. Yamshchikova, Anton S. Tyusenkov, Azalia R. Vafina

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russia

e-mail: anton.tyusenkov@yandex.ru

Аннотация. Проблема коррозии металлов несет огромный ущерб промышленному оборудованию и металлоконструкциям, не только вызывая экономические затраты, но и ставя под угрозу жизни людей, поскольку данный процесс является самопроизвольным химическим взаимодействием металла с агрессивной средой без получения энергии извне, что в долгосрочной перспективе может привести к аварии. Самопроизвольное коррозионное разрушение металла всегда будет требовать тщательного контроля со стороны любого предприятия, которое столкнется с данной проблемой. Одним из серьезнейших осложнений в добыче нефти являются аварии нефтепромысловых трубопроводов по причине агрессивного воздействия транспортируемой продукции на внутреннюю поверхность трубопроводов. Аварии нефтепромысловых трубопроводов сопряжены с выбросами значительного количества вредных веществ, оказывающих

отрицательное воздействие на окружающую среду, и сопровождаются значительными потерями добываемой продукции и металлофонда.

Abstract. The problem of corrosion of metals causes great damage to industrial equipment and metal structures, not only causing economic costs, but also endangering people's lives, since this process is a spontaneous chemical interaction of metal with an aggressive environment without obtaining energy from the outside, which in the long term can lead to an accident. Spontaneous corrosion failure of the metal will always require careful control by any plant that encounters this problem. One of the most serious complications in oil production is accidents of oilfield pipelines due to the aggressive impact of transported products on the internal surface of pipelines. Accidents of oilfield pipelines involve emissions of a significant amount of harmful substances that have a negative impact on the environment, and are accompanied by significant losses of produced products and metal funds.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор коррозии, углекислотная коррозия, защитный эффект, аварийность, нефтепромысловое оборудование

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, carbon dioxide corrosion, protective effect, accident rate, oilfield equipment

Решение проблемы снижения аварийности нефтепромысловых трубопроводов во многом зависит от эффективности средств противокоррозионной защиты. Одним из эффективных и технологичных методов противокоррозионной защиты является ингибиторная защита. Несмотря на успехи, достигнутые в области применения этого вида защиты промысловых трубопроводов, их аварийность сохраняется на высоком уровне. В связи с этим повышение эффективности ингибиторной защиты,

основанное на высокоорганизованном коррозионном мониторинге, по-прежнему остается актуальным.

Отличительной чертой коррозии углеродистых сталей при контакте с водными средами, содержащими растворенный углекислый газ, является влияние на кинетику и характер коррозионных процессов отложений и осадков на поверхности металла. Как показывают многочисленные исследования, химический состав и структура продуктов коррозии и солевых осадков оказывает решающее воздействие на кинетику коррозионного процесса в электролитах с растворенным углекислым газом [1–3]. Растворимость и проницаемость пленок и осадков, формирующихся на поверхности металла, – важный контролирующий фактор углекислотной коррозии, от которого, как отмечено многими исследователями, зависит скорость коррозионных процессов. На состав и структуру образующихся на поверхности металла продуктов большое влияние оказывают величина pH, температура и ионный состав среды, в частности концентрация HCO_3^- , Fe^{3+} и Ca^{2+} [4, 5].

Для предотвращения аварий промышленных трубопроводов используются различные способы защиты: технологические приемы, антикоррозионные внутренние покрытия, ингибирование [6–8].

Наибольшее распространение нашла противокоррозионная защита с применением ингибиторов коррозии. Ингибирование осуществляется методом постоянного дозирования в поток продукции с помощью стационарных дозировочных установок.

Практически все промышленно выпускаемые ингибиторы коррозии имеют свою оптимальную область применения, ограниченную технологическими особенностями защищаемых объектов и составом коррозионно-активных сред.

Лабораторные исследования ингибиторов коррозии проводили в две стадии. На первой стадии провели сравнительную оценку свойств ингибиторов и определение областей применения реагентов. Для

испытаний были выбраны следующие ингибиторы: Кормастер 1035, Сонкор 9601, СНПХ 1004р, Dodicor 4712 и Азол 5010. На второй стадии проводили стандартизованные методы испытаний, не требующие значительных временных и финансовых затрат. В качестве водной коррозионно-активной среды на данной стадии использовали синтетический раствор осредненного ионного состава.

Цель экспериментов – ранжирование реагентов по защитным свойствам, отбраковка неэффективных, определение областей применения.

В соответствии с поставленной целью выбраны методы коррозионных исследований.

Гравиметрический метод. Сущность метода заключается в экспозиции в течение заданного промежутка времени (обычно не меньше 6–8 ч) образцов исследуемого материала в коррозионно-активной среде заданного состава. Контролируемыми характеристиками являются потеря массы образцов за время экспозиции в коррозионной среде, наличие и характер локальных коррозионных повреждений.

Метод коррозионных испытаний с применением образцов, экспонирующихся в коррозионно-активной среде, вследствие простоты технической реализации нашел широкое применение в коррозионной практике. Данный метод позволяет определить скорость общей (равномерной и неравномерной) коррозии.

Скорость коррозии (K_m) в г/(м²·ч) рассчитывалась по формуле:

$$K_m = \frac{m_1 - m_0}{S \cdot \tau},$$

где m_1 – масса образца до испытания, г;

m_2 – масса образца после испытания, г;

S – площадь поверхности образца, м²;

τ – время испытания, ч.

Пересчет массового показателя коррозии в глубинный выполнялся по формуле:

$$П = \frac{K_m}{\rho} \cdot 8760 \cdot 10^{-3},$$

где $П$ – глубинный показатель скорости коррозии стали, мм/год;

K_m – массовый показатель коррозии, г/м²·ч;

8760 – количество часов в году;

ρ – плотность металла, г/см³;

10⁻³ – коэффициент пересчета.

Степень защиты образца ингибиторами (Z) в процентах найдена по формуле:

$$Z = \frac{П_1 - П_2}{П_1} \cdot 100\%,$$

где $П_1$ – глубинный показатель коррозии в среде без ингибитора, мм/год;

$П_2$ – глубинный показатель коррозии в среде с ингибитором, мм/год.

В экспериментах использовалась модель пластовой воды (МПВ) в соответствии с ГОСТ 9.502-82 (таблица 1).

Таблица 1. Состав модели пластовой воды

Table 1. Composition of the produced water model

| Общая минерализация, мг/л | Массовая концентрация компонента, мг/л | | | |
|---------------------------|--|--------------------|-------------------|-------------------|
| | NaCl | NaHCO ₃ | CaCl ₂ | MgCl ₂ |
| 30165 | 28368 | 520 | 1064 | 213 |

Как было показано выше, особенностью углекислотной коррозии является значительное влияние на скорость коррозии осадков и продуктов коррозии, отлагающихся на металлической поверхности. Это было учтено при исследовании защитных свойств ингибиторов, так как защитное действие ингибиторов может изменяться в зависимости от состояния поверхности металла. Поэтому определение эффективности ингибиторов проводилось в условиях «чистой» поверхности и с осадком.

Испытания проводились в соответствии с требованиями ГОСТ 9.506-87 и ГОСТ 9.502-82. В ячейку с образцами помещалось требуемое количество модели пластовой воды, после чего через ячейки осуществлялся барботаж углекислого газа с расходом 15–20 м³/ч в течение 30–40 мин. Расход газа уменьшался до 2–4 м³/ч и поддерживался в течение всего эксперимента. В ячейки вводилось заданное количество ингибиторов. Каждые 30 мин из установки вынимался один из образцов и взвешивался для дальнейшего вычисления скорости коррозии.

При проведении исследований с «чистой» поверхностью ингибитор добавлялся в среду в начале эксперимента, а с осадками – через 8–10 ч.

В результате получены зависимости скорости коррозии образцов из стали СтЗсп с «чистой» поверхностью и с осадком в МПВ при разной концентрации ингибиторов (рисунки 1, 2).

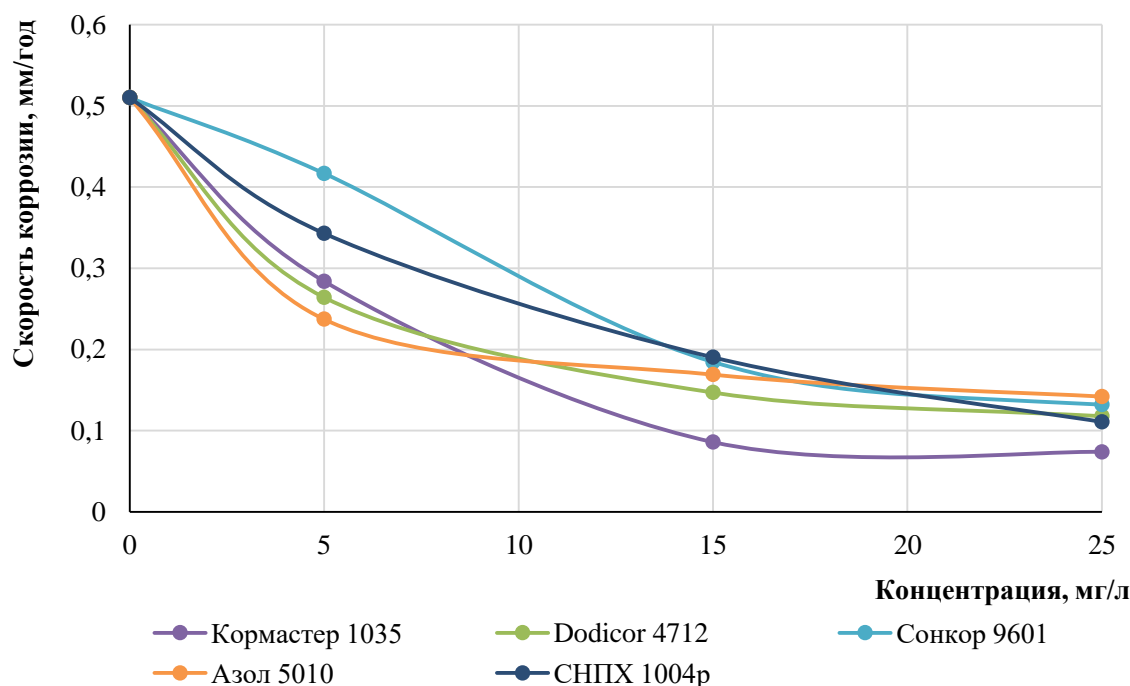


Рисунок 1. Зависимость скорости коррозии от концентрации ингибиторов (в условиях осадкообразования)

Figure 1. Corrosion rate versus inhibitor concentration (under precipitation conditions)

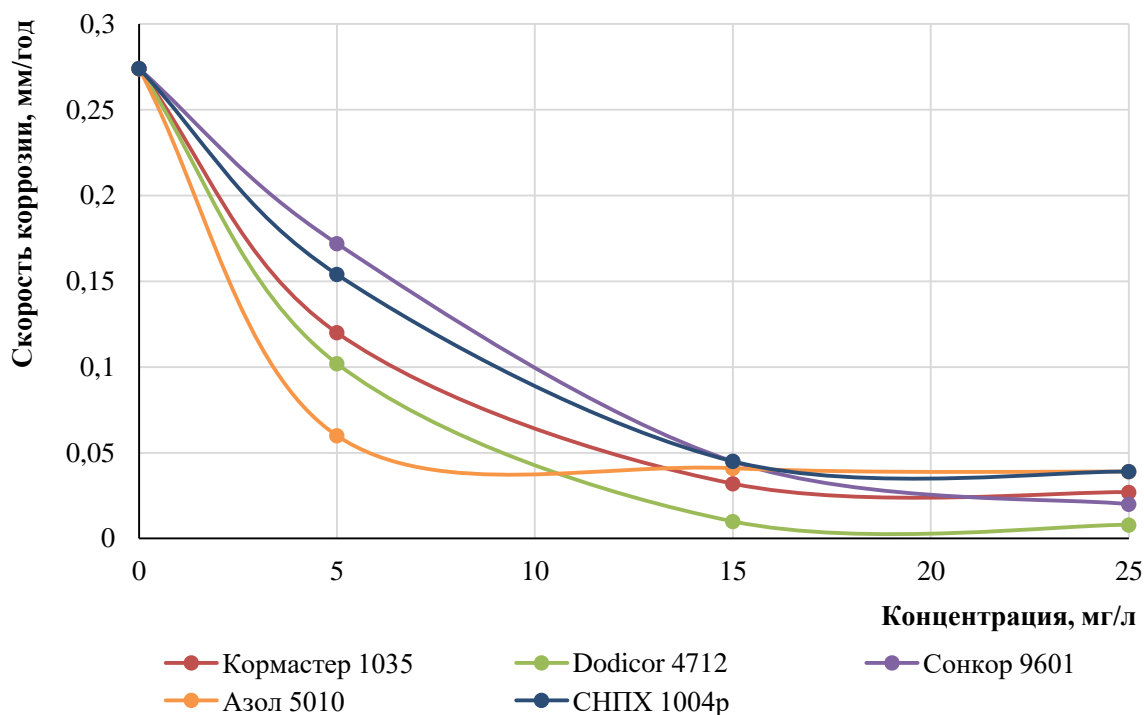


Рисунок 2. Зависимость скорости коррозии от концентрации ингибиторов («чистая» поверхность)

Figure 2. Corrosion rate versus inhibitor concentration («clean» surface)

Расчеты эффективности ингибиторов от концентрации позволяют провести ранжирование реагентов по защитным свойствам.

Эффективность ингибиторов в условиях «чистой» поверхности представлена на рисунке 3. По увеличению защитного действия реагенты располагаются следующим образом:

– при концентрации 5 мг/л:

Сонкор 9601 < СНПХ 1004р < Кормастер 1035 < Dodicor 4712 < Азол 5010;

– при концентрации 25 мг/л:

Сонкор 9601 < СНПХ 1004р < Азол 5010 < Кормастер 1035 < Dodicor 4712.

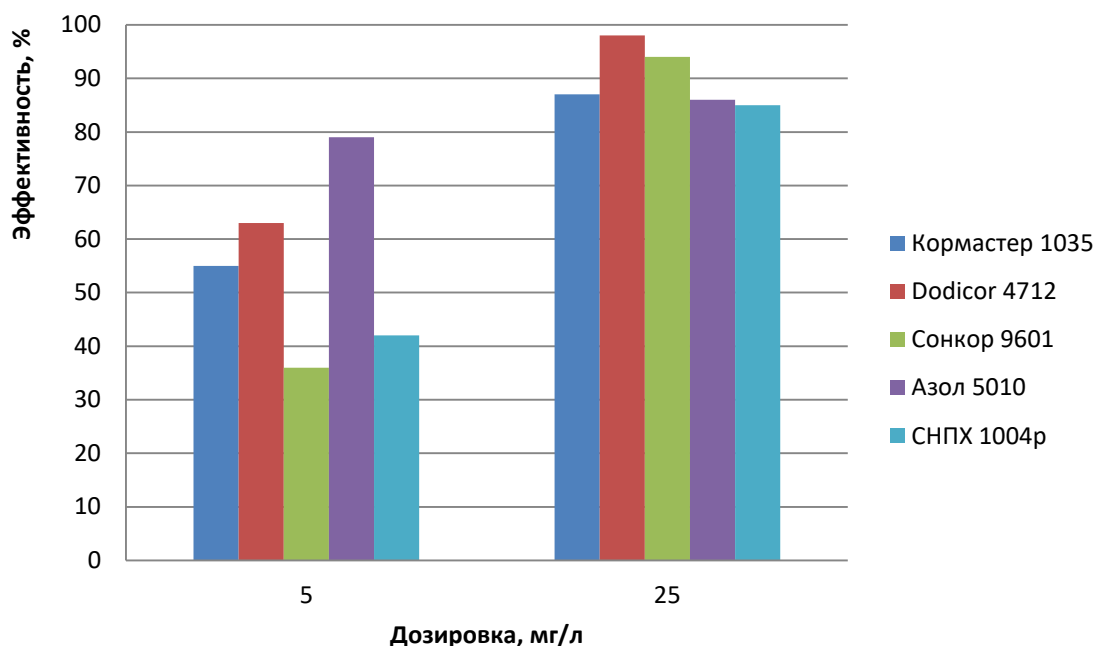


Рисунок 3. Зависимость защитного действия ингибиторов от концентрации («чистая» поверхность)

Figure 3. Protective effect of inhibitors on concentration («clean» surface)

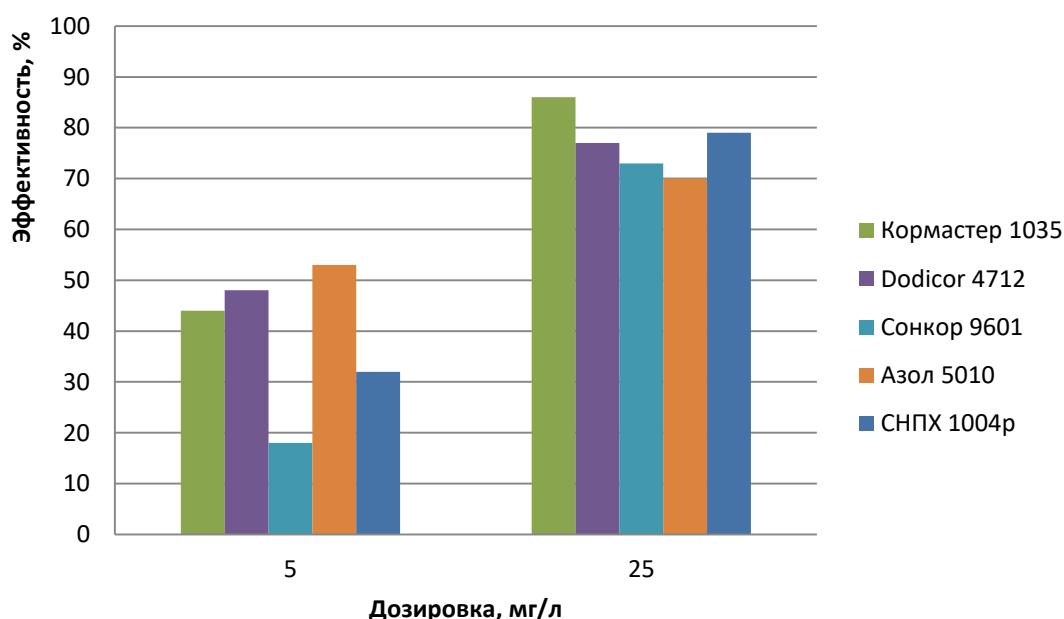


Рисунок 4. Зависимость защитного эффекта от концентрации ингибиторов (в условиях осадкообразования)

Figure 4. Protective effect dependence on inhibitor concentration (under precipitation conditions)

Эффективность ингибиторов в условиях осадкообразования представлена на рисунке 4. По увеличению защитного действия реагенты (рисунок 4) располагаются следующим образом:

– при концентрации 5 мг/л:

Сонкор 9601 < СНПХ 1004р < Кормастер 1035 < Dodicor 4712 < Азол 5010;

– при концентрации 25 мг/л:

Азол 5010 < Сонкор 9601 < Dodicor 4712 < СНПХ 1004р < Кормастер 1035.

Выводы

1. Из полученных данных видно, что практически все исследованные ингибиторы обладают достаточно высоким защитным действием и в исследованном диапазоне концентраций тормозят углекислотную коррозию низкоуглеродистой стали.

2. Анализ результатов показывает, что имеются значительные различия в защитных свойствах ингибиторов коррозии в условиях «чистой» поверхности металла и с осадком. Осадки и продукты коррозии на металлической поверхности снижают защитное действие всех исследованных реагентов.

Список источников

1. Latypov O.R., Bugai D.E., Boev E.V. Method of Controlling Electrochemical Parameters of Oil Industry Processing Liquids // Chemical and Petroleum Engineering. 2015. Vol. 51. P. 283-285. DOI: 10.1007/s10556-015-0038-8.

2. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ризванов Р.Г., Хажиев А.Г. Исследование внутренней поверхности трубопровода системы нефтесбора Северо-Красноярского месторождения // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 2 (104). С. 58-64.

3. Гареев А.Г., Насибуллина О.А., Ибрагимов И.Г. Оценка работоспособности труб, имеющих дефекты коррозионного происхождения

// Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. 2016. Вып. 4 (106). С. 126-136.

4. Rizvanov R.G., Mulikov D.Sh., Karetnikov D.V., Cherepashkin S.E., Shirgazina R.F. Corrosion Resistance of «Tube – Tubesheet» Weld Joint Obtained by Friction Welding // Nanotechnologies in Construction. 2017. Vol. 9. No. 4. P. 97-115. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-4-97-115.

5. Ахияров Р.Ж., Бугай Д.Е., Лаптев А.Б. Проблемы подготовки оборотных и сточных вод предприятий нефтедобычи // Нефтепромысловое дело. 2008. № 9. С. 61-65.

6. Kulakov P.A., Rubtsov A.V., Afanasenko V.G. Evaluation of the Safe Operation Time of Centrifugal Pumps on the Selection of Determining Parameters of the Technical Condition Affecting the Residual Resource // Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon): Materials of International Multi-Conference. Vladivostok, Russia. 2019. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933869.

7. Kulakov P.A., Rubtsov A.V., Afanasenko V.G., Zubkova O.E., Sharipova R.R., Gudnikova A.A. Influence of Technical Condition Parameters on the Residual Resource of Capacitive Equipment // Journal of Physics: Conference Series. 2019. Vol. 1399, Issue 5. Article No. 055052. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055052.

8. Рубцов А.В., Чиркова А.Г. Анализ механических свойств сварных соединений с различным уровнем накопления повреждений // Матер. 54 науч.-технич. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфа: Изд-во УГНТУ, 2003. С. 243.

References

1. Latypov O.R., Bugai D.E., Boev E.V. Method of Controlling Electrochemical Parameters of Oil Industry Processing Liquids. *Chemical and Petroleum Engineering*, 2015, Vol. 51, pp. 283-285. DOI: 10.1007/s10556-015-0038-8.

2. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Rizvanov R.G., Khazhiev A.G. Issledovanie vnutrennei poverkhnosti truboprovoda sistemy neftesbora Severo-Krasnoyarskogo mestorozhdeniya [Study of the Inner Surface of the Oil Gathering Pipeline in the Northern Krasnoyarsk Field]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov – Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 2 (104), pp. 58-64. [in Russian].

3. Gareev A.G., Nasibullina O.A., Ibragimov I.G. Otsenka rabotosposobnosti trub, imeyushchikh defekty korrozionnogo proiskhozhdeniya [Evaluation of the Performance of Pipes with Corrosion Defects]. *Problemy sbora, podgotovki i transporta nefti i nefteproduktov – Problems of Gathering, Treatment and Transportation of Oil and Oil Products*, 2016, Issue 4 (106), pp. 126-136. [in Russian].

4. Rizvanov R.G., Mulikov D.Sh., Karetnikov D.V., Cherepashkin S.E., Shirgazina R.F. Corrosion Resistance of «Tube – Tubesheet» Weld Joint Obtained by Friction Welding. *Nanotechnologies in Construction*, 2017, Vol. 9, No. 4, pp. 97-115. DOI: 10.15828/2075-8545-2017-9-4-97-115.

5. Akhiyarov R.Zh., Bugai D.E., Laptev A.B. Problemy podgotovki oborotnykh i stochnykh vod predpriyatii neftedobychi [Problems of Treatment of Circulating and Waste Water of Oil Production Enterprises]. *Neftepromyslovoe delo – Oilfield Engineering*, 2008, No. 9, pp. 61-65. [in Russian].

6. Kulakov P.A., Rubtsov A.V., Afanasenko V.G. Evaluation of the Safe Operation Time of Centrifugal Pumps on the Selection of Determining Parameters of the Technical Condition Affecting the Residual Resource. *Materials of International Multi-Conference «Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon)»*. Vladivostok, Russia, 2019. DOI: 10.1109/FarEastCon.2019.8933869.

7. Kulakov P.A., Rubtsov A.V., Afanasenko V.G., Zubkova O.E., Sharipova R.R., Gudnikova A.A. Influence of Technical Condition Parameters on the Residual Resource of Capacitive Equipment. *Journal of Physics: Conference Series*, 2019, Vol. 1399, Issue 5, Article No. 055052. DOI: 10.1088/1742-6596/1399/5/055052.

8. Rubtsov A.V., Chirkova A.G. Analiz mekhanicheskikh svoistv svarnykh soedinenii s razlichnym urovnem nakopleniya povrezhdenii [Analysis of Mechanical Properties of Welded Joints with Different Levels of Damage Accumulation]. *Materialy 54 nauchno-tekhnicheskoi konferentsiya studentov, aspirantov i molodykh uchenykh* [Materials of the 54th Scientific and Technical Conference of Students, Graduate Students and Young Scientists]. Ufa, UGNTU Publ., 2003, pp. 243. [in Russian].

Сведения об авторах

About the authors

Ямщикова Светлана Алексеевна, канд. техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение и защита от коррозии», УГНТУ, Уфа, Россия

Svetlana A. Yamshchikova, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Materials and Corrosion Protection Department, USPTU, Ufa, Russia

e-mail: svetamzk@mail.ru

Тюсенков Антон Сергеевич, канд. техн. наук, доцент кафедры «Материаловедение и защита от коррозии», УГНТУ, Уфа, Россия

Anton S. Tyusenkov, Candidate of Engineering Sciences, Assistant Professor of Materials and Corrosion Protection Department, USPTU, Ufa, Russia

e-mail: anton.tyusenkov@yandex.ru

Вафина Азалия Радиковна, студент кафедры «Материаловедение и защита от коррозии», УГНТУ, Уфа, Россия

Azalia R. Vafina, Student of Materials and Corrosion Protection Department, USPTU, Ufa, Russia

e-mail: azaliya.vafina.20@mail.ru