МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

РД 39 - 30 - 923 - 83

gost.e-ecolog.ru

1984

Министерство нефтяной промышленности

Всесоюзный научно-исследовательский институт по сбору, подготовке и транспорту нефти и нефтепродуктов (ВНИИСПТнефть)

УТВЕРЖДЕН

Первым заместителем Министра нефтяной промышленности
В.И.Кремневым
18 октября 1983 года

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

РД 39-3С 923-83

1984

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика оценки последействия пленкообразующих ингибиторов в сероводородсодержащих минерализованных средах

РД 39-30-923-83

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности
от "17" ноября 1983 г. № 616
Срок введения установлен с 1 января 1984 г.
Срок действия до 1 января 1989 г.

Настоящая методика предназначена для использования в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся подбором эффективных ингибиторов коррозии для сероводородсодержащих минерализованных вод и разработкой технологии их применения.

Методика может использоваться для определения защитного действия ингибиторов в сероводородсодержащих средах в разнообразных условиях (при различных температурах, гидродинамических режимах и т.п.). Применение настоящей методики позволяет сократить время оценки защитного действия и последействия ингибиторов.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. В основу предлагаемой ускоренной методики последействия пленкообразующих ингибиторов коррозии в минерализованных сероводородсодержащих средах положено измерение мгновенной скорости коррозии методом поляризационного сопротивления стального двухэлектродного датчика, работающего по принципу вращающегося дискового электрода (или дискового электрода с потенциостатом), позволяющего моделировать высокие скорости движения жидкости. При нели-

чик моста переменного тока можно пользоваться кинетической зависимостью емкости двухэлектродного датчика с пленкой ингибитора от времени.

I.2. Электроды для испытаний изготовляются из низкоуглеродистой стали марки ЗКП ГОСТ 380-7I.

I.3. Испытания проводятся при температурах 25-60°С и частоте вращения диска 500-3000 об/мин (52-3I5 рад/сек).

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

2.I. Для оценки последействия ингибиторов в минерализованных сероводородсодержащих средах необходимо следующее оборудование:

потенциостат типа П-5827 или измеритель скорости коррозии типа УИСК-I, или мост переменного тока типа Р 502I;

электромотор с регулируемым числом оборотов;

стабилизатор;

тахометр стробоскопический 2ТСТ 32-456;

дисковый вращающийся датчик;

трехэлектродная электрохимическая ячейка;

стаканы химические на I00 мл;

пипетки различной емкости;

шлифовальная шкурка, ГОСТ 6456-75;

электрод сравнения (каломельный или хлорсеребряный);

вспомогательный электрод (графит, сталь или платина);

колбонагреватель;

колба Кьельдаля;

склянки дрекселя - 2 шт;

бутыль с нижним тубусом, I0 л;

шприц I0 мл, 20 мл.

2.2. Применяемые реактивы и растворы:

спирт этиловый гидролизный по ГОСТ I8300-72;

вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

хлористый натрий по ГОСТ 4233-77;

хлористый кальций по ГОСТ 4460-77;

хлористый магний по ГОСТ 4209-77;

сернокислый кальций по ГОСТ 32I0-77;

парафин по ГОСТ 23683-79;

сера техническая по ГОСТ I27-76;

асбест по ГОСТ I287I-76.

Модель пластовой воды (α = I,I2) готовится на дистиллированной воде, в которой растворяются соли в следующем количестве, г/л:

$CaCl \cdot 6H_2O$ - 34,0

$NaCl$ - I63,0

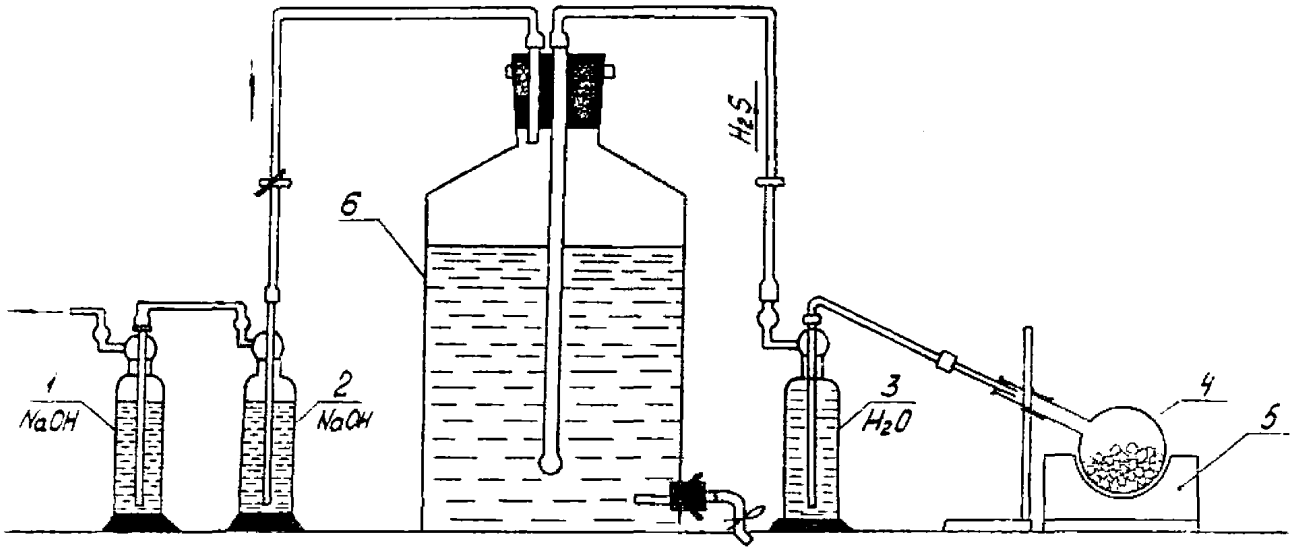
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ - I7,0

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ - 0,I4

Необходимая концентрация сероводорода в агрессивной среде создается добавлением в нее рассчитанного количества насыщенной сероводородной воды.

2.3. Сероводородную воду получают насыщением 3% раствора хлористого натрия сероводородом, получаемым нагреванием до 200°С шариков, приготовленных из 3-х весовых частей порошка серы и 2 частей измельченного асбеста с 5-ю частями расплавленного парафина.

Насыщение ведут по схеме, приведенной на рис. I. Концентрацию сероводорода контролируют йодометрическим титрованием.



I, 2, 3 – склянки Дрекселя, 4 – колба Кьельдаля, 5– колбонагреватель, 6 – бутыль с никним тубусом

Рис. I

3. ОЦЕНКА ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Лабораторная установка для оценки последействия ингибиторов

3.I. Установка для оценки последействия ингибиторов в сероводородсодержащих средах должна включать дисковый вращающийся датчик (одно- или двухэлектродный в зависимости от измерительного прибора) (рис. 2-3);

при работе с потенциостатом - вращающийся дисковый электрод (торец цилиндра, запрессованного на эпоксидной смоле, в цилиндр из фторопласта) (рис. 2);

при работе с мостом переменного тока или универсальным измерителем скорости коррозии УИСК-I - торцы двух цилиндров, запрессованных симметрично относительно центра во фторопластовый цилиндр Расстояние между цилиндрами не должно превышать 2-3 мм (рис. 3).

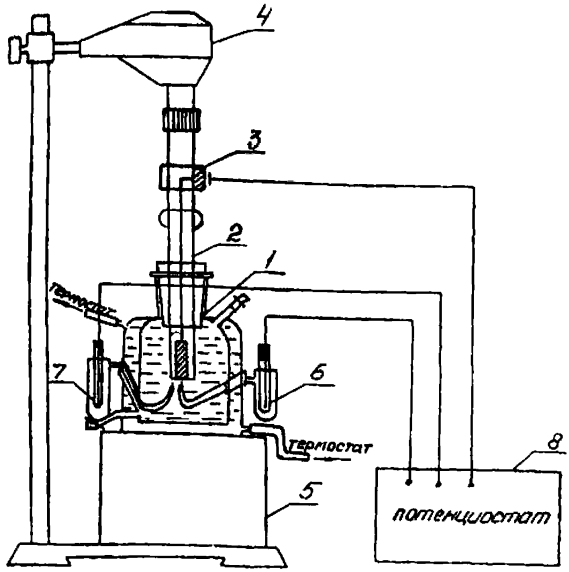
С помощью потенциостата периодически замеряют зависимость катодного или анодного тока рабочего (дискового) электрода от потенциала (поляризация от $E_{кор}$ до η = 3-I0 мВ со скоростью развертки 0,5 мВ/сек). Наклон начального линейного участка i, E - кривой, равный $\left(\frac{di}{dE}\right)_{\eta \to 0}$ (где η - перенапряжение), пропорционален скорости коррозии.

С помощью моста переменного тока периодически замеряют емкость и сопротивление двухэлектродного датчика, обработанного ингибитором. Замеряемые величины характеризуют состояние пленки ингибитора на электродах. Резкое увеличение емкости (С) указывает на нарушение целостности ингибиторной пленки.

Универсальный измеритель скорости коррозии УИСК-I позволяет периодически измерять силу тока между рабочими электродами двух-

Схема лабораторной установки для
определения последействия ингибиторов

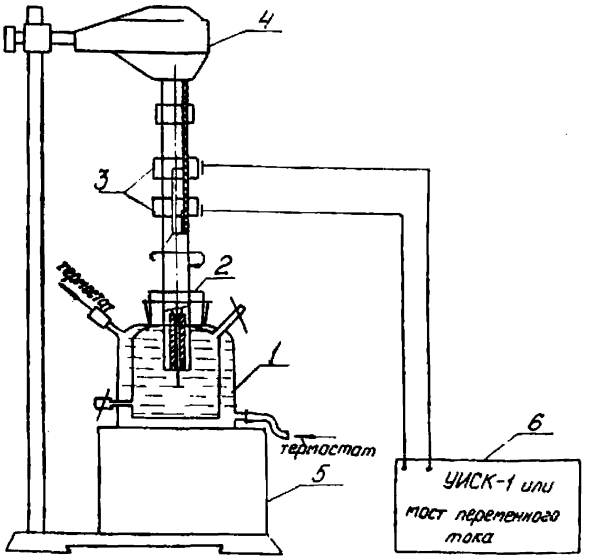
(Вариант 1)



I – трехэлектродная электрохимическая ячейка с рубашкой,
2 – дисковый вращающийся электрод,
3 – контакт,
4 – электромотор,
5 – подставка,
6 – электрод сравнения,
7 – вспомогательный электрод,
8 – потенциостат

Рис.2

Схема лабораторной установки для определения последействия ингибиторов
(Вариант 2)



1 – электрохимическая ячейка с рубашкой,
2 – двухэлектродный вращающийся датчик,
3 – контакты,
4 – электромотор,
5 – подставка,
6 – универсальный измеритель скорости коррозии

Рис.3

электродного датчика при низких перенапряжениях (3–IO мВ). При постоянно заданном перенапряжении плотность измеряемого тока также пропорциональна скорости коррозии:

$$\frac{i}{E} = \left(\frac{di}{dE}\right)_{\eta = const}$$

3.2. Электрохимическая ячейка, используемая для определения последействия ингибиторов в сероводородсодержащих средах, должна удовлетворять следующим требованиям (рис. 2–3):

а) иметь шлифы для герметичного подсоединения вращающегося датчика, а в случае работы с потенциостатом-вспомогательного электрода (графит, платина, сталь) и электрода сравнения;

б) иметь два отростка (вывода) для дозирования сероводорода в среду;

в) иметь рубашку для термостатирования;

г) объем ячейки может колебаться в пределах 0,200–0,500 *л*.

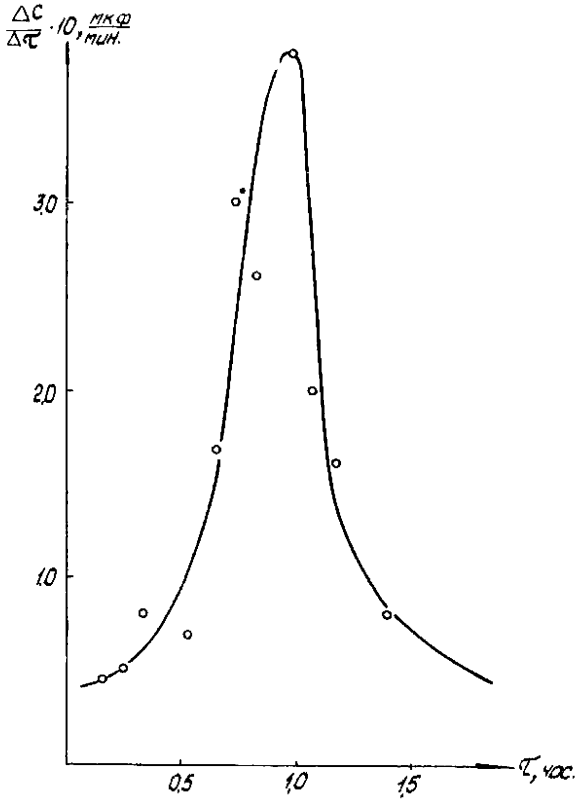
3.3. Скорость вращения датчика устанавливается электромотором с регулируемым числом оборотов, включенным в сеть через стабилизатор, и контролируется тахометром стробоскопическим типа 2ТСТ 32-456.

Подготовка датчика к работе

3.4. Поверхность датчика зачищается с помощью шлифовальной шкурки (по ГОСТ 6456–75 и ГОСТ 5009–75) с зернистостью абразивного материала 63–50 при скорости вращения датчика 2IO рад/сек (2000 об/мин) до получения шероховатости R_A = 0,40 (▽8) и обезжиривается спиртом.

Определение последействия ингибиторов коррозии

3.5. Формирование защитной пленки на поверхности датчика после его зачистки и обезжиривания производят в динамике при вращении датчика со скоростью 52,3 рад/сек (500 об/мин) из IO% раствора ингибитора в нефти в течение I5 мин.



Определение времени последействия графическим методом в сероводородсодержащей среде 3%.

Рис. 4

3.6. Избыток ингибитора с боковой поверхности датчика убирается фильтровальной бумагой.

3.7. Избыток ингибитора с рабочей поверхности датчика удаляется в исследуемой коррозионной среде (без H_2S) в течение 60 сек. при вращении датчика I05 рад/сек (I000 об/мин).

3.8. Подготовленный датчик с защитной пленкой ингибитора переносится в ячейку с коррозионной средой (3% $NaCl$ или модель пластовой воды), предварительно доведенной до 30°С, после чего в ячейку через нижний отвод дозируется сероводородная вода (шприцем). Определение ведется при концентрации сероводорода в среде 50 мг/л (раствор в ячейке под пробку).

3.9. Скорость вращения датчика устанавливается I05 рад/сек (I000 об/мин).

3.I0. Через каждые I0–I5 минут производятся замеры $\left(\frac{dJ}{dE}\right)_{\eta=0}$ при работе с потенциостатом, $\frac{J}{E}$ на УИСК-I или С (емкость) – при работе с мостом переменного тока. Емкость замеряют при частоте тока I000 герц и последовательной схеме включения емкости и сопротивления. (Результаты, полученные любым из этих способов, идентичны).

3.II. Данные замеров записывают в таблицу (приложение I).

Методика графического расчета и оценка последействия ингибиторов

3.I2. По табличным данным строят график зависимости $\frac{\Delta A}{\Delta \tau}; \tau$ (где A – замеряемые величины: $\left(\frac{dJ}{dE}\right)_{\eta=0}$, $\left(\frac{J}{E}\right)_{\eta=const}$ или С в зависимости от вида измерительного прибора, τ – время) (рис. 4).

3.I3. Максимум на кривой $\frac{\Delta A}{\Delta \tau}$; τ соответствует разрушению защитной пленки ингибитора и определяет время последействия ингибитора.

3.I4. В том числе, если оценка времени последействия ингибитора превышает 3-4 часа, следует увеличить скорость вращения датчика до 2I0-3I5 рад/сек (2000-3000 об/мин) или температуру до 40-60°С. Время последействия ингибиторов, определенное при скорости вращения n (об/мин) или температуре t°С, пересчитывают по эмпирическим формулам на реальные условия: скорость вращения датчика 500 об/мин, соответствующую линейной скорости I м/сек, и температуру = 25°С.

$$ {}_{25}\tau_{500} = {}_{25}\tau_{n} + 0{,}125\left(\sqrt{n} - 21{,}21\right) \qquad (I) $$

или

$$ {}_{25}\tau_{500} = {}_{t}\tau_{1000} + 53 - 100t^{-1} \qquad (2) $$

Установленные зависимости позволяют сократить время оценки ингибиторов.

Форма записи результатов лабораторных испытаний ингибиторов коррозии на последействие

Дата проведения испытаний, наименование ингибитора, условия	τ, мин	10	20	40	60	80	100	120	140	160	180	200	240	260	280	300
	A															
	$[C, (\frac{dJ}{dE})_{\eta \to 0}$ или $\frac{J}{E}]$															
	$\frac{\Delta A}{\Delta \tau}$															

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ В СЕРОВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ СРЕДАХ

РД 39-30-923-83

Издание ВНИИСПТнефти

450055, г.Уфа, пр.Октября, 144/3

Редактор Л.В.Батурина

Технический редактор В.В.Антошкина

Подписано к печати 16.02.84г. Н01212

Формат 60х90/16 Уч.-изд.л. 0,7. Тираж 180 экз.

Заказ 35

Ротапринт ВНИИСПТнефти

gost.e-ecolog.ru