МИНИСТЕРСТВО НЕФТЯНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
ВНИИСПТнефть

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

РД 39 - 30 - 708 - 82

gost.e-ecolog.ru

1982

Министерство нефтяной промышленности

ВНИИСПТнефть

УТВЕРЖДЕН

Первым заместителем министра
нефтяной промышленности

В.И.Игревским

06 апреля 1982 г.

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ

РД 39-30-708-82

1982

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

Методика оценки последействия пленкообразующих ингибиторов коррозии в водных средах

РД 39-30-708-82

Вводится впервые

Приказом Министерства нефтяной промышленности от "10" мая 1982 г. № 232

Срок введения установлен с 01.06.82г.

Срок действия до 1987 г.

Настоящая методика предназначена для использования в научно-исследовательских и производственных организациях, занимающихся подбором эффективных ингибиторов коррозии в высокоминерализованных кислородосодержащих водных средах и разработкой технологии их применения.

Методика пригодна также для измерения защитного действия ингибиторов коррозии в разнообразных условиях (в зависимости от гидродинамического режима, температуры и других факторов).

Применение настоящей методики позволяет сократить время, необходимое для оценки последействия ингибиторов.

Данная методика разработана в лаборатории технологических методов предотвращения коррозии ВНИИОПТнефть м.н.с. Худяковой Л.П., к.т.н. Гетманским М.Д., д.х.н. Подобаевым Н.И., к.х.н. Гоциком А.А., к.т.н. Низамовым К.Р.

I. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

I.I. Применение пленкообразующих ингибиторов является одним из наиболее эффективных и универсальных методов защиты нефтегазопромыслового оборудования от коррозии. При периодических обработках металлической поверхности оборудования пленкообразующими ин-

гибиторами создаются оптимальные условия для создания защитных пленок, значительно уменьшается расход ингибиторов на единицу объема агрессивной среды.

Для правильного подбора ингибиторов и разработки технологии их применения необходимо определять время их последействия.

Существует целый ряд методов определения последействия ингибиторов коррозии, но все они отличаются трудоемкостью и длительностью или же сопряжены с существенными изменениями в структуре защитной пленки ингибитора коррозии. Кроме того, на обычных лабораторных установках трудно, а иногда и невозможно моделировать и контролировать реальный гидравлический режим движения жидкости.

I.2. В основу предлагаемой ускоренной методики определения последействия положено измерение мгновенной скорости коррозии методом поляризационного сопротивления стального двухэлектродного датчика, работающего по принципу вращающегося дискового электрода, позволяющего моделировать высокие скорости движения жидкости.

I.3. Электроды для испытаний изготавливаются из низкоуглеродистой стали марки ЭКП ГОСТ 380-7I.

I.4. Испытания проводятся при температуре 20 ± 3°С.

2. ОБОРУДОВАНИЕ И РЕАКТИВЫ

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

потенциостат типа П-5827 М или измеритель скорости коррозии типа УИСК-I;

электромотор с регулируемым числом оборотов;

стабилизатор;

тахометр стробоскопический 2ТСТ 32-456;

дисковый вращающийся датчик;

трехэлектродная электрохимическая ячейка ЯСЭ-2, входящая в комплект потенциостата;

стаканы химические на 100 мл;

пипетки различной емкости;

шлифовальная шкурка, ГОСТ 6456-75;

электрод сравнения (насыщенный каломельный или хлорсеребряный);

вспомогательный электрод (графит, сталь или платина).

2.2. Применяемые реактивы и растворы:

спирт этиловый гидролизный по ГОСТ 18300-72;

вода дистиллированная по ГОСТ6709-72;

хлористый натрий по ГОСТ 4233-77;

хлористый кальций по ГОСТ 4460-77;

хлористый магний по ГОСТ 4209-77;

сернокислый кальций по ГОСТ 3210-77.

Модель пластовой воды (ρ = 1,12) готовится на дистиллированной воде, в которой растворяются соли в следующем количестве, г/л:

$CaCl \cdot 6H_2O$ – 34,0

$NaCl$ – 163,0

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ – 17,0

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – 0,14

2.3. Рабочий раствор ингибитора готовится на нефти того месторождения, где предполагается применение ингибитора.

3. ОЦЕНКА ПОСЛЕДЕЙСТВИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ В ВЫСОКОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ВОДНЫХ СРЕДАХ

Лабораторная установка для оценки последействия ингибиторов

3.1. В зависимости от типа измерительного прибора коррозионным датчиком может служить

по варианту 1 при работе с потенциостатом - вращающийся дисковый электрод (торец цилиндра, запрессованного на эпоксидной смоле в цилиндр из фторопласта) (рис.I);

по варианту 2 при работе с универсальным измерителем скорости коррозии типа УИСК-I - торцы двух полуцилиндров с диаметром 5-6 мм, разделенных тонкой электроизоляционной прокладкой, запрессованных на эпоксидной смоле во фторопластовый цилиндр (рис.2).

С помощью потенциостата периодически измеряют зависимость катодного или анодного тока рабочего (дискового) электрода от потенциала при отклонении последнего от потенциала коррозии ($E_{кор}$) на 3-I0 мв со скоростью развертки 0,5 мв/сек.

Наклон начального линейного участка i, E - кривой, равный $\left(\frac{di}{dE}\right)_{\eta-0}$ (где η - перенапряжение), пропорционален скорости коррозии.

Универсальный измеритель скорости коррозии УИСК-I позволяет периодически измерять силу тока между двумя одинаковыми рабочими электродами датчика при низких потенциалах (3-I0 мв). При постоянно заданном потенциале плотность измеряемого тока также пропорциональна скорости коррозии

$$\frac{i}{E} \simeq \left(\frac{di}{dE}\right)_{\eta-0} = G$$ (проводимость, сим . $м^{-2}$)*

3.2. Устройство электрохимических ячеек с коррозионными датчиками для измерения последействия (и защитного действия) ингибиторов показано на рис. I, 2.

Вариант I. Для измерения используется обычная трехэлектродная ячейка, входящая в комплект потенциостата, с разделенными электродами. рабочим (датчик), вспомогательным (графит, платина, сталь) и сравнения (насыщенный каломельный или хлорсеребряный).

---

*сим - сименс (сим = $Ом^{-I}$)

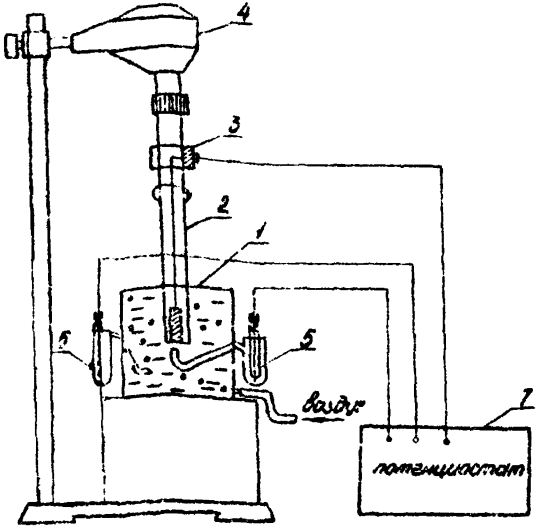

Рис.I. Схема лабораторной установки для определения последействия ингибиторов (вариант I):
I-трехэлектродная электрохимическая ячейка;
2-дисковый вращающийся электрод; 3-контакт;
4-электромотор; 5-электрод сравнения; 6-вспомогательный электрод; 7-потенциостат

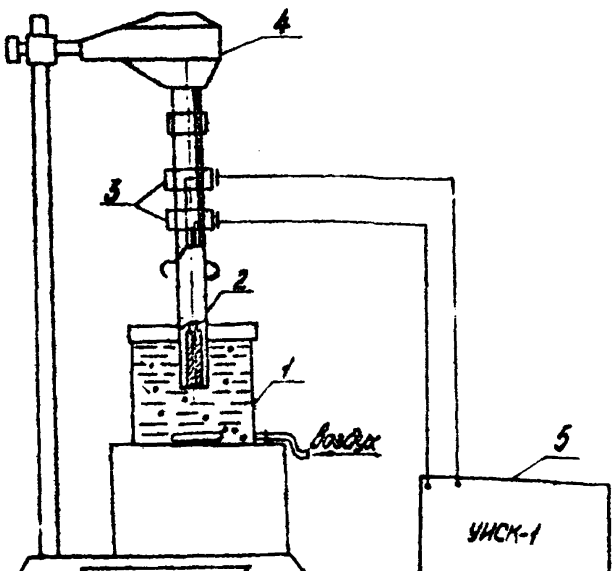

Рис.2. Схема лабораторной установки для определения последействия ингибиторов (вариант 2):
1-электрохимическая ячейка; 2-двухэлектродный вращающийся датчик; 3-контакты; 4-электромотор; 5-универсальный измеритель скорости коррозии

Вариант 2. Для измерений по варианту 2 (на коррозиметре) используется менее сложная ячейка, поскольку необходимость во вспомогательном электроде и электроде сравнения отпадает.

Через нижний отросток ячейки необходимо барботировать воздух для предотвращения изменения концентрации кислорода в растворе.

3.3. Частота вращения датчика устанавливается электромотором с регулируемым числом оборотов, включенным в сеть через стабилизатор, и контролируется с помощью тахометра стробоскопического, типа 2ТСТ 32-456.

Подготовка датчика к работе

3.4. Поверхность датчика зачищается с помощью шлифовальной шкурки при скорости вращения датчика 210 рад/сек (2000 об/мин) для снятия всех продуктов коррозии и выравнивания поверхности до получения шероховатости R_A = 0,40 (∇ 8). Затем рабочая поверхность датчика обезжиривается спиртом.

Расчет скорости коррозии по методу поляризационного сопротивления

3.5. Скорость коррозии, измеряемая методом поляризационного сопротивления, рассчитывается по формуле:

$$\rho_{кор} = \frac{K}{S} \cdot \left(\frac{dJ}{dE}\right)_{\eta - 0}, \qquad (I)$$

где K - коэффициент пропорциональности, зависящий от особенностей кинетики электродных процессов;

Для низкоуглеродистых сталей при размерности скорости коррозии мм/год, К = 665 мм/год · ом · см^2.

J - измеряемый ток, А;

E - напряжение, В;

S - площадь электрода, см^2.

Однако в зависимости от условий коррозии и защиты величина К может сильно отклоняться от указанного значения. Поэтому для получения истинных значений скорости коррозии указанным методом значение К необходимо определять экспериментально в каждом частном случае (например, гравиметрией).

В тех случаях, когда требуется получение сравнительных данных о скорости коррозии во времени (степень торможения коррозии ингибитором, изменение скорости коррозии во времени) для получения необходимой информации достаточно измеряемых значений электрической проводимости G

$$G=\left(\frac{dJ}{dE}\right)_{\eta\to 0},\ A\cdot B^{-1}=Ом^{-1}$$

3.6. Измерения по варианту I.

После погружения вращающегося дискового электрода в испытуемый раствор на потенциостате выставляют значение потенциала коррозии, включают ячейку и устанавливают развертку потенциала $0{,}5$ мв $\cdot$ с$^{-1}$, записывают с помощью потенциометра i, E - кривую в течение 6-20 сек и отключают ячейку. По наклону начального линейного участка рассчитывают электрическую проводимость.

3.7. Измерения по варианту 2.

Прибором УИСК-I разработки Киевского института ВНИИКнефтехим измеряется ток в потенциостатическом режиме. В приборе предусмотрена компенсация тока, возникающего вследствие неидентичности электродов, источником стабилизирующего напряжения. На электроды задается постоянное поляризующее напряжение IO мв и измеряется сила тока.

При условии, что площади обоих электродов равны $S_1=S_2=S$

$$Q_{инф}=\frac{J}{\left(\frac{E}{2}-JR_s\right)\cdot S}\ , \qquad (2)$$

где J - сила тока, А;

R_s - сопротивление раствора между электродами; ом.

Растворы электролитов по п. 2.2. имеют сравнительно низкое электросопротивление, расстояние между электродами мало, поэтому

$$JR_s \ll E \quad . \tag{3}$$

Тогда с учетом (3)

$$\rho_{кор} = \frac{2K}{S} \cdot G \quad . \tag{4}$$

Определение последействия ингибиторов коррозии

3.8. Формирование защитной пленки на поверхности датчика после его зачистки и обезжиривания производят в динамике при вращении датчика с частотой 52,3 рад/сек (500 об/мин) из 10%-ного раствора ингибитора в нефти в течение 15 мин.

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

3.10. Избыток ингибитора с рабочей поверхности датчика удаляется в исследуемой коррозионной среде в течение 60 сек при вращении датчика с частотой 105 рад/сек (1000 об/мин).

3.11. Подготовленный датчик с защитной пленкой ингибитора переносится в ячейку с коррозионной средой (3% хлористый натрий или модель пластовой воды), через которую барботирует воздух с постоянной скоростью. Частота вращения датчика 105 рад/сек (1000 об/мин).

3.12. Через каждые 10-20 минут производят замеры $\left(\frac{dI}{dE}\right)_{\eta=0}$ (вариант 1) или $\frac{J}{E}$ (вариант 2) до установления постоянных значений.

3.13. Данные замеров записывают в таблицу (приложение 1). При необходимости рассчитывают ρ по формулам (1) или (4).

Методика графического расчета и оценка последействия ингибиторов

3.I4. По табличным данным строят графики зависимостей в координатах $G;\tau$ или $\rho;\tau$ и $\frac{\Delta G}{\Delta \tau};\tau$ (рис. 3.4). На рисунке 3 представлена зависимость, характеризующая изменение скорости коррозии во времени. Резкое увеличение скорости коррозии до установления высокого стационарного значения связано с нарушением защитной пленки и указывает на ее удаление.

В прямом понимании термин "последействие" характеризует продолжительность защитного действия, в течение которого пленка ингибитора защищает поверхность металла от коррозии в среде, в которой ингибитор отсутствует, до полной утраты тормозящего действия ингибитора. На практике установление постоянного значения G или ρ сильно растянуто во времени и не имеет четкой границы, и определять время последействия по зависимости $G;\tau(\rho;\tau)$ бывает затруднительно. Поэтому мы прибегаем к методу графического определения времени последействия по первой производной G по τ.

3.I5. Кривая в координатах $\frac{\Delta G}{\Delta \tau};\tau$ (рис. 4) имеет максимум (в виде пика или четко ограниченной площадки), соответствующий нарушению целостности защитной пленки. Время, соответствующее максимуму (середине площадки на максимуме) кривой, легко определяется графически и условно принимается за "время последействия ингибитора".

3.I6. В том случае, если время последействия ингибитора превышает 3-4 часа, следует увеличить частоту вращения датчика до 2I0-3I5 рад/сек (2000-3000 об/мин). Время последействия ингибиторов τ_m (мин), определенное при частоте вращения датчика (рад/сек), пересчитывается по эмпирической формуле на время, соответствующее линейной скорости I м/сек ($\tau_{пр.}$, мин).

$$\tau_{пр} = \tau_m + 13{,}24\left(\sqrt{9{,}55m - 21{,}21}\right) \qquad (5)$$

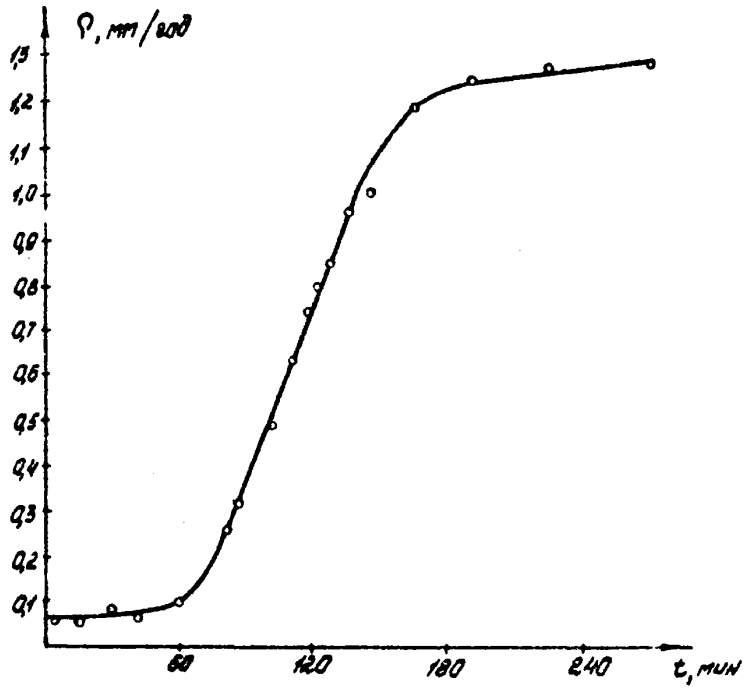

Рис. 3. Изменение скорости коррозии стали при разрушении пленки ингибитора во времени
ингибитор - ТАЛ-3,
m = 262 рад/сек (2500 об/мин).

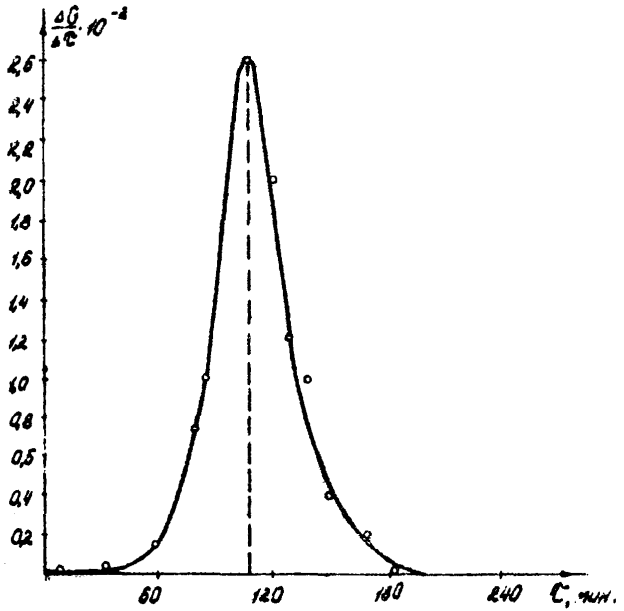

Рис. 4. Определение времени последействия графическим методом
ингибитор - ТАД-3,
m = 262 рад/сек (2500 об/мин)

Если n измеряется в об/мин, формула (5) принимает вид

$$C_{r.g} = C_m - 13{,}24\left(\sqrt{n} - 21{,}21\right). \qquad (6)$$

Установленная зависимость позволяет сократить продолжительность лабораторных опытов по оценке последействия. Увеличение n с 52 до 315 рад/сек (500 до 3000 об/мин) сокращает время последействия в I0 раз.

3.I7. Эквивалентное число оборотов дискового электрода, соответствующее скорости потока в трубе I м/сек определено по методу моделирования, предложенному В.М.Новаковским, и соответствует 52,3 рад/сек (500 об/мин).

Определение последействия ингибиторов на поверхности металла, покрытой продуктами коррозии

3.Iо. Формирование продуктов коррозии на поверхности электродов датчика, подготовленного по п. 3.4., проводится в испытуемой коррозионной среде до установления постоянных значений электрической проводимости (примерно в течение I часа) при частоте вращения датчика I05 рад/сек (I000 об/мин).

3.I9. Формирование пленки ингибитора на продуктах коррозии, покрывающих электроды датчика, и дальнейшее определение последействия ведут по п. 3.8.

gost.e-ecolog.ru