

КОРРОЗИЯ: материалы, защита

8

2012

Издается с июля 2003 г.

Рекомендован ВАК для публикации результатов диссертаций на соискание степеней кандидата и доктора наук по специальности «Технология электрохимических процессов и защита от коррозии».

Автор(ы) статьи переводит(ют) исключительно право издательству ООО «Наука и технология» на ее публикацию в любой форме в данном журнале и его зарубежных аналогах. Гонорары выплачиваются только за статьи, заказанные редакцией, и только за русскоязычные издания.

С 2007 г. журнал переводится на английский язык и выпускается издательством «PicoLider Publishing, Ltd» как приложение к журналу «Protection of Metals», распространение которого осуществляет издательство «Springer».

Главный редактор
академик РАН А.Ю. ЦИВАДЗЕ
Заместитель главного редактора
проф., д-р хим. наук
Ю.И. КУЗНЕЦОВ

Редакционная коллегия
АНДРЕЕВ Н.Н.
БАНЫХ О.А.
БУРЛОВ В.В.
ВАГРАМЯН Т.А.
ГОЛОВИН В.А.
ГОРЫНИН И.В.
ЗОЛОТОВ Ю.А.
КАБЛОВ Е.Н.
ЛАХОТКИН Ю.В.
ЛЕОНТЬЕВ Л.И.
МАРШАКОВ А.И.
МОИСЕЕВА Л.С.
ОЛЕЙНИК С.В.
ПЕТРОВ Н.А.
ПРИТУДА В.В.
РЫБИН В.В.
СЕРГЕНКО В.И.
СТЕПАНОВА В.Ф.
ЧУЖКО Р.К.
ШЕРБАКОВ А.И.

Ответственный секретарь
канд. хим. наук
А.А. ЧИРКУНОВ

При копировании цитировании журналы в любой форме
ссылка на журнал обязательна.

За достоверность информации в рекламных объявлениях
авторы несут ответственность.

Адрес издательства: 197076, Москва,
Стромынский пер., 4
e-mail: info@nnt.ru
http://www.nnt.ru

Тел./факс: (495) 164-47-74, (495) 269-20-46
Телефон редакции: (495) 268-38-23
e-mail: info@nnt.ru

© ООО «Наука и технология», 2012

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩИЕ ВОПРОСЫ КОРРОЗИИ

Экзлик В.В., Тихомирова К.С., Бережная А.Г., Чернышова А.В.,
Володина Н.А., Метельникова А.В. Аллодное повреждение свинца
в водно-алюминированных средах 1

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

Савоско И.С., Ануфриев Н.Г., Андреев Н.Н. Лабораторная
оценка эффективности ингибиторов коррозии
нефтепромысловых трубопроводов Западно-Сибирского
региона. Ч. 3. «Пузырьковый» тест 4
Углова Е.С., Шинкина И.Ю. Анализ эффективности
ингибиторов коррозии после хранения партий в течение
нескольких лет 12

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

Чиркунов А.А., Горбачев А.С., Кузнецов Ю.И.,
Андреев Н.П. Адсорбция диоксида фосфора и ингибирование
им растворения низкоуглеродистой стали в нейтральном
растворе 18
Андреев Н.Н., Гончарова О.А. Защита металлов летучими
ингибиторами коррозии: обзор патентной литературы
(продолжение) 23
Алексеев Я.Г., Кузнецов Ю.И., Торина М.В.,
Луцкий А.Ю. Влияние катионов металлов на защитное
действие азотсодержащих ингибиторов кислотной коррозии 31

ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Лихов Б.Ф., Солдатов Л.Н., Ващенко С.В.,
Бардышев И.И. Применение тонких гальванических покрытий
для создания барьера, препятствующего десорбции водорода
из палладия 37

ПОЛИМЕРНЫЕ И ЛАКОКРАСОЧНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Константинова Е.П., Николаев П.В.,
Ушачева Е.Г. Ортофосфаты — основа эффективных
антикоррозионных вспучивающихся систем полимерных
покрытий 41

ИНФОРМАЦИЯ

75 лет Владиславу Ильяичу Вигдорскому 47
10-я Международная специализированная выставка
«АНТИКОР и ГАЛЬВАНOSЕРВИС» 48

УДК 620.19

Анализ эффективности ингибиторов коррозии после хранения партий в течение нескольких лет

Е.С. Углова, канд. техн. наук, И.Ю. Шипкина

МПП ООО «Эко-Кемикал», Москва

e-mail: uglova.es@gmail.com, irina_sh@eco-chemical.ru

Статья поступила в редакцию 17.04.2012

По результатам физико-химического анализа водной фазы водно-нефтяной эмульсии, определены скорости коррозии стандартных образцов и образцов трубной стали установленной степени коррозионной активности среды и солесодержания и отнесены к классу. Исследованы зависимости эффективности ингибиторов коррозии от времени хранения их партий.

Ключевые слова: коррозия, агрессивность среды, ингибиторы коррозии, солесодержание.

Введение

Статья посвящена рассмотрению коррозионных проблем трубопроводной системы месторождений Архангельской области, транспортирующей водно-нефтяную эмульсию на установку подготовки нефти (УПН). Цель — выбор наиболее эффективного ингибитора коррозии из имеющихся на промысле для защиты нефтепромыслового оборудования по прошествии двух лет после их поставки. Для достижения данной цели были проведены следующие работы:

- определение коррозионной агрессивности среды путем установления ее компонентного химического состава и физических параметров;
- определение скорости коррозии образцов стали из материала трубопровода (сталь 13ХФА) и стандартных образцов стали 20 в реальной среде, взятой непосредственно из системы.

Методика эксперимента

Объекты исследования:

1) водно-нефтяная эмульсия, поступающая на УПН, — жидкость с незначительным количеством механических примесей, обводненность — 45%;

2) металлические образцы из материала трубопровода — сталь 13ХФА, стандартные металлические образцы — сталь 20, химического состава (табл. 1);

3) образец ингибитора коррозии ИК № 1 — представляет собой комбинацию аммонийной соли тиогликолевой кислоты в углеводородном растворителе. Тип: органический. Класс опасности 3. Предназначен для защиты трубопроводов в системах нефтесбора и системах поддержания пластового давления (ППД);

4) образец ингибитора коррозии ИК № 2 — представляет собой комбинацию производных имидазолина в углеводородном растворителе. Тип: органический. Класс опасности 3. Предназначен для защиты трубопроводов в системах нефтесбора и ППД.

Физико-химический качественный и количественный состав минерализованной воды определен с использованием различных методов анализа (гравиметрия, титрование, потенциометрия, фотометрия, каллилярный электрофорез). По стандартным методикам определены показатели: pH, плотность, минерализация, содержание коррозионно-агрессивных газов CO_2 , O_2 , H_2S , анионно-катионный состав.

Коррозионную агрессивность сред оценивали гравиметрическим методом — по потере массы образцов [1]. Испытания проводили в термостабилизированных стеклянных ячейках в динамическом режиме со скоростью движения среды 0,3 м/с. Продолжительность испытаний составляла 6 ч при 35 °С и 3 ч при 80 °С. Указанная продолжительность экспериментов выбрана в связи с тем, что ранее установлено, что стабилизация скорости коррозии углеродистой стали происходит через 5...6 ч при 20 °С и через 3 ч при 80 °С [2].

Во время эксперимента среды насыщали углекислым газом путем барботирования при фиксированном (манометрический контроль) давлении газа $1 \cdot 10^5$ Па.

1. Химический состав образцов сталей

Марка стали	Содержание, % (мас.)							
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	P	S
20	0,17...0,24	0,17...0,37	0,35...0,65	≤0,25	≤0,04	≤0,04	≤0,25	≤0,25
13ХФА	1,25...1,4	0,1...0,4	0,15...0,45	0,4...0,7	≤0,35	0,3	0,03	0,03

В качестве образцов использовали плоские прямоугольные пластинки с размерами $7,5 \times 1,0 \times 0,2$ см, изготовленные из сталей 20 и 13ХФА. Для подвески образцов в них просверлено отверстие диаметром 6 мм. Образцы около отверстия маркированы шрифтовым клеймом.

Перед проведением испытаний поверхность образцов шлифовали до шероховатости R_a не более 1,6 мкм по ГОСТ 2789–73 («Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики»), протирали фильтровальной бумагой, обезжиривали этиловым спиртом, выдерживали 1 ч в эксикаторе и взвешивали на аналитических весах с погрешностью не более 0,0001 г.

Порядок обработки результатов испытаний.

Скорость коррозии образцов вычисляли по формуле (1):

$$V_k = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t}, \text{ г/(м}^2 \cdot \text{ч)}, \quad (1)$$

где m_1 — масса исходного образца, г; m_2 — масса образца после испытаний, г; S — площадь поверхности образца, м²; t — время испытаний, ч.

Значение скорости коррозии в мм/год рассчитывали по формуле (2):

$$V_{\text{кор}} = 1,13 V_k, \quad (2)$$

где 1,13 — переводной коэффициент.

Эффективность защитного действия ингибитора определяли по уравнению (3):

$$Z = \frac{V_{\text{кор}} - V_{\text{ки}}}{V_{\text{кор}}} \cdot 100, \%, \quad (3)$$

где $V_{\text{кор}}$ — скорость коррозии стали в неингибированной среде, г/(м²·ч); $V_{\text{ки}}$ — скорость коррозии стали в ингибированной среде, г/(м²·ч).

Коэффициент торможения скорости коррозии (ингибирования) определяли по уравнению (4):

$$\gamma = \frac{V_{\text{ки}}}{V_{\text{кор}}}, \quad (4)$$

Если $\gamma > 1$, химический реагент является ингибитором коррозии, если $\gamma < 1$ — стимулятором коррозии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Агрессивность среды по отношению к сталям обусловлена в первую очередь обводненностью продукции скважин. В связи с этим для уточнения компонентного состава попутно-добываемой воды, ее опасности в отношении процессов коррозии и солеотложения проведен отбор проб и определено содержание основных ионов, агрессивных газов в водах с объекта в 2009 и 2011 гг. Результаты определения ионного состава вод представлены в табл. 2.

Попутно-добываемая минерализованная вода из трубопровода в соответствии с определенным ионным составом относится к хлоридно-кальциевому типу (по классификации Сулина). Агрессивность данных сред в коррозионном отношении определяется такими параметрами, как присутствие растворенных диоксида углерода, кислорода и значительное содержание сероводорода. Повышенное содержание в воде хлорид- и сульфат-ионов указывает на опасность стимулирования локальных коррозионных повреждений на поверхности оборудования. Тип коррозии, исходя из данных по химическому составу, смешанный с преобладанием сероводородной. Существенных изменений по физико-химическим параметрам в среде, перекачиваемой по трубопроводу, за несколько лет не произошло.

Для определения склонности среды к отложению солей проведены расчеты индекса насыщения У. Ланжелье SI и индекса стабильности Ризнера Ist по формулам (5) и (6) [3, 4]:

$$SI = pH - pH_s; \quad (5)$$

$$Ist = 2 \cdot pH_s - pH, \quad (6)$$

где pH — фактический (замеренный) показатель минерализованной воды; pH_s — величина равновесного насыщения воды карбонатом кальция.

$$pH_s = pK_2 - pPP_{\text{CaCO}_3} + p\alpha_{\text{Ca}^{2+}} + p\alpha_{\text{HCO}_3^-}, \quad (7)$$

где K_2 — константа диссоциации угольной кислоты по второй ступени; PP_{CaCO_3} — произведение растворимости CaCO_3 .

Значения K_2 , PP_{CaCO_3} , а также активности ионов должны отвечать температуре раствора. В нашем случае эксплуатационная температура 35 °С.

По рассчитанным значениям индекса насыщения У. Ланжелье $SI > 0$, ($SI = 3,9$ (проба в 2009 г.) и $SI = 2,7$ (2011 г.)) и индекса стабильности Ризнера $Ist < 3,7$ ($Ist = -0,6$ (2009 г.) и $Ist = 1,3$ (2011 г.)) можно сделать вывод, что вода склонна к выделению карбонатного осадка (кальцита) и в значительной степени пересыщена карбонатом кальция. Таким образом, параллельно с угрозой коррозионного воздействия среды на оборудование (возможно протекание как общей коррозии, так и питтинговой) существует и опасность солеотложений.

Для определения степени коррозионной агрессивности сред и оценки эффективности ингибиторов коррозии проведены лабораторные испытания в 2009 г. и по прошествии двух лет. Результаты представлены в табл. 3, 4 и на рис. 1–4.

По результатам исследований установлено, что коррозионная активность системы повы-

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

2. Результаты физико-химического анализа проб воды из системы

Показатель	Значение показателя в пробе		Метод анализа; документ
	2009 г.	2011 г.	
рН	7,30	6,53	Потенциометрический метод; ПНД Ф 14.1.2.3.4.121—97
Минерализация, мг/л	119 400	88 300	Метод выпаривания и прокаливания; ГОСТ 18164—72, ПНД Ф 14.1.2.114—97
Плотность, г/см ³	1,075	1,060	Ареометр, АОН-1; ГОСТ Р 51069—97.
Жесткость, мг-экв/л	546	501	Титриметрический метод; ПНД Ф 14.1.2.98—97, РД 52.24.395—2007
Содержание, мг/л:			
растворимый СО ₂	<1	<1	Метод нейтрализации
растворимый О ₂	<1	<1	Химический метод Винклера
сероводород	98	111	Фотометрический; РД 52.24.450—95
железо	<0,02	0,12	«Флюорат-02»; НПФ «Люмекс»; ПНД Ф 14.1.2.4.29—95
магний	3240	2748	Капиллярный электрофорез; ПНД Ф 14.1.2.4.167—2000
кальций	5600	5511	Капиллярный электрофорез, титриметрический метод; ПНД Ф 14.1.2.4.167—2000, РД 52.24.403—95, ПНД Ф 14.1.2.95—97
марганец	<0,01	<0,01	Фотометрический метод; РД 52.24.467—95, ПНД Ф 14.1.2.4.188—02
медь	<0,01	<0,01	Флуориметрический, вольтамперометрический методы; ПНД Ф 14.1.2.4.28—95, ПНД Ф 14.1.2.4.257—10
кобальт	<0,01	<0,01	Атомно-абсорбционный метод; М 01-29—2006
никель	<0,02	<0,02	Атомно-абсорбционный, фотометрический методы; М 01-29—2006, ПНД Ф 14.1.2.4.202—03, ПНД Ф 14.1.46—96
калий + натрий	43200	24377	Эмиссионный пламенно-фотометрический метод, капиллярный электрофорез; ПНД Ф 14.1.2.4.138—98, ПНД Ф 14.1.2.4.167—2000, РД 52.24.514—2002
гидрокарбонаты	530	500	Потенциометрический, титриметрический методы; РД 52.24.493—2006, ГОСТ Р 52963—2008, ИСО 9963—1:1994
сульфаты	150	566	Турбидиметрический, титриметрический, гравиметрический методы, капиллярный электрофорез; РД 52.24.405—2005, РД 52.24.406—2006, РД 52.24.483—2005, ПНД Ф 14.1.2.4.157—99
хлориды	66 700	54 593	Меркуриметрический метод, капиллярный электрофорез; ПНД Ф 14.1.2.111—97, ПНД Ф 14.1.2.4.157—99, РД 52.24.402—2005

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

3. Оценка эффективности ингибиторов коррозии в средах по отношению к стали 20

Год	Реагент	Температура, °С	Концентрация реагента, мг/л	$V_{кор. без}$, мм/год	$V_{кор. с реагентом}$, мм/год	Z, %	γ		
2009	ИК № 1	35	10	0,26	0,21	20	1,24		
			14		0,18	32	1,44		
			20		0,14	47	1,86		
			40		0,01	96	26,00		
			60		0,10	63	2,60		
			10		0,06	76	4,33		
	ИК № 2	35	14		0,04	84	6,50		
			20		0,03	90	8,67		
			40		0,004	98	65,00		
			60		0	100	—		
			ИК № 1		80	10	0,58	11	1,12
						14	0,79	-21	0,82
20	0,87	-34		0,75					
40	1,06	-63		0,61					
60	1,49	-129		0,44					
10	0,44	33		1,48					
ИК № 2	80	14	0,42	36	1,55				
		20	0,38	41	1,71				
		40	0,34	48	1,91				
		60	0,22	65	2,95				
		2011	ИК № 1	35	10	0,30	0,25	18	1,20
					14		0,26	16	1,15
20	0,26				13		1,15		
40	0,27				10		1,11		
60	0,28				8		1,07		
10	0,08				72		3,75		
ИК № 2	35		14	0,05	84		6,00		
			20	0,02	93		15,00		
			40	0,009	97		33,33		
			60	0	100		—		
			ИК № 1	80	10		0,66	9	1,09
					14		0,88	-22	0,82
20	0,98	-36			0,73				
40	1,23	-70			0,59				
60	1,66	-130			0,43				
10	0,50	30			1,44				
ИК № 2	80	14	0,48	33	1,50				
		20	0,44	39	1,64				
		40	0,40	45	1,80				
		60	0,25	65	2,88				

шенная, стали пониженно-стойкие — баллы 6 и 7 (ГОСТ 13819) и требуют обязательной защиты [1, 5]. Наилучшие ингибирующие свойства (более 90%) проявил ИК № 2 (как в 2009 г., так и в 2011 г.), уже при концентрации 14 мг/л, сохраняя при этом защитные функции при по-

вышении температуры до 80 °С. Его поведение по прошествии двух лет не изменилось и осталось стабильным в отличие от ИК № 1, значительно потерявшего эффективность — почти на 40% уже при 35 °С и активно стимулирующего коррозионный процесс при 80 °С как на образцах стали

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

4. Оценка эффективности ингибиторов коррозии в средах по отношению к стали 13ХФА

Год	Реагент	Температура, °С	Концентрация реагента, мг/л	$V_{кор. без инг.}$, мм/год	$V_{кор. с ингибитором}$, мм/год	Z, %	γ
2009	ИК № 1	35	10	0,26	0,20	22	1,30
			14	0,26	0,17	35	1,53
			20	0,26	0,12	52	2,17
			40	0,26	0	100	—
			60	0,26	0,08	70	3,25
	ИК № 2	35	10	0,26	0,04	84	6,50
			14	0,26	0,02	93	13,00
			20	0,26	0,002	99	130,0
			40	0,26	0	100	—
			60	0,26	0	100	—
2011	ИК № 1	80	10	0,65	0,37	12	1,14
			14	0,65	0,77	-19	0,84
			20	0,65	0,85	-30	0,76
			40	0,65	1,02	-57	0,64
			60	0,65	1,37	-110	0,47
	ИК № 2	80	10	0,65	0,41	37	1,59
			14	0,65	0,39	40	1,67
			20	0,65	0,36	45	1,81
			40	0,65	0,31	53	2,10
			60	0,65	0,19	71	3,42
2011	ИК № 1	35	10	0,30	0,24	20	1,25
			14	0,30	0,16	48	1,88
			20	0,30	0,26	14	1,15
			40	0,30	0,27	11	1,11
			60	0,30	0,28	9	1,07
	ИК № 2	35	10	0,30	0,06	80	5,00
			14	0,30	0,02	93	15,00
			20	0,30	0	100	—
			40	0,30	0	100	—
			60	0,30	0	100	—
2011	ИК № 1	80	10	0,72	0,64	10	1,13
			14	0,72	0,86	-20	0,84
			20	0,72	0,95	-32	0,76
			40	0,72	1,18	-63	0,61
			60	0,72	1,56	-116	0,46
	ИК № 2	80	10	0,72	0,48	33	1,50
			14	0,72	0,45	37	1,60
			20	0,72	0,41	43	1,76
			40	0,72	0,36	50	2,00
			60	0,72	0,20	72	3,60

20, так и на образцах более коррозионно-устойчивой стали 13ХФА.

Такое поведение ИК № 1, скорее всего, связано с особенностями компонентного состава реагента, относящегося к амидо-имидазолиновым ингибиторам коррозии, у которых наблюдается ухудшение адсорбционных характеристик и снижение способности донировать электроны в процессе их длительного хранения («старения») [6]. Более того, в 2011 г. произошло небольшое снижение водородного показателя среды — до 6,5, что повышает опасность возникновения локальных коррозионных поражений металла при применении данного типа ингибитора, работающего при повышенном pH на торможение преимущественно анодной реакции и сохраняющего эту особенность во времени. Таким образом, реагент ИК № 1 относится к «опасным» ингибиторам коррозии и не может быть рекомендован к дальнейшему применению на данном объекте.

Заключение

Агрессивность среды, перекачиваемой по трубопроводной системе месторождений Архангельской области, транспортирующей водно-нефтяную эмульсию на УПН, обусловлена ее высокой обводненностью, насыщенностью водной фазы активными газами — сероводородом, каталитическим количеством диоксида углерода и кислорода, хлорид-, сульфат- и гидрокарбонат-ионами. Степень коррозионной активности

ОТРАСЛЕВЫЕ ПРОБЛЕМЫ КОРРОЗИИ

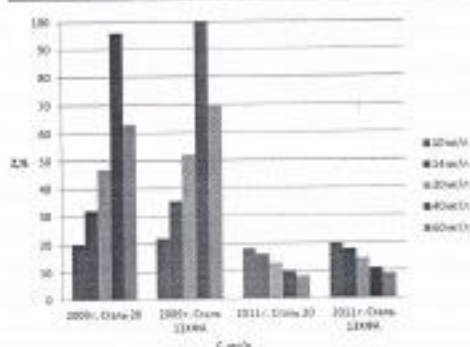


Рис. 1. Защитный эффект ИК № 1 при 35 °С

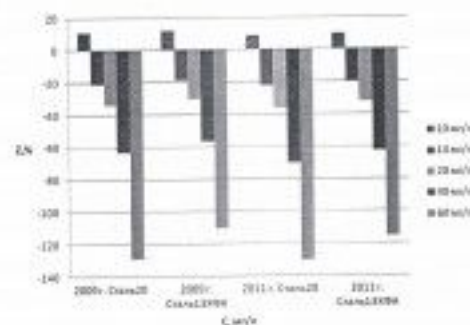


Рис. 2. Защитный эффект ИК № 1 при 80 °С

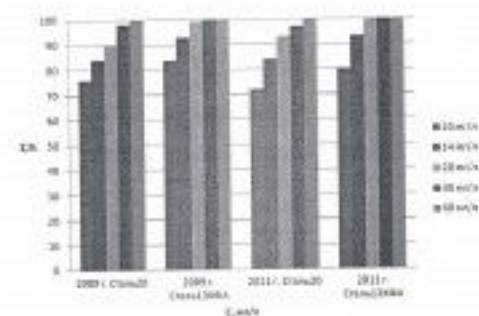


Рис. 3. Защитный эффект ИК № 2 при 35 °С

среды — повышенная. По расчетным данным установлена вероятность протекания параллельного процесса солеотложения кальция.

При обнаруженных скоростях коррозии стали 20 и 13ХФА пониженно-стойкие, тре-

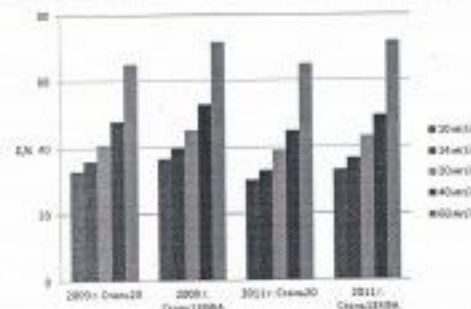


Рис. 4. Защитный эффект ИК № 2 при 80 °С

буется коррозионная защита. В 2009 г. был выбран вариант — ингибирование реагентами ИК № 1 и ИК № 2, как один из наиболее экономичных и технологичных. По прошествии двух лет с момента поставки последней партии при проведении лабораторных испытаний установлено, что ИК № 1 потерял свои защитные свойства практически на 40%, а при повышении температуры сохранил способность активно стимулировать коррозионные процессы, что, вероятно, связано с различием компонентного состава применяемых реагентов. В связи с этим к дальнейшему использованию реагент не может быть рекомендован в отличие от ингибитора ИК № 2, сохранившего свои защитные функции без значительного снижения показателей.

В целом трубопроводная система нуждается в комплексной защите как от коррозии, так и от солеотложений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ 9.502–81. Ингибиторы коррозии металлов для водных систем. Методы коррозионных испытаний. Введ. 01.01.1984.
2. Маврина Л.С. Разработка научных принципов защиты металлов от ускоренной коррозии ингибиторными комплексами: Дисс. ... д-ра техн. наук. М., 1996. 393 с.
3. Маркин А.Н., Назаров Р.Э. CO₂-коррозия нефтепромыслового оборудования: монография. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2003. 188 с.
4. Казанова В.Е., Мищенко В.Т. Солеобразование при добыче нефти. М.: Орбита-М, 2004. 432 с.
5. Сапожкин Л.С., Ефремов А.П., Соболева И.А. и др. Защита нефтепромыслового оборудования от коррозии. М.: Нефть, 1985. 206 с.
6. Палицын Г.Ф. Особенности поведения промышленных аммоно-амидазолиновых ингибиторов коррозии в водородоносных средах: Дисс. ... канд. техн. наук. СПб., 2004. 155 с.